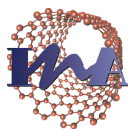




**Universidad**  
Zaragoza



Instituto Universitario de Investigación  
en Nanociencia de Aragón  
**Universidad Zaragoza**



Trabajo Fin de Grado en Química

Ingeniería molecular al servicio de  
la construcción de dispositivos  
electrónicos totalmente orgánicos

**Irene González Martínez**

Directora: Pilar Cea Mingueza

Zaragoza, curso 2015-2016

## ÍNDICE

1.	Introducción y antecedentes .....	1
2.	Objetivos .....	3
3.	Desarrollo experimental.....	3
3.1.	Reactivos y disolventes .....	3
3.2.	Sustratos.....	4
3.3.	Electrodos.....	4
3.4.	Sondas redox .....	4
3.5.	Instrumentación .....	4
3.6.	Síntesis <i>in situ</i> de la sal de diazonio .....	5
3.7.	Proceso de electrografting .....	5
4.	Resultados y discusión .....	6
4.1.	Caracterización electroquímica.....	6
4.2.	Caracterización por microscopía de fuerza atómica (AFM) .....	14
5.	Conclusiones y perspectivas futuras .....	18
6-	Bibliografía .....	19

## RESUMEN

Las limitaciones tecnológicas, económicas y medioambientales de la actual tecnología del silicio han llevado a desarrollar nuevas líneas de investigación para hacer frente a la problemática existente. En este marco se desarrolla la Electrónica Molecular dentro de la cual hay un interés creciente por investigar las posibilidades que ofrecerían los dispositivos electrónicos totalmente orgánicos. A lo largo del TFG se han optimizado las condiciones para obtener sales de diazonio a partir de aminas de interés y mediante el proceso de *electrografting* se han depositado sobre electrodos de carbono, creando enlaces covalentes C-C entre la molécula y un electrodo orgánico, formando películas de espesor controlado. Para controlar el espesor, se ha demostrado la utilidad de un inhibidor de radicales (DPPH) que favorece la interacción electrodo-molécula dificultando la formación de multicapas. Los sustratos modificados se han caracterizado electroquímicamente utilizando dos sondas redox que nos han proporcionado información sobre el grado de bloqueo del electrodo y mediante microscopía de fuerza atómica (AFM) lo que ha permitido conocer detalles sobre la morfología, es decir, rugosidad y espesor.

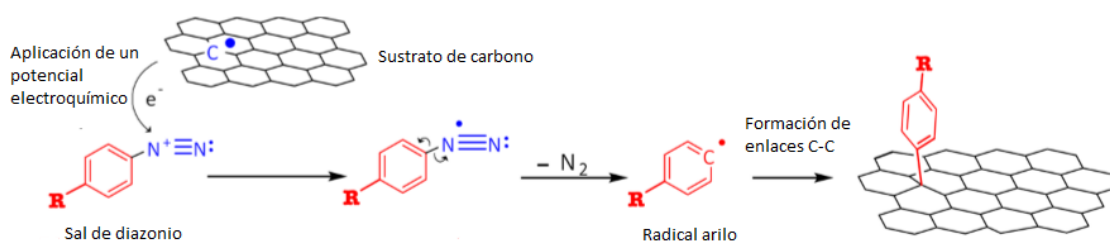
The technological, economic and environmental limitations of silicon technology have led to the development of new research areas in an attempt to address these problems. Within this framework Molecular Electronics is a promising research line, with a growing interest to investigate the fabrication of all-carbon based electronic devices. Throughout this bachelor thesis (TFG) the conditions to form diazonium salts from amines of interest in the field of Molecular Electronics have been optimized and deposited on carbon electrodes through an electrografting process, forming C-C covalent bonds between the molecule and the electrode, forming layers of controlled thickness. In order to control the thickness, a radical scavenger (DPPH) has been proven useful as it favors the electrode-molecule interaction hindering the formation of multilayers. The modified substrates have been electrochemically characterized by using two redox probes that have provided information about the electrode degree of blockage and by means of Atomic Force Microscopy (AFM), which has provided details about the morphology of the films, i.e., roughness and thickness.

## 1. Introducción y antecedentes

La Electrónica Molecular investiga el comportamiento de moléculas que puedan utilizarse para la fabricación de componentes electrónicos (transistores, rectificadores, cables, diodos...)<sup>[1]</sup>. Comenzó a desarrollarse en la década de los setenta siendo en 1974 cuando Arieh Aviram y Mark Ratner<sup>[2]</sup> sugirieron que una única molécula podía funcionar como rectificador. Debido a ello, buscaron ir más allá de una descripción cualitativa de transporte de electrones a través de una molécula e instaron a la comunidad científica a desarrollar modelos teóricos que explicaran dicho comportamiento y los efectos cuánticos asociados. Actualmente este campo de investigación atrae a multitud de investigadores de distintas ramas y está empezando a extenderse en direcciones diferentes que reflejan su ámbito interdisciplinar.<sup>[3]</sup>

La demanda actual de dispositivos electrónicos cada vez más pequeños, eficaces y potentes junto con las limitaciones tecnológicas y económicas que existen en el ámbito de la tecnología del silicio, ha obligado a la comunidad científica a desarrollar nuevas líneas de investigación que puedan enfrentarse a la problemática existente.<sup>[4]</sup> De esta manera, la Electrónica Molecular proporciona un medio potencial para extender la ley de Moore más allá de los límites previstos en circuitos integrados de silicio a pequeña escala.<sup>[5]</sup> Sin embargo, a día de hoy, todavía quedan varios retos científicos y tecnológicos antes de que la Electrónica Molecular pueda implantarse en el mercado.

Dentro del marco de la Electrónica Molecular, existen en la bibliografía numerosas estrategias para fabricar, diseñar y caracterizar estos dispositivos electrónicos.<sup>[6]</sup> El depósito de las moléculas orgánicas sobre los electrodos para formar películas delgadas se puede hacer mediante distintas técnicas: Langmuir-Blodgett, autoensamblaje y electroquímicamente. Este trabajo se centra en la última técnica. Los métodos electroquímicos han permitido un depósito directo de la monocapa orgánica sobre el electrodo inferior; el ejemplo más conocido y en el que se centra este trabajo es la electrorreducción de sales de diazonio,<sup>[7]</sup> que se basa en sintetizar *in situ* sales de diazonio a partir de la amina de interés y mediante un posterior proceso de *electrografting* se consigue crear enlaces covalentes entre el electrodo y las moléculas. En la **Figura 1** se muestra un esquema del proceso de *electrografting*.



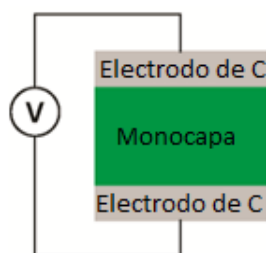
**Figura 1.** Esquema explicativo del proceso de *electrografting* a partir de una sal de diazonio.  
Adaptado de la referencia[8].

La mayoría de los trabajos realizados en el campo de la Electrónica Molecular se han basado en la utilización de electrodos metálicos (principalmente oro) en los que las moléculas orgánicas de interés, con los grupos funcionales terminales adecuados, se quimisorben.

Sin embargo, hoy en día ha surgido un gran interés en investigar las posibilidades que ofrecerían los sustratos de carbono, ya que, además de ser más económicos que los metálicos, presentan una amplia ventana de potencial, actividad electrocatalítica para una gran variedad de reacciones redox<sup>[9]</sup> y pueden ser transparentes y flexibles lo que les proporciona potenciales aplicaciones en optoelectrónica.

