



**Universidad**  
Zaragoza



**ENSAMBLAJE MOLECULAR EN SUPERFICIES:  
NANOELECTRÓNICA  
MOLECULAR ASSEMBLY ON SURFACES:  
NANOELECTRONICS**

Trabajo Fin de Grado

Víctor Soler Ramos

Dirigido por Pilar Cea Mingueza

Departamento de Química Física

Facultad de Ciencias de la Universidad de Zaragoza

Curso 2021/2022

# ÍNDICE

1. Introducción .....	1
2. Objetivos .....	3
3. Materiales y métodos .....	4
a) Disolventes .....	4
b) Equipos .....	4
c) Isotermas de compresión .....	4
d) Potencial superficial .....	7
e) Microscopía de ángulo Brewster (BAM) .....	7
f) Reflexión UV-vis .....	8
g) Transferencias sobre sustrato .....	8
h) Microscopía de fuerza atómica (AFM) .....	8
4. Resultados experimentales y discusión .....	9
5. Conclusiones .....	15

## RESUMEN

La investigación en nanociencia hace posibles los avances que la electrónica necesita para seguir evolucionando. Entre los aportes más recientes se encuentra la creación de estructuras bidimensionales que permitan la formación de redes moleculares para posteriormente fabricar dispositivos electrónicos de tamaño nanométrico. En este trabajo de fin de grado se ha estudiado un curcuminoide sintético, el BOHCCMoidBF<sub>2</sub>, con el objetivo de aprender más sobre sus propiedades y determinar si estas son apropiadas para el ensamblaje de circuitos moleculares.

Para ello, tras seleccionar las condiciones experimentales más adecuadas, se ha empleado la técnica de Langmuir-Blodgett para preparar monocapas en la interfase aire-agua y después transferirlas sobre un sustrato de mica, para de esta forma analizar su morfología mediante la microscopía de fuerza atómica (AFM). Esta información se ha complementado con los resultados de otros experimentos basados en la compresión de la película de Langmuir, entre ellos las isotermas de potencial superficial, los espectros de reflexión UV-vis o la microscopía de ángulo Brewster (BAM).

## ABSTRACT

Nanoscience research makes possible the advances that electronics need to continue evolving. Among the most recent contributions is the creation of two-dimensional structures that allow the formation of molecular networks, which can later be used to manufacture electronic devices of nanometric size. In this undergraduate dissertation, a synthetic curcuminoid, BOHCCMoidBF<sub>2</sub>, has been studied with the aim of learning more about its properties and determining whether they are fitting for assembling molecular circuits.

For this purpose, after selecting the most suitable experimental conditions, the Langmuir-Blodgett technique has been used to prepare monolayers at the air-water interface and then transfer them on a mica substrate, in order to analyze their morphology using atomic force microscopy (AFM). This information has been complemented with the results of other experiments based on Langmuir film compression, including surface potential isotherms, UV-vis reflection spectra or Brewster angle microscopy (BAM).