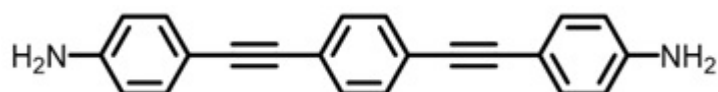
El proceso de *electrografting* conduce habitualmente al crecimiento de la capa orgánica de forma desordenada y en multicapas, siendo esto incompatible con las nanoestructuras bien definidas necesarias para las aplicaciones en Electrónica Molecular. Ante este problema se han planteado distintos métodos para controlar el crecimiento de las películas, como el uso de un grupo voluminoso que impida la reacción en las posiciones 3 y 5 (posiciones altamente reactivas) o utilizar un inhibidor de radicales que favorezca la interacción electrodo-molécula<sup>[10],[11]</sup> y dificulte la aparición de multicapas.

El objetivo final del proyecto en el que se enmarca este TFG es depositar un electrodo superior también basado en carbono para cerrar el circuito (**Figura 2**) y de este modo obtener dispositivos eléctricos totalmente orgánicos. Este último paso supone un reto ya que el depósito del electrodo superior tiene que garantizar el mantenimiento de la integridad de la monocapa formada y en última instancia supone la prueba final de que la monocapa es homogénea y no presenta defectos ya que en caso contrario los dos electrodos están en contacto y el dispositivo se cortocircuita.



**Figura 2.** Esquema de dispositivo electrónico totalmente orgánico. Adaptado de[6]

Con este fin es importante situar en la posición 4 del anillo aromático terminal, un buen grupo de anclaje para el electrodo superior que permita el paso de corriente. En este contexto, se justifica la elección de la molécula escogida para este trabajo, 4,4'-(1,4-dietinilfenil) dianilina (**Figura 3**), que además de permitir la síntesis de la sal de diazonio para el proceso de *electrografting* tiene grandes posibilidades para el posterior depósito del electrodo superior ya que, al ser otra amina se podría formar otra sal de diazonio y plantear el depósito del electrodo superior por *electrografting*.



**Figura 3.** 4,4'-(1,4-dietinilfenil) dianilina, NOPEN.

## 2. Objetivos

Este trabajo tiene unos objetivos intrínsecamente académicos ya que no podemos olvidarnos de que representa una asignatura más del plan de estudios del Grado de Química. El Trabajo Fin de Grado (TFG) nos permite poner en práctica los conocimientos y metodologías adquiridas a lo largo del Grado y permite adquirir competencias imprescindibles para un químico, como ser capaz de tener espíritu crítico ante los resultados obtenidos, plantear hipótesis y aportar nuevas ideas así como integrarse en el ambiente de un grupo de investigación y obtener un mayor grado de autonomía. Finalmente el aprendizaje de estas competencias debe quedar demostrado al escribir la memoria del trabajo y durante la defensa del mismo ante el tribunal, siendo capaces de comunicar los conocimientos científicos adquiridos durante el proceso.

En cuanto a los objetivos científicos de este TFG, consisten en la formación y caracterización de monocapas de naturaleza orgánica sobre un sustrato conductor basado en carbono con posibles aplicaciones en Electrónica Molecular. Para ello, utilizamos el proceso de *electrografting* con el que logramos depositar, sobre los sustratos elegidos y con la correspondiente formación de enlaces C-C entre el sustrato y la molécula, las sales de diazonio formadas a partir de las aminas correspondientes. Además, otro de los objetivos de este trabajo es demostrar que la utilización de un inhibidor de radicales, 2,2-difenil-1-picrilhidracilo (DPPH), es clave a la hora de controlar el espesor de la película formada. Finalmente se ha procedido a la caracterización de los distintos sustratos modificados mediante técnicas electroquímicas y microscopía de fuerza atómica.

## 3. Desarrollo experimental

En esta sección se detalla la metodología seguida en el laboratorio así como los reactivos y los equipos utilizados en el desarrollo de este TFG.

### 3.1. Reactivos y disolventes

La tabla 1 recoge los reactivos y disolventes utilizados y en ella se incluye también el número CAS, el proveedor y la pureza de los compuestos empleados.

Tabla 1. Reactivos y disolventes

Reactivos	CAS	Proveedor	Pureza
4-Nitroanilina	100-01-6	Sigma-Aldrich	≥ 99%
NOPEN		(*)	
Tetrafluoroborato de tetraetilamino	429-06-1	Sigma-Aldrich	≥ 99,0%
2,2-Difenil-1-picrilhidracilo	1898-66-4	Sigma-Aldrich	≥ 90%
Nitrito de terbutilo	540-80-7	Sigma-Aldrich	90%
Acetonitriloanhidro (0,001% H <sub>2</sub> O)	75-05-8	Sigma-Aldrich	99,9%
Ácido sulfúrico	7664-93-9	Fischer-chemical	95%
Ácido nítrico	7697-37-2	NORMAPUR	65%
Agua Milli-Q	7732-18-5	Destilador de la Facultad	Resistividad: 18,2 MΩ·cm

(\*) Sintetizada especialmente para este trabajo en el laboratorio del Prof. Paul J. Low de la Universidad de Western Australia.

### 3.2. Sustratos

- Sustrato de grafito (*glassy carbón*, GC) de la casa comercial BASi, referencia MF-2012.
- Sustrato de grafito pirolítico altamente ordenado (*HighlyOrderedPyrolyticGraphite*, HOPG) de la casa SPI Supplies.

### 3.3. Electroodos

- Electrodo de referencia de Ag/AgCl, 3M KCl. Metrohm 6.0733.100.
- Electrodo de referencia no acuoso de Ag/AgNO<sub>3</sub>, en ACN con tetrafluoroborato de tetraetilamonio TEATFB. BASi MF-2062.
- Electrodo auxiliar de platino. Metrohm 6.0351.100.

### 3.4. Sondas redox

- Hexacianoferrato (III) de potasio. Scharlau. CAS: 13746-66-2. Pureza: ≥99%
- 3,4-Dihidroxifeniletilamina (dopamina). Sigma-Aldrich. CAS: 62-31-7. Pureza: 99,9%

### 3.5. Instrumentación

-Potenciostato/Galvanostato AUTOLAB PGSTAT302N, perteneciente al grupo PLATON. Se encuentra ubicado en el Departamento de Química Física de la Facultad de Ciencias. Para la utilización de este instrumento se ha empleado una celda electroquímica (20 mL) Metrohm 6.1415.210 acoplada a este equipo.

-Balanza Sartorius CP 225D, del grupo PLATON ubicada en el Departamento de Química Física.

-Ultrasonidos modelo J.P.Selecta 3000683.

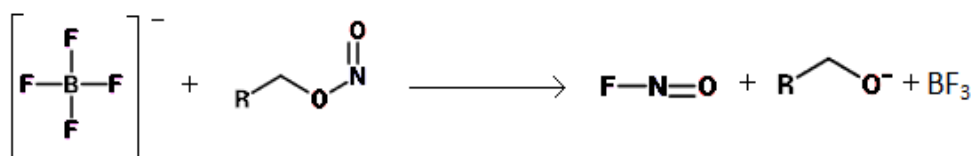
-SPM Multimode 8 fromVeeco-Bruker ambiental (AFM) del Laboratorio de Microscopias Avanzadas (LMA: lma.unizar.es) ubicado en el edificio I+D+i del Campus Río Ebro. Las imágenes se obtuvieron en el modo Tapping operando al aire a una velocidad de barrido de 1 Hz con un AFM Mutimode 8 equipado con una unidad de control Nanoscope V. Las puntas utilizadas para la obtención de las medidas son RTESPA (150 kHz, 6 N·m<sup>-1</sup>, 8 nm de radio de la punta).

### 3.6. Síntesis *in situ* de la sal de diazonio

Se sabe que la síntesis de la sal de diazonio no afecta al posterior proceso de *electrografting*,<sup>[12]</sup> por lo que la síntesis se hace en la misma celda en la que tiene lugar dicho proceso. Para ello, se pesa en la balanza la cantidad de anilina necesaria, para obtener la concentración requerida, así como el electrolito de soporte (0,1 M de tetrafluoroborato de tetraetilamino). El electrolito es un compuesto muy higroscópico y es imprescindible evitar la presencia de especies oxigenadas que puedan interferir posteriormente en los procesos de oxidación/reducción. Por ello fue previamente secado a 80 °C a vacío durante 24 h.

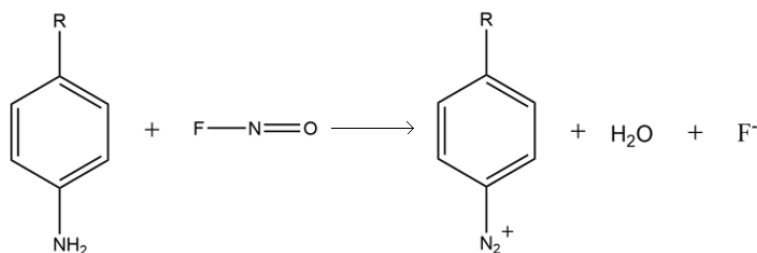
Ambos sólidos se disuelven en acetonitrilo anhidro y se añade una gota de reductor (3 mM de nitrito de terbutilo). A continuación, se incorporan a la celda 800 µL de inhibidor (2 mM de DPPH), dando lugar a un volumen total de 20 mL que corresponde al volumen óptimo para la celda utilizada. A su vez, se hace pasar un flujo de nitrógeno a través de la disolución y se mantiene con agitación durante media hora. La reacción tiene lugar según el siguiente mecanismo:

(i) Formación del fluoruro de nitrosilo a partir del tetrafluoroborato ( $[\text{BF}_4]^-$ ) y el nitrito de terbutilo. El mecanismo de esta reacción consiste en el ataque del  $[\text{BF}_4]^-$  al nitrógeno del nitrito de terbutilo dando lugar a la especie reductora (**Figura 4**).



**Figura 4.** Formación del fluoruro de nitrosilo.

(ii) Ataque electrófilo del fluoruro de nitrosilo al grupo amino formándose la sal de diazonio. En este caso, se produce el ataque de la amina al nitrógeno del fluoruro de nitrosilo dando lugar a la salida del F y a la formación de agua (**Figura 5**).

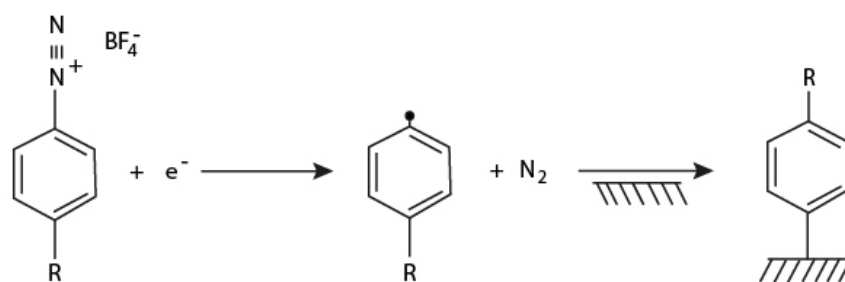


**Figura 5.** Síntesis de la sal de diazonio.

### 3.7. Proceso de electrografting

La electrorreducción de sales de diazonio fue descrita por primera vez por Delamar et al. en 1992.<sup>[7]</sup>





**Figura 6.** Esquema del proceso de *electrografting*.<sup>[13]</sup>

Para llevar a cabo el proceso, en primer lugar hay que limpiar los electrodos de trabajo. Para ello, hay que realizar los siguientes pasos:

- GC: con el electrodo se dibuja el símbolo de infinito sobre alúmina depositada sobre un papel de filtro con una gota de agua Milli-Q, lo que resulta en un pulido abrasivo del mismo y posteriormente se lava abundantemente con acetonitrilo.
- HOPG: ultrasonidos durante 5 minutos en una mezcla de agua Milli-Q y ácido nítrico en proporción 1:1, lavado con agua Milli-Q y finalmente exfoliación del sustrato con celo para eliminar las primeras capas de grafito.

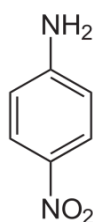
El proceso de *electrografting* se basa en que al hacer pasar una corriente eléctrica, un electrón procedente del electrodo reacciona con la sal de diazonio formada, reduciendo el grupo  $N_2^+$  dando lugar a  $N_2$  (g) y formándose un radical arilo que se une covalentemente al sustrato.<sup>[14]<sup>[14]</sup></sup> La progresiva modificación del sustrato, provoca el bloqueo del electrodo impidiendo el paso de corriente.

En todos los experimentos realizados, tanto para el *electrografting* como para las caracterizaciones electroquímicas, se ha utilizado una velocidad de barrido de  $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  con un paso de potencial de  $0,01 \text{ V}$ . En las medidas de *electrografting* se utilizó, como electrodo de referencia, un electrodo orgánico de  $\text{Ag}/\text{AgNO}_3$  en acetonitrilo cuyo potencial frente al electrodo normal de hidrógeno es de  $0,457 \text{ V}$ .

## 4. Resultados y discusión

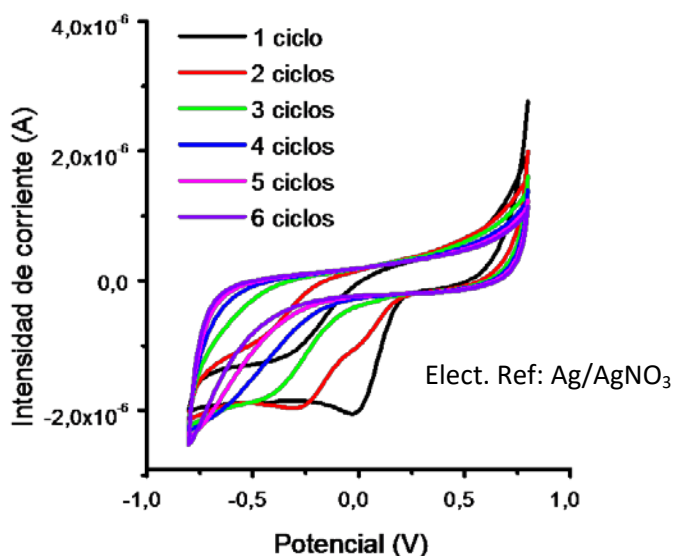
### 4.1. Caracterización electroquímica

En el inicio de la investigación, se utilizó 4-Nitroanilina como molécula de prueba con el fin de optimizar las condiciones de la reacción y el proceso de *electrografting*, así como de familiarizarme con los procesos antes de comenzar el estudio con la molécula de interés.



**Figura 7.** 4-Nitroanilina.

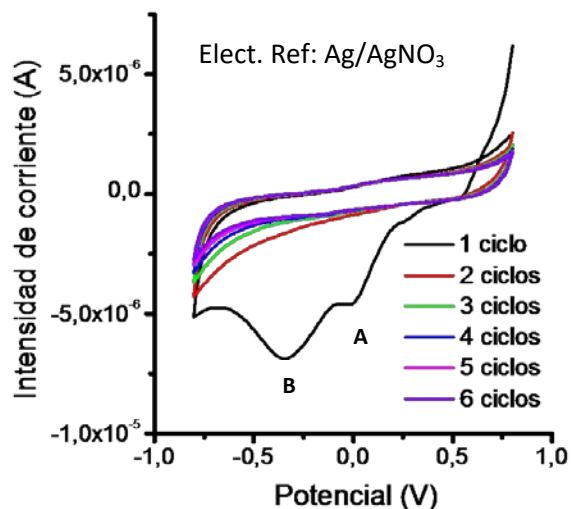
El estudio de esta molécula se llevó a cabo utilizando GC como electrodo de trabajo. En la **Figura 8** se muestran los voltamogramas cíclicos correspondientes al proceso de *electrografting* de esta molécula.