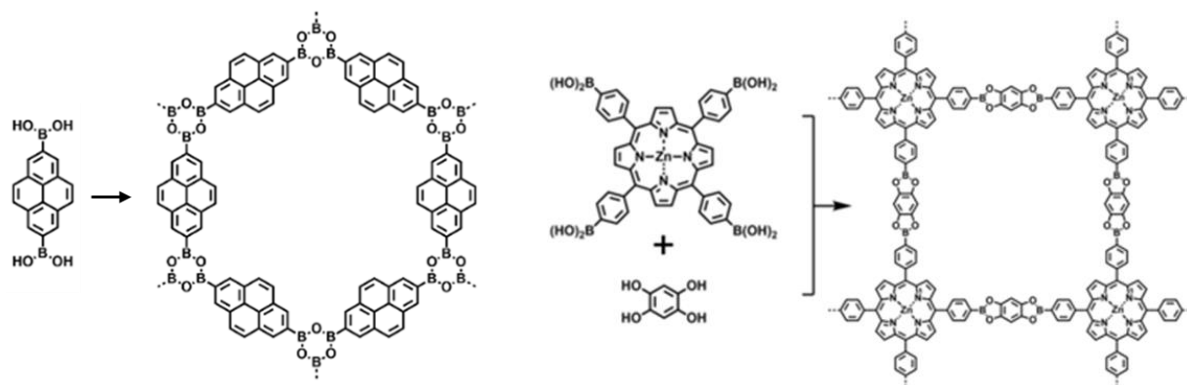
## INTRODUCCIÓN

Existe la idea preconcebida de que la mayor parte de los compuestos orgánicos actúan como aislantes eléctricos. No obstante, gracias a los avances de la síntesis química durante los últimos años, es posible diseñar moléculas formadas por grupos orgánicos que presenten propiedades eléctricas de gran interés en diversos tipos de aplicaciones. Si se sustituyen los materiales tradicionales que forman los circuitos electrónicos por los compuestos que pueden obtenerse mediante la síntesis orgánica, la cantidad de materia necesaria para construir un dispositivo pasa de los miles de millones de moléculas a pequeñas agrupaciones de estas, ocupando tan solo unos pocos nanómetros.<sup>1</sup>

Además de la posibilidad de miniaturizar los componentes, lo cual aumenta su rendimiento manteniendo prácticamente el mismo coste de producción,<sup>2</sup> los materiales orgánicos presentan otra ventaja: las fuerzas de cohesión de estos semiconductores son menores, por lo que es posible fabricarlos a temperaturas más bajas. El procedimiento habitual suele consistir en la preparación de la disolución del compuesto de interés y la posterior deposición de esta, en forma de película, sobre la superficie de un soporte sólido funcional, como un electrodo o circuito integrado.

Para esta función se han desarrollado diferentes métodos, entre ellos *chemical vapor deposition* (CVD), *spin-coating*, *casting*, *self-assembled monolayer* (SAM) y la técnica de Langmuir-Blodgett (LB). La deposición mediante vapor requiere trabajar a bajas presiones en algunos casos, mientras que el SAM necesita que la molécula contenga ciertos grupos funcionales que presenten interacciones específicas con el sustrato. Si bien tanto el casting y el spin-coating son sencillos de emplear, la técnica de Langmuir-Blodgett permite un mejor control del grosor y morfología de las monocapas.<sup>3</sup> La capacidad de realizar el seguimiento del grado de empaquetamiento y orientación de las moléculas la convierten en la mejor opción para nuestro trabajo.

Aplicando la técnica de Langmuir-Blodgett con los compuestos adecuados se consigue preparar los denominados COFs (covalent organic frameworks). Un COF es una estructura de dos dimensiones formada mediante enlace covalente que, al estar compuesta por elementos ligeros como el carbono, el oxígeno o el boro tiene una baja densidad y buena flexibilidad.<sup>4</sup> Si se incluyen dobles enlaces C=C, estos confieren a la estructura una alta estabilidad y resistencia a ácidos y bases,<sup>5</sup> además de evitar los desplazamientos de los enlaces respecto del plano causados por las repulsiones estéricas.<sup>6</sup>