**Figura 8.** Voltamogramas cíclicos obtenidos para el proceso de *electrografting* de la sal de diazonio formada a partir de la 4-Nitroanilina (1 mM) y electrolito de soporte (0,1 M) sobre un electrodo de GC y sin inhibidor de radicales.

En la gráfica se observa cómo en el primer voltamograma cíclico aparece claramente el pico de reducción de la sal de diazonio. Conforme vamos aumentando el número de ciclos, el pico se desplaza hacia potenciales más negativos y a su vez disminuye la intensidad de corriente. Esto es evidente en los ciclos 5 y 6 en los que ya no se observa el pico de reducción y la intensidad de corriente es prácticamente nula. Este comportamiento se explica con un aumento en el grado de bloqueo del electrodo tras cada ciclo, bloqueo debido al recubrimiento superficial del electrodo.

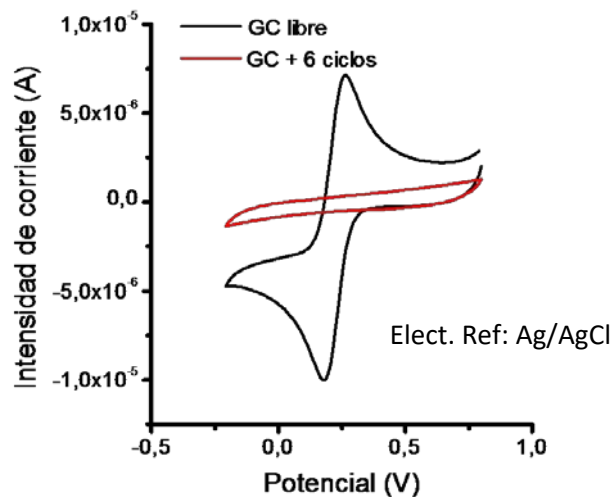
A continuación, se repitió el estudio añadiendo el inhibidor de radicales cuyo papel es evitar el crecimiento de la película en multicapas, **Figura 9**.



**Figura 9.** Voltamogramas cíclicos obtenidos para el proceso de electrografting de la sal de diazonio formada a partir de la 4-Nitroanilina (1 mM) y electrolito de soporte (0,1 M) sobre un electrodo de GC y con inhibidor de radicales (2 mM).

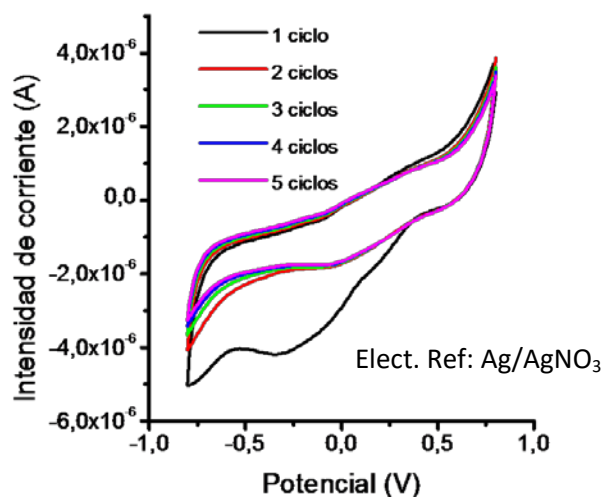
En esta gráfica se observan, en el primer voltamograma cíclico, dos picos de reducción. El primer pico (A) corresponde al pico de reducción del inhibidor y el segundo (B) al de la sal de diazonio. En contraste con la gráfica anterior, observamos una notable disminución de la intensidad de corriente desde el segundo ciclo y que, a partir de este, ya no se observa el pico propio de la reacción. Este hecho verifica que el inhibidor cumple con su papel de captar los radicales formados minimizando la reacción en las posiciones 3 y 5 del anillo, favoreciendo la interacción electrodo-molécula y el crecimiento bidimensional de la película.

Para comprobar el grado de bloqueo del sustrato empleado se realiza, en primer lugar, un estudio electroquímico. Para ello, se sumerge el electrodo modificado en la celda electroquímica que contiene como sonda redox una disolución de hexacianoferrato (III) de potasio 1 mM y como electrolito cloruro de potasio 0,1M. El hexacianoferrato (III) de potasio es una sonda redox de esfera externa<sup>[15]</sup> que puede generar corriente de dos formas: por efecto túnel o por difusión. El voltamograma cíclico con hexacianoferrato (III) de potasio como sonda redox obtenido para la caracterización del sustrato modificado mediante *electrografting* con 6 ciclos voltamétricos utilizando el inhibidor de radicales, se muestra a continuación, **Figura 10.**



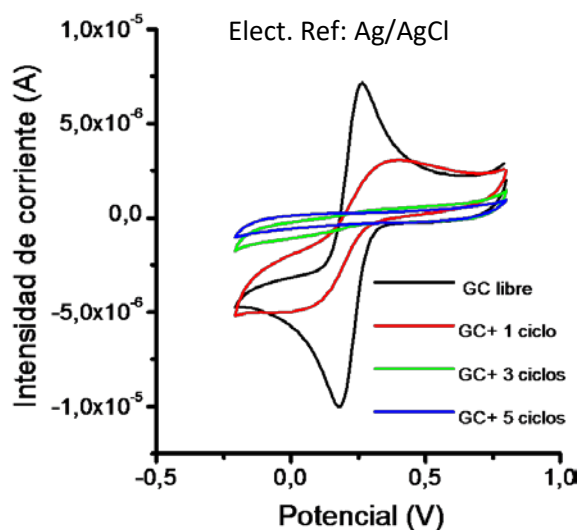
**Figura 10.** Voltamogramas cíclicos de caracterización de sustrato GC modificado mediante electrografting en presencia del inhibidor 2 mM tras 6 ciclos voltamétricos utilizando como sonda electroquímica hexacianoferrato (III) de potasio 1 mM y como electrolito cloruro de potasio 0,1 M y su comparación con un electrodo desnudo.

Una vez familiarizada con los procesos de *electrografting* y las condiciones experimentales más adecuadas para la 4-nitroanilina, se comenzó a trabajar con la molécula objetivo de este trabajo de fin de grado, NOPEN, siguiendo el mismo protocolo descrito anteriormente. A continuación, en la **Figura 11**, se muestran los voltamogramas cíclicos obtenidos en el proceso de *electrografting* de dicha molécula.



**Figura 11.** Voltamogramas cíclicos obtenidos para el proceso de electrografting de la sal de diazonio formada a partir de NOPEN (0,25 mM) y electrolito de soporte (0,1 M) sobre un electrodo de GC y sin inhibidor de radicales.

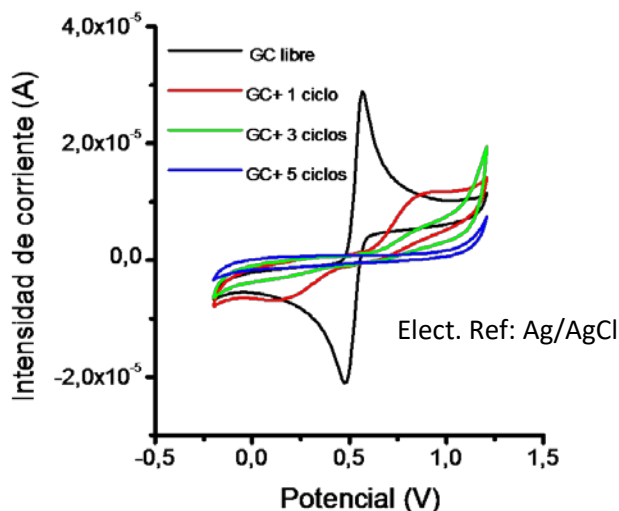
Los sustratos obtenidos tras el *electrografting* con la nueva molécula se caracterizaron electroquímicamente empleando la sonda redox descrita anteriormente (**Figura 12**).