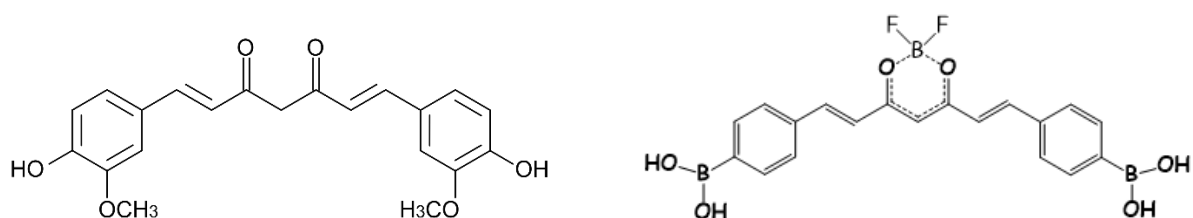


**Figura 1.** Ejemplos de formación de COFs.<sup>7</sup> Izquierda: PPy-COF. Derecha: ZnP-COF.

Aunque estas propiedades los hagan aptos para diversas aplicaciones (separación y almacenamiento de gases, detectores moleculares, catálisis, etc.<sup>8</sup>), este trabajo forma parte de un proyecto más amplio enfocado en la electrónica molecular. Se denomina electrónica molecular al campo de la nanotecnología que estudia la capacidad de las moléculas aisladas o grupos nanométricos de estas para ejercer como componentes electrónicos.<sup>9</sup> Las propiedades relacionadas con la señal eléctrica no dependen únicamente de las prestaciones de la molécula que forma el material, sino también del ordenamiento molecular de la pieza. Es por ello que el ensamblaje molecular de los productos deseados cobra importancia, siendo este el punto en el que surgen dificultades que pueden no existir en la etapa de síntesis o los inicios de la experimentación.

Debido a la presencia de sistemas conjugados en la estructura del material, donde los electrones están deslocalizados, la conductividad eléctrica aumenta. Si además se emplean varias unidades de COF para formar una estructura tridimensional en forma de multicapa, se favorece el transporte de electrones a través de las diferentes regiones del material.<sup>10</sup> Esto permitiría, si la molécula de estudio cumple los requisitos necesarios, la fabricación de dispositivos electrónicos de alto rendimiento de dimensiones muy reducidas.

El compuesto con el que se va a trabajar es el BOHCCMoidBF<sub>2</sub>, sintetizado en el grupo de la profesora Nuria Aliaga del ICMAB. Se trata de un curcuminoide sintético, es decir, un derivado de la curcumina fabricado a partir de modificaciones de la estructura química de esta. Al aumentar el número de grupos alcohol en la molécula, capaces de formar enlaces de hidrógeno, crecen las fuerzas intermoleculares y se facilita la formación de películas compactas. Los efectos de la presencia del grupo BF<sub>2</sub> se han investigado en tintes, llegando a la conclusión de que ayudan a evitar la fotodegradación del compuesto.<sup>11</sup>



**Figura 2.** Izquierda: estructura de la curcumina. Derecha: estructura del BOHCCMoidBF<sub>2</sub>.

El objetivo principal de este trabajo es comprobar si el compuesto elegido es apto para la formación de COFs que puedan ser de utilidad a la hora de construir redes moleculares. Con el fin de obtener resultados lo más fiables posible, las disoluciones que se preparen en el laboratorio se conservarán a baja temperatura y a resguardo de la luz. Los diferentes experimentos relacionados con la formación de películas de Langmuir-Blodgett se realizaron en condiciones estables de temperatura y humedad, siguiendo las precauciones establecidas por el laboratorio para evitar la introducción de agentes externos en la sala que contiene los equipos.

## OBJETIVOS

Un trabajo de fin de grado (TFG) debe alcanzar una serie de objetivos formativos que consoliden las competencias adquiridas por el estudiante a lo largo de sus estudios de grado. El TFG posibilita que el estudiante se integre en un grupo de investigación, de manera que a la hora de trabajar en el laboratorio cuente con la supervisión de otros científicos más experimentados y desarrolle habilidades para trabajar en equipo. Gracias a esta inmersión el estudiante aprende sobre el funcionamiento del laboratorio con rapidez, obteniendo un importante grado de autonomía, organizando su trabajo eficientemente y siendo capaz de solucionar los problemas que surgen a lo largo de la investigación.