**Figura 12.** Voltamogramas cíclicos de películas de NOPEN sobre sustrato GC modificado utilizando como sonda electroquímica hexacianoferrato (III) de potasio 1 mM y como electrolito cloruro de potasio 0,1 M.

En la **Figura 12**, se comparan los distintos grados de bloqueo del electrodo conforme se realizan más ciclos voltamétricos sobre el mismo. De esta manera se observa como con un ciclo todavía se observan claramente los picos de reducción mientras que a partir de tres ciclos la intensidad que se observa es prácticamente nula.

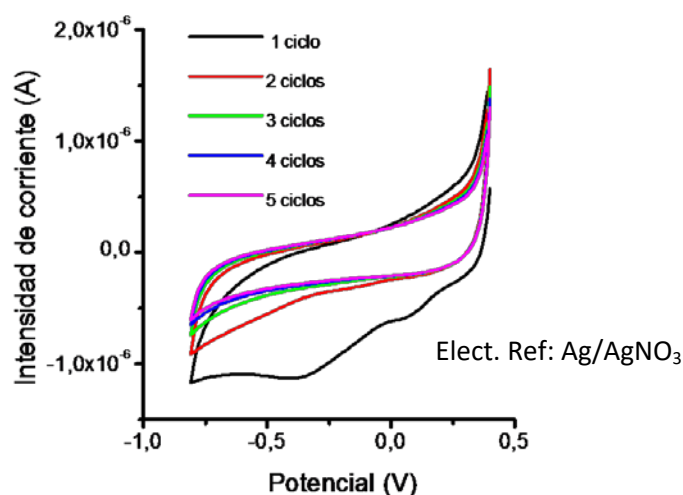
Para lograr un análisis más detallado de los resultados obtenidos tras el *electrografting*, se utilizó, además de la sonda redox mencionada anteriormente, una sonda redox de esfera interna, dopamina 1mM en  $H_2SO_4$  0,1M (**Figura 13**). A diferencia del hexacianoferrato, la dopamina debe adsorberse sobre la superficie del sustrato para dar lugar a los procesos de oxidación/reducción y es un compuesto más pequeño y sin carga. Debido a ello, esta sonda es más específica a la hora de detectar pequeños huecos en la monocapa.



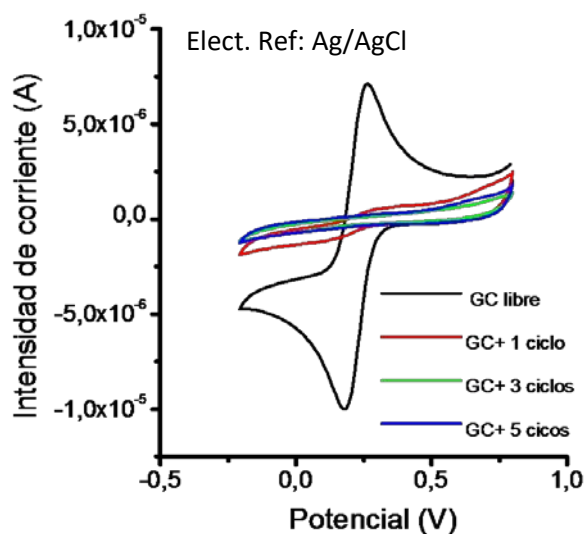
**Figura 13.** Voltamogramas cíclicos de películas de NOPEN sobre sustrato GC modificado utilizando como sonda electroquímica dopamina 1 mM en  $H_2SO_4$  0,1 M.

En la caracterización del sustrato utilizando dopamina como sonda redox observamos el mismo comportamiento que en la caracterización con hexacianoferrato (**Figura 12**). En el primer ciclo voltamétrico aun vemos los picos de reducción pero en el caso de la dopamina, es más evidente las diferencias que existen entre 3 y 5 ciclos voltamétricos. Ya que, al comparar ambas figuras, observamos como en el caso de la dopamina tras 3 ciclos aún se produce la reacción.

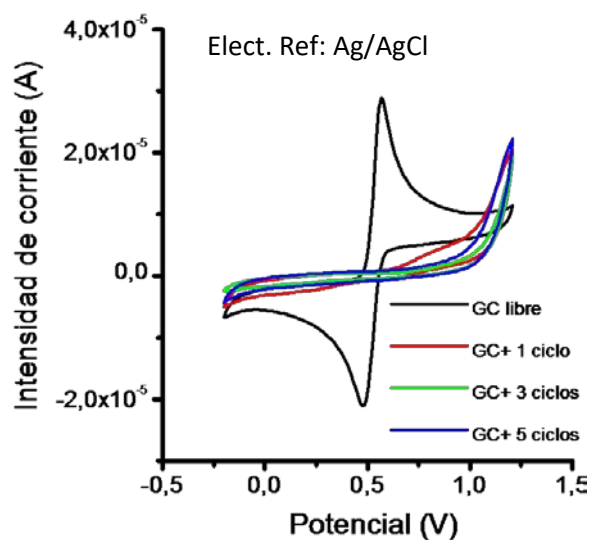
A continuación, se muestran los voltamogramas cíclicos obtenidos al emplear el inhibidor de radicales DPPH junto a la molécula NOPEN. Estas gráficas nos permiten observar la utilidad de inhibidor en el control del crecimiento de las películas formadas.



**Figura 14.** Ciclovoltamogramas obtenidos para el proceso de electrografting de la sal de diazonio formada a partir de NOPEN (0,25 mM) y electrolito de soporte (0,1 M) sobre un electrodo de GC y con inhibidor de radicales (2 mM).

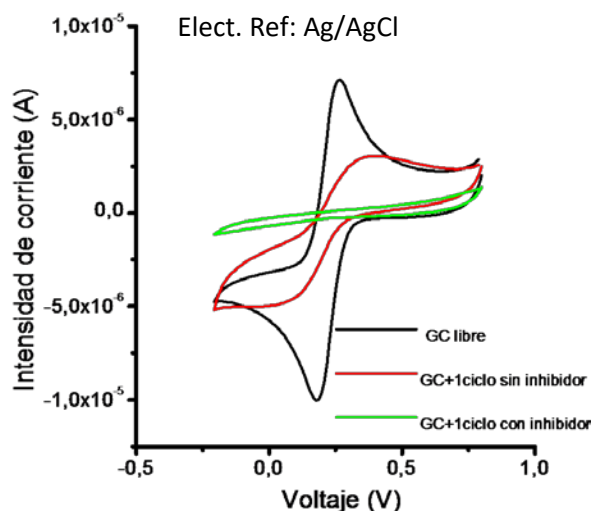


**Figura 15.** Voltamogramas cíclicos de películas de NOPEN sobre sustrato GC modificado utilizando como sonda electroquímica hexacianoferrato (III) de potasio 1 mM y como electrolito cloruro de potasio 0,1M y con inhibidor de radicales.



**Figura 16.** Voltamogramas cíclicos de películas de NOPEN sobre un electrodo de GC modificado utilizando como sonda electroquímica dopamina 1 mM en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M y con inhibidor de radicales.

Para hacer más visual la eficacia del uso del inhibidor de radicales, DPPH, en el proceso de *electrografting*, en la **Figura 17** se muestra una comparación sobre el distinto grado de bloqueo entre los electrodos tras un ciclo con inhibidor y sin inhibidor.