Además del trabajo experimental, son necesarias otras tareas como la búsqueda de información, discusión de resultados y redacción de la memoria, con las que se consigue:

- Manejar de forma adecuada los recursos bibliográficos, navegando entre las diferentes bases de datos y utilizando programas como Zotero o Mendeley para citar correctamente.
- Familiarizarse con el software informático que permite el tratamiento de datos y la representación gráfica de resultados, como Origin o Excel.
- Interpretar los resultados experimentales y defender las conclusiones obtenidas con argumentos sólidos.
- Mejorar sus capacidades de comunicación científica dado que debe elaborar una memoria y realizar una exposición oral sobre el trabajo realizado.

Entre los objetivos científicos que se persiguen en el trabajo que aquí se presenta se incluyen:

- Mejorar la comprensión de los diferentes principios teóricos que rigen la química de superficies, aplicando los conocimientos previos a la hora de interpretar los resultados obtenidos en el laboratorio.
- Evaluar si el compuesto a estudiar es apto para la fabricación de estructuras bidimensionales que puedan servir como base para la formación de circuitos moleculares.
- Estudiar las diferentes propiedades y comportamientos del compuesto de interés mediante el uso de diversas técnicas espectroscópicas y microscópicas.

## MATERIALES Y MÉTODOS

### a) Disolventes

A continuación, en la Tabla 1, se detalla el uso de los reactivos empleados en el laboratorio, así como su número de registro CAS, pureza y proveedor.

Compuesto	CAS	Pureza	Proveedor	Uso
Agua Milli-Q	77322-18-5	Resistividad 18,2 MΩ-cm	Destilador facultad	Limpieza
Acetona	67-64-1	99 %	Macron Fine Chemicals	Limpieza
Cloroformo	67-66-3	99,8 %	Macron Fine Chemicals	Limpieza y disolvente
Etanol	64-17-5	99,5 %	Laboaragón	Limpieza

**Tabla 1.** Disolventes empleados en la limpieza y formación de disoluciones del TFG.

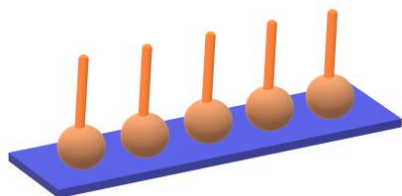
### b) Equipos

- Cuba NIMA 702 de dimensiones 720 x 100 mm<sup>2</sup> con dos barreras móviles.
- Cuba casera de dimensiones 210 x 460 mm<sup>2</sup> y una barrera móvil.
- Espectrofotómetro UV Varian Cary 50 Bio, con lámpara de Xenón que permite un rango de longitudes de onda de 190 a 1100 nm, monocromador Czerny-Turner y haz doble. Cubeta de cuarzo 1 mm.
- Equipo de UV-vis de reflexión de la empresa NIMA.
- Módulo KSV NIMA Surface Potential Sensor.
- Módulo microBAM (microscopio de Ángulo Brewster).
- Equipo de AFM Multimode 8 de la empresa Veeco-Bruker. Las muestras examinadas con este equipo mediante modo *tapping* fueron transferidas sobre un sustrato de mica recién exfoliado.
- Microbalanza modelo Mettler ME30, con una precisión de  $\pm 0,001$  mg.
- Microjeringa Hamilton de 1 mL.

### c) Isotermas de compresión

En este trabajo se van a preparar películas monomoleculares sobre soportes sólidos mediante el método de Langmuir-Blodgett. Para ello se emplean cubas de Langmuir comerciales o diseñadas *ad hoc* por el grupo de investigación. Estas son versiones modernas del dispositivo diseñado originalmente por Irving Langmuir (1881-1957)<sup>12</sup> a principios del siglo XX, que consisten en un contenedor o cuba de poca profundidad fabricado con un material hidrófobo como el teflón, una balanza de Wilhelmy para determinar la presión superficial y una o dos barreras móviles del mismo material que el contenedor.