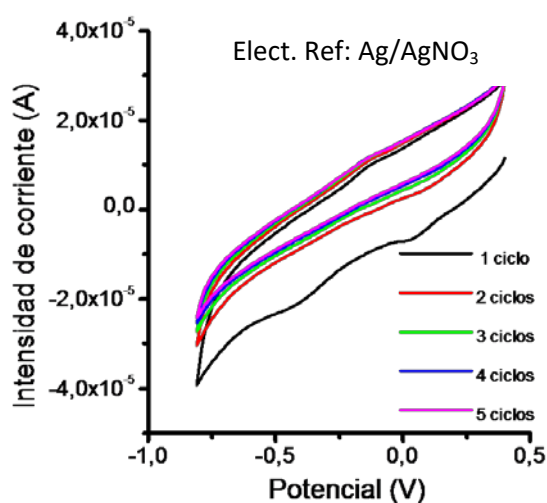


**Figura 17.** Voltamogramas cíclicos que muestran el diferente bloqueo para un ciclo con inhibidor y sin inhibidor para la molécula NOPEN en sustrato de GC y utilizando como sonda electroquímica dopamina 1 mM en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M.

Al observar esta gráfica, se hace evidente la mejora en el bloqueo del electrodo desde el primer ciclo cuando se emplea el inhibidor de radicales. Ya que observamos un bloqueo casi total en comparación con los dos picos que se observan cuando no se emplea inhibidor. Este hecho se ha interpretado en términos de la eficacia del inhibidor en la captación de radicales y protegiendo de esta forma las posiciones 3 y 5 más reactivas de la molécula NOPEN, favoreciendo la interacción electrodo-molécula, es decir, un crecimiento 2D de la película, frente a la reacción entre moléculas que dan lugar a un crecimiento 3D.

Después de estudiar la formación de monocapas sobre sustratos de GC, se pasó a utilizar sustratos de HOPG ya que la superficie de estos sustratos es mucho más plana lo que permite formar monocapas compactas y estables, que pueden ser caracterizadas mediante microscopias de sonda. A continuación se muestran los voltamogramas cíclicos obtenidos para este sustrato empleando la molécula NOPEN e inhibidor de radicales.

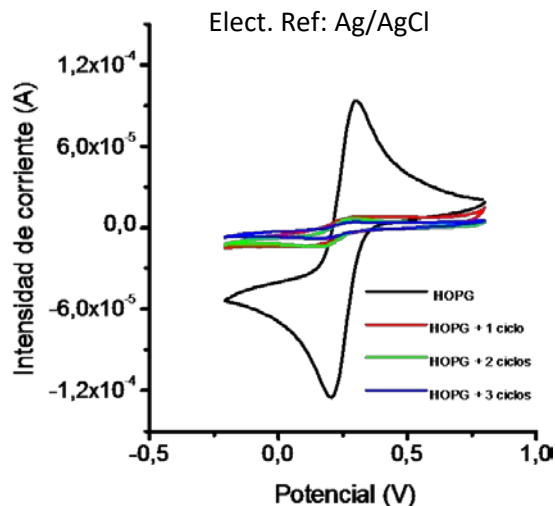
En la **Figura 18** se muestran los voltamogramas cíclicos obtenidos para el proceso de *electrografting* correspondiente a la sal de diazonio obtenida a partir de la molécula NOPEN y se observa que al igual que ocurría en los sustratos de GC en el primer ciclo voltamétrico se observan los picos de reducción del inhibidor y la sal de diazonio y que desaparecen a partir del segundo ciclo.



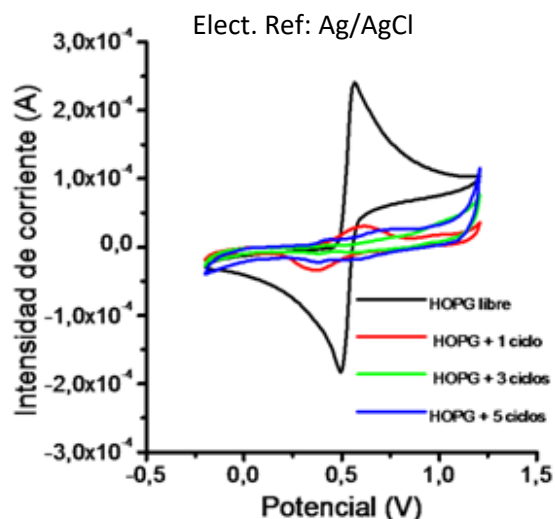
**Figura 18.** Voltamogramas cíclicos obtenidos para el proceso de *electrografting* de la sal de diazonio formada a partir de NOPEN (0,25 mM) y electrolito de soporte (0,1 M) sobre un electrodo de HOPG y con inhibidor de radicales (2 mM).

Al igual que se hizo con el sustrato de GC se realizó la caracterización electroquímica de los sustratos de HOPG modificados utilizando como sondas redox hexacianoferrato (III) de potasio y dopamina. Los voltamogramas cíclicos obtenidos se muestran en las **Figuras 19 y 20**. En ambas gráficas se observa cómo a partir del tercer ciclo de *electrografting* se forma una película bastante compacta. Sin embargo, para estar seguros de hasta qué punto la película está libre de defectos y para conocer su rugosidad y espesor, se procedió a obtener imágenes de los sustratos de HOPG modificados con *electrografting* mediante microscopía de fuerza atómica (AFM).





**Figura 19.** Voltamogramas cíclicos de películas de NOPEN sobre sustrato de HOPG modificado utilizando como sonda electroquímica hexacianoferrato (III) de potasio 1 mM y como electrolito cloruro de potasio 0,1M y con inhibidor de radicales.



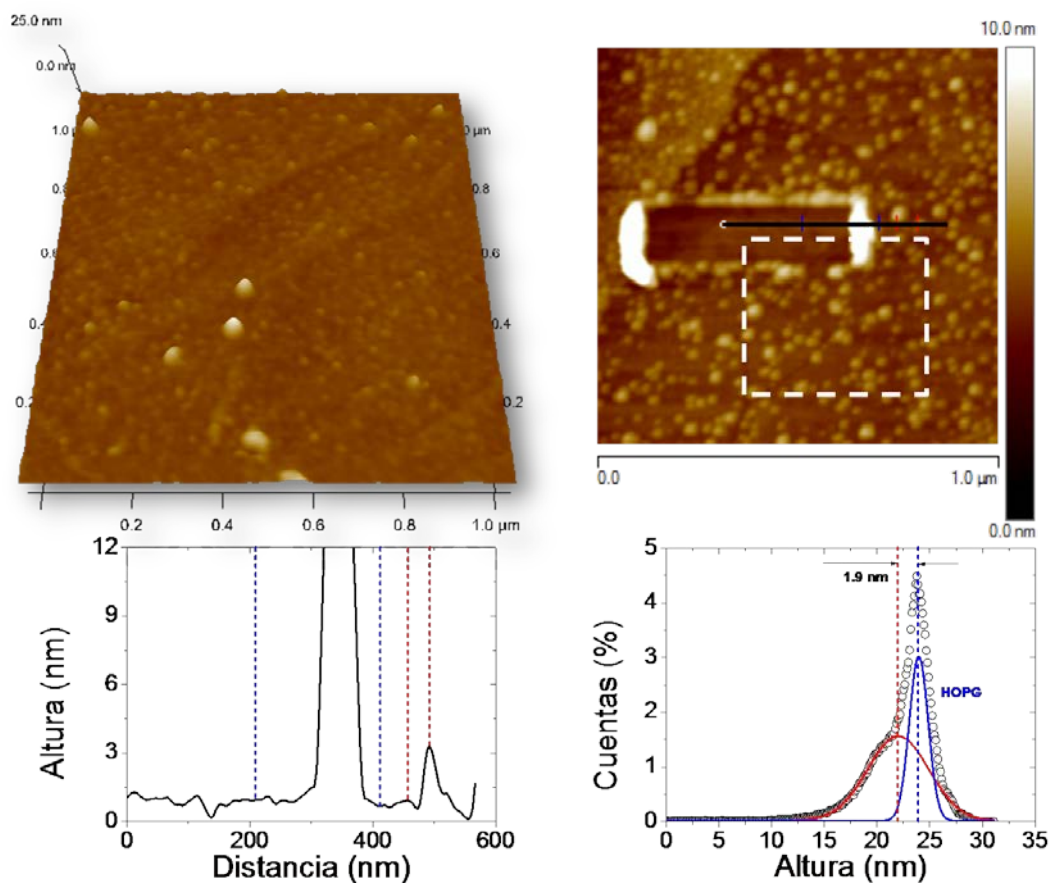
**Figura 20.** Voltamogramas cíclicos de películas de NOPEN sobre sustrato de HOPG modificado utilizando como sonda electroquímica dopamina 1 mM en  $H_2SO_4$  0,1 M y con inhibidor de radicales.

#### 4.2. Caracterización por microscopía de fuerza atómica (AFM)

Seguidamente se muestra la caracterización de las películas depositadas por *electrografting* de la sal de diazonio formada a partir de la molécula NOPEN sobre los sustratos de HOPG realizada mediante microscopía de fuerza atómica, cuyas características fueron descritas en el apartado de instrumentación. Las imágenes obtenidas con esta técnica nos han permitido obtener información sobre la morfología y espesor de la monocapa formada en el proceso. Debido a los resultados obtenidos en la caracterización electroquímica, se procedió al

estudio de los sustratos modificados con 1, 2 y 3 ciclos de *electrografting* ya que como se observa en los voltamogramas cíclicos a partir de 3 ciclos el sustrato está totalmente bloqueado.

En la **Figura 21** se muestran las imágenes del sustrato modificado mediante *electrografting* tras 1 ciclo voltamétrico.

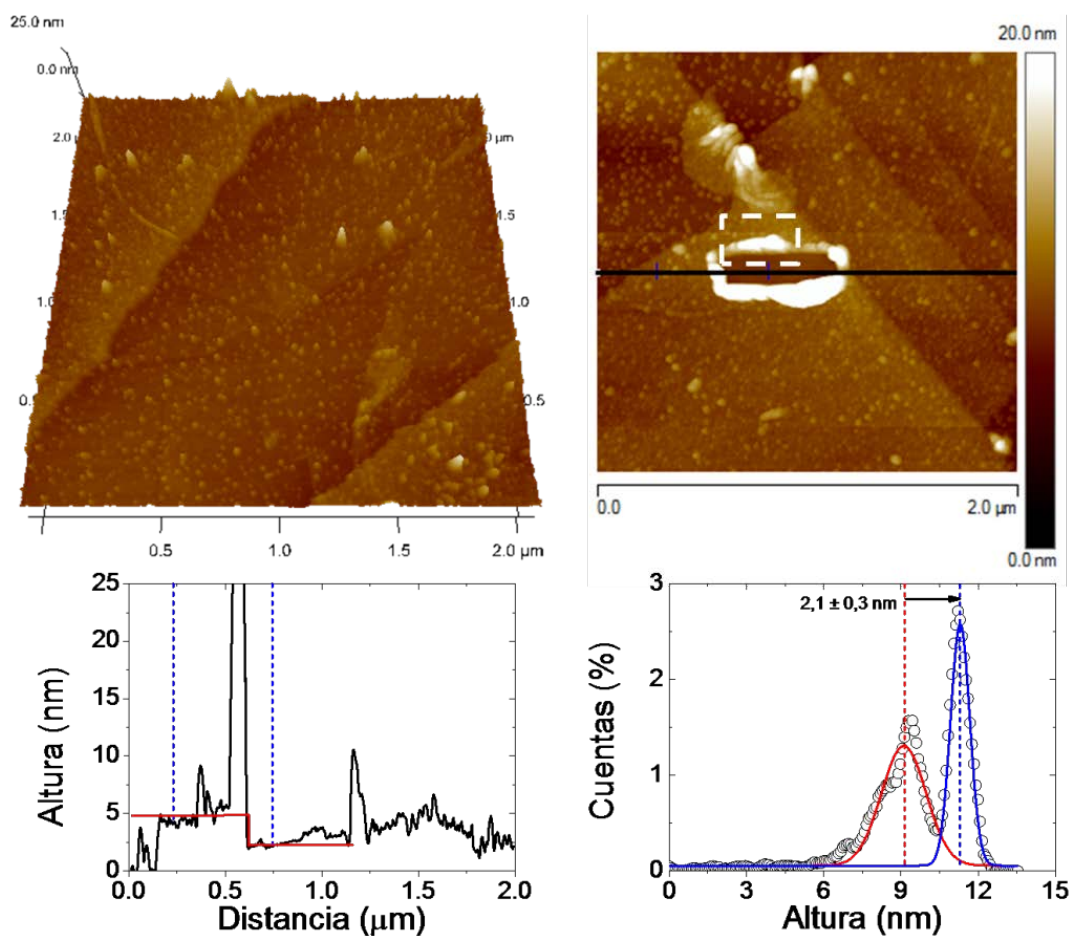


**Figura 21.** Imágenes de AFM de un sustrato HOPG modificado con una película de NOPEN por *electrografting* mediante un ciclo voltamétrico. En la parte inferior se muestra un análisis del perfil de la muestra y un histograma que permite calcular la altura de los depósitos.

En estas imágenes se observa que tras 1 ciclo la monocapa no ha llegado a formarse. Las imágenes muestran muchas zonas de HOPG libre con islas de nanopartículas con una altura que se aproxima a la de la molécula. En el histograma de alturas indica que la altura de los depósitos es de unos 1,9 nm lo que sugiere que, tras un ciclo, nos encontramos en una primera etapa del proceso secuencial de modificación covalente por *electrografting* de la superficie. Dicha modificación comienza a producirse en sitios preferentes de nucleación como escalones del HOPG y defectos del plano basal.

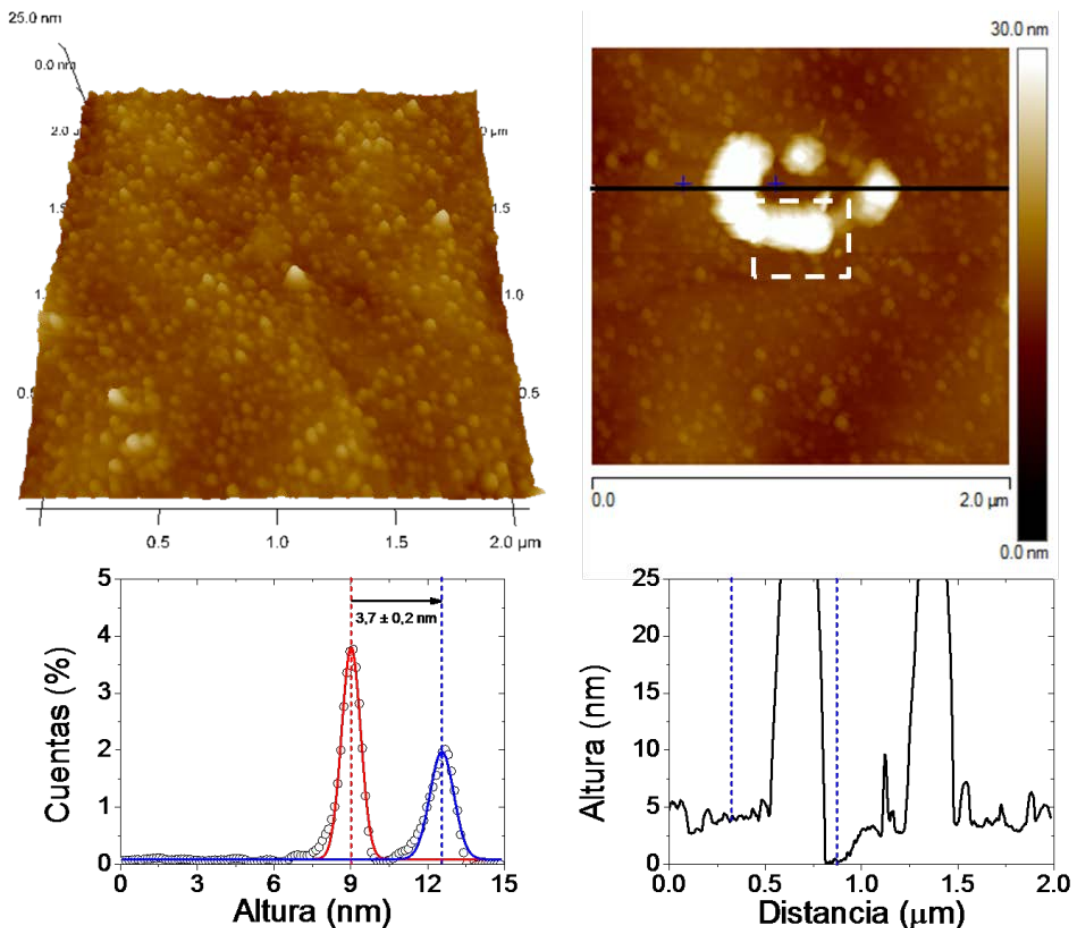
En la **Figura 22** se muestran las imágenes obtenidas tras el proceso de *electrografting* para 2 ciclos voltamétricos. En este caso se observa que la superficie del sustrato está totalmente modificada y los histogramas de alturas revelan que el espesor de la película se corresponde con el de una monocapa. Esto sugiere, en consonancia con lo observado en la **Figura 21**, que