La hidrofobicidad de la cuba permite que cuando esta es rellenada con agua se forme un menisco convexo. Si se deposita cuidadosamente un pequeño volumen de la sustancia que se desea estudiar sobre la superficie del agua y posteriormente se comprime con ayuda de las barreras, se formará una película de Langmuir (ver figura 3). Las barreras de la cuba, que hoy en día pueden seguir instrucciones programadas con un ordenador, irán cerrándose lentamente con el objetivo de disminuir el área de la que disponen las moléculas del compuesto, consiguiendo la formación de una película homogénea y bien empaquetada.



**Figura 3.** Película de Langmuir del compuesto (representado en color naranja, siendo el círculo la parte más polar y la línea la más apolar) en la interfase aire-agua.

La limpieza de la cuba es esencial a la hora de obtener películas de buena calidad, sin presencia de contaminantes y que proporcionen resultados reproducibles. El protocolo de limpieza seguido implica impregnar un trozo de papel de laboratorio con acetona y pasarlo tanto por la superficie de la cuba como por las barreras. Posteriormente, se usa otro papel con cloroformo para arrastrar posibles restos de material que pudieran quedar en la cuba y aumentar su hidrofobicidad. Estas operaciones se realizan con un pequeño tiempo de espera entre ellas para favorecer la evaporación de disolvente. Tras una exhaustiva limpieza de la cuba siguiendo esta metodología, se procede a rellenarla con agua Milli-Q. Al objeto de eliminar potenciales restos de impurezas, papel, etc. se elimina el agua Milli-Q con ayuda de una trompa de vacío y se vuelve a llenar. El proceso de llenado y vaciado se ha repetido cinco veces para cada experimento.

En los momentos de espera entre limpiezas es conveniente preparar el platillo de la balanza de Wilhelmy. En nuestro caso es papel de filtro que va a sumergirse parcialmente en el agua de la cuba con ayuda de un sistema de ganchos y brazo mecánico. Para garantizar su correcto funcionamiento, es recomendable limpiar previamente con etanol el gancho que va a sujetar el papel, así como el propio papel. Una vez seco el papel se deja en contacto con agua Milli-Q, de forma que mediante capilaridad esta vaya ascendiendo hasta mojarlo por completo. Cuando se introduce el papel en la cuba se forma un menisco y el ángulo de contacto con la superficie del líquido es cero. Concretamente, al estar el papel en una posición vertical, la fuerza que ejerce el agua (o en su caso el agua con la monocapa) sobre este puede hallarse con la siguiente fórmula: <sup>13</sup>

$$F = \gamma \cdot 2(x + y) \quad (1)$$

siendo  $x$  e  $y$  la anchura y espesor del platillo (en nuestro caso despreciable), respectivamente. Por lo que, si se mide y se registra esta fuerza a lo largo de la isoterma de compresión, conociendo las dimensiones del papel, es posible determinar la tensión superficial  $\gamma$  en cada momento. En primer lugar, se registra la tensión superficial del agua ( $\gamma^\circ$ ) y se va registrando el valor de la tensión superficial del agua sobre la que se ha depositado la película a lo largo del proceso de compresión ( $\gamma$ ). Esto nos permite determinar la presión superficial  $\pi$  en cada momento, pudiendo ver su evolución conforme se cierran las barreras:

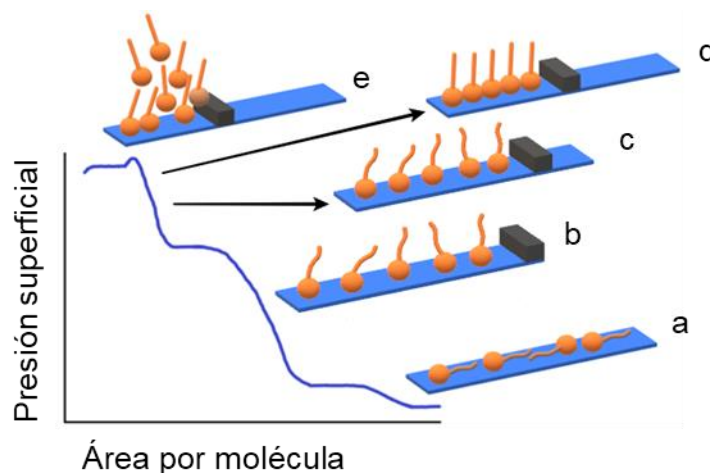
$$\pi = \gamma - \gamma^\circ \quad (2)$$



Antes de proceder a dispersar el material de interés, siempre se registra una isoterma en blanco, es decir, se mueven las barreras de la posición más abierta posible a la más cerrada, y se registran los valores de la presión superficial. Si al final de la compresión el valor es próximo a cero se da por válido. Si es menor a  $3 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$  se limpia la superficie entre barreras con ayuda de la trompa de vacío y se vuelve a registrar una isoterma en blanco hasta que la presión superficial al final del proceso de compresión es próxima a cero. Si la presión en el primer ensayo en blanco está por encima de  $3 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$  consideramos que el proceso de limpieza no fue eficiente y se comienza de cero.

Para dispersar el compuesto de interés es importante que la disolución que hayamos preparado tenga como disolvente una sustancia que pueda evaporarse con facilidad, que no sea soluble en agua y cuyo coeficiente de extensión sobre el agua sea positivo y lo más alto posible. El cloroformo es un disolvente muy apropiado en ese sentido (su temperatura de ebullición es  $61,2 \text{ }^\circ\text{C}$  y su coeficiente de extensión sobre el agua a  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  es  $13,1 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ )<sup>14</sup> y que disuelve bien la molécula con la que hemos trabajado. Con ayuda de una microjeringa dispersaremos la disolución, gota a gota, evitando que estas caigan al fondo, de forma que cuando se evapore el disolvente el compuesto a estudiar quedará en la superficie del agua.

En esta situación inicial, en la que cada una de las moléculas del compuesto tiene una gran área disponible, estas se comportarán de forma similar a las de un gas. Conforme las barreras van avanzando, el área disponible es cada vez menor, las moléculas interactúan más fuertemente entre ellas y aumenta la presión superficial ( $\pi$ ). El comportamiento de cada compuesto será diferente, pero de forma general, una película podría pasar por todas o algunas de las siguientes fases y transiciones de fase:



**Figura 4.** *Isoterma de presión superficial frente a área por molécula para una película de Langmuir genérica. a) Gas, b) Líquido expandido, c) Líquido condensado, d) Sólido, e) Colapso. Las zonas de pendiente horizontal representan las transiciones gas-líquido expandido y líquido expandido-líquido condensado.*

#### d) Potencial superficial

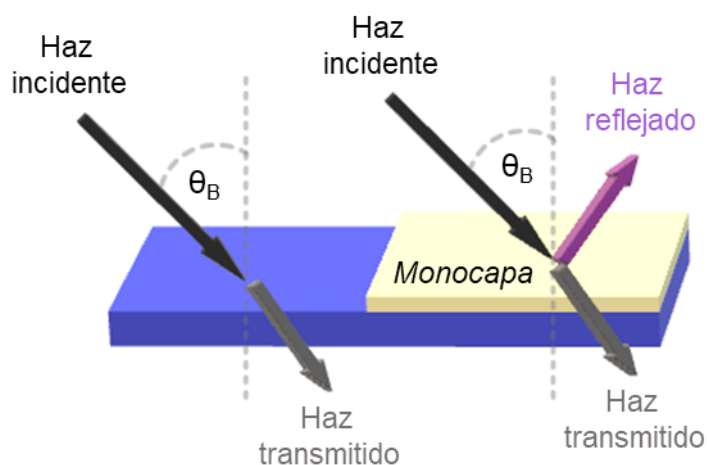
Si las moléculas del compuesto a estudiar tienen un momento dipolar no nulo, este irá cambiando de dirección según se modifique la orientación de las moléculas. Una manera de registrar estos cambios es utilizar la técnica del potencial superficial. Para ello, al tiempo que se comprime y se graba la isoterma de presión superficial, se registra también una isoterma  $\Delta V - A$ . El dispositivo necesario para ello está compuesto por un electrodo metálico y una placa vibratoria con sensor. El electrodo se sumerge en el centro de la cuba, mientras que la placa vibratoria se coloca de forma que quede centrada sobre el electrodo, sobre la superficie del agua a cierta distancia de esta (entre 0,5 y 1 cm aproximadamente). Se genera un potencial entre la placa y el electrodo, que se calibrará tomando como cero el valor del agua de la cuba antes de dispersar la sustancia de interés, y que irá variando una vez se añada la disolución del compuesto elegido y se compriman las barreras de la cuba.