con 1 ciclo más y a mayores sobrepotenciales, tiene lugar el anclaje covalente en las zonas libres del plano basal, más inerte, que no se habían modificado tras el primer ciclo.



**Figura 22.** Imágenes de AFM de un sustrato HOPG modificado con una película de NOPEN por electrografting mediante dos ciclos voltamétricos. En la parte inferior se muestra un análisis del perfil de la muestra y un histograma que permite determinar la altura de la película.

Por último, en la **Figura 23** se muestran las imágenes obtenidas para el sustrato modificado tras 3 ciclos voltamétricos. En este caso se comprobó que se forma un bicapa ya que la altura obtenida corresponde a la altura de 2 capas moleculares.



**Figura 23.** Imágenes de AFM de un sustrato HOPG modificado con una película de NOPEN por electrografting mediante tres ciclos voltamétricos. En la parte inferior se muestra un análisis del perfil de la muestra y un histograma para determinar el espesor de la película.

Las imágenes de AFM obtenidas permiten corroborar el hecho de que al aumentar el número de ciclos voltamétricos del proceso de *electrografting* aumenta el espesor de la película formada y esto se traduce en un aumento de la rugosidad de los sustratos dando lugar finalmente a un crecimiento en multicapas, aunque se posee un control homogéneo en el crecimiento 3D gracias al inhibidor.

En la tabla 2 se resumen los datos de espesor obtenidos para las películas preparadas por electrografting mediante el número de ciclos voltamétricos indicados. A efectos comparativos téngase en cuenta que el tamaño de la molécula NOPEN determinado mediante ChemDraw y depositado mediante *electrografting* es de 2,06 nm.

**Tabla 2.**

Muestra	Espesor (nm)
1 ciclo	$1,9 \pm 0,2$
2 ciclos	$2,1 \pm 0,3$
3 ciclos	$3,7 \pm 0,2$

## 5. Conclusiones y perspectivas futuras

A lo largo de esta memoria se ha descrito la síntesis de sales de diazonio a partir de la molécula NOPEN y su posterior proceso de *electrografting*, con el objetivo de modificar sustratos basados en carbono, consiguiendo la formación de enlaces C-C entre la molécula y el electrodo. De esta manera, mediante caracterización electroquímica y por microscopía de fuerza atómica se ha comprobado la viabilidad del método para obtener este tipo de capas de espesor controlado y se ha corroborado la utilidad del inhibidor de radicales, DPPH, para controlar el espesor de la capa ya que como se ha mostrado en los resultados se observa como favorece la interacción electrodo-molécula protegiendo las posiciones 3 y 5 de la molécula de interés y dificultando la formación de multicapas.

Durante este trabajo se han optimizado las condiciones más adecuadas para obtener una monocapa compacta y estable que pueda ser útil en aplicaciones de Electrónica Molecular. A la vista de los resultados obtenidos, se puede afirmar que con dos ciclos de *electrografting* se obtienen los sustratos de HOPG completamente cubiertos con una monocapa.

Comprobada por tanto la viabilidad para obtener películas de espesor controlado y un alto recubrimiento superficial del electrodo inferior, el siguiente paso, que queda fuera de los objetivos de este TFG, pero que consolidará el proyecto en el que se enmarca será el depósito del electrodo superior, también de naturaleza carbonoso. Se ha planteado un depósito de carbono mediante la técnica FEBID (*FocusedElectronBeamInducedDeposition*) y de esta manera se cierra el circuito electrodo/molécula/electrodo. Por tanto, los resultados de este TFG dejan la puerta abierta a nuevas investigaciones en el campo de la Electrónica Molecular.

La realización de este trabajo me ha permitido poner a prueba los conocimientos y habilidades adquiridos a lo largo del Grado, así como aprender nuevas técnicas y métodos de trabajo. Además creo haber obtenido un mayor grado de autonomía en el laboratorio y a adaptarme a trabajar dentro de un grupo de investigación, manteniendo un espíritu crítico ante los resultados y aportando nuevas ideas.

## 6- Bibliografía

- [1] McCreery, R. *Beilstein J. Nanotechnol.* **2016**, 7, pp.32-46.
- [2] Aviram, A. & Ratner, M. A. *Chem. Phys. Lett.* **1974**, 29, 277–283
- [3] Editorial. *Nat. Nano.* **2013**, 8(6), 377-377.
- [4] Markov, I. *Nature.* **2014**, 512(7513), 147-154.
- [5] Tour, J. J. *Am. Chem. Soc.* **1996**, 118(9), 2309-2310.
- [6] McCreery, R. and Bergren, A. *Adv. Mater.* **2009**, 21(43), 4303-4322.
- [7] Cea, P., Ballesteros, L. and Martín, S. *Nanofabrication.* **2014**, 1(1), 96-117.
- [8] Xia, Z., Leonardi, F., Gobbi, M., Liu, Y., Bellani, V., Liscio, A., Kovtun, A., Li, R., Feng, X., Orgiu, E., Samorì, P., Treossi, E. and Palermo, V. *ACS Nano.* 2016, 10(7), 25-34.
- [9] Yan, H., Bergren, A. and McCreery, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133(47), 19168-19177.
- [10] Menanteau, T., Dias, M., Levillain, E., Downard, A. and Breton, T. *J. Phys. Chem. C*, **2016**, 120(8), 4423-4429.
- [11] Menanteau, T., Levillain, E., Downard, A. and Breton, T. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, 17(19), 13137-13142.
- [12] Shul, G., Ruiz, C., Rochefort, D., Brooksby, P. and Bélanger, D. *Electrochim. Acta.* **2013**, 106, 378-385.
- [13] Bahr, J., Yang, J., Kosynkin, D., Bronikowski, M., Smalley, R. and Tour, J. J. *Am. Chem. Soc.* **2001**, 123(27), 6536-6542.
- [14] Bélanger, D. and Pinson, J. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40(7), 3995-4048.
- [15] McCreery, R. *Chem. Rev.* **2008**, 108(7), 2646-2687.