#### e) Microscopía de ángulo Brewster (BAM)

Cuando un haz de luz incidente p-polarizada que viaja por un medio con un determinado índice de refracción (por ejemplo, el aire) llega a encontrarse con otro medio con un índice de refracción diferente (en el caso de este trabajo experimental, el agua), parte de la luz es reflejada de vuelta al medio del que venía y otra parte es refractada (continuando su viaje por el segundo medio, con un ángulo ligeramente distinto y a menor velocidad). Sin embargo, si la luz incide con cierto ángulo (denominado ángulo de polarización o ángulo Brewster) dependiente de los índices de refracción de ambos medios, la componente reflejada se anula. Este ángulo puede ser calculado mediante la ley de Brewster, siendo  $n_1$  el índice de refracción del medio inicial y  $n_2$  el del medio final:

$$\theta_B = \arctan\left(\frac{n_2}{n_1}\right) \quad (3)$$

Al dispersar la molécula de interés sobre el agua se modifica el índice de refracción de la superficie acuosa, por lo que se modifica el ángulo de Brewster. Si una vez se ha instalado el sistema óptico en la cuba se ajusta el ángulo Brewster para el agua, el sensor del microscopio no captará ninguna imagen ya que la luz no se va a ver reflejada. Si se mantiene fija la posición del microscopio, tras la dispersión y subsecuente compresión, parte de la luz se verá reflejada y llegará al sensor del microscopio, permitiendo el registro de imágenes.



**Figura 5.** Esquema que muestra el principio de funcionamiento de un microscopio de ángulo Brewster.

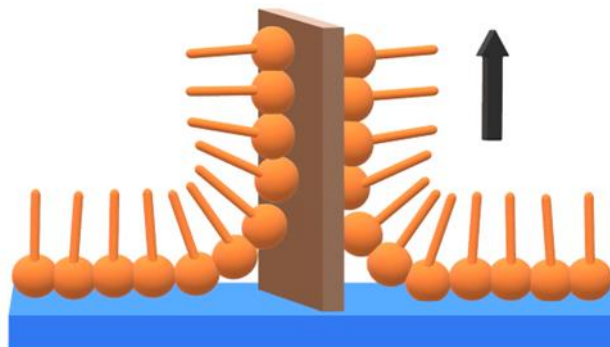
#### f) Reflexión UV-vis

La cuba NIMA del laboratorio en el que he trabajado cuenta con un módulo para el registro de espectros UV-vis de reflexión. Dicho módulo permite emitir luz blanca en el rango de 240 a 1000 nm gracias a una fuente de luz FiberLight DTM 6/50, compuesta por una lámpara de wolframio y otra de deuterio. Cuando se va a trabajar con esta técnica, se coloca una pieza negra de cuarzo en el fondo de la cuba, en la misma posición en la que se coloca la lámpara del módulo, para que esta actúe como trampa de luz.

Tras encender la lámpara, parte de la luz que incide sobre la superficie del líquido se transmite a través de este y es recogida en la trampa de luz, mientras que la otra parte es reflejada y recogida por el detector, obteniéndose el correspondiente espectro.

#### g) Transferencias sobre sustrato

Utilizando un brazo mecánico que permita el movimiento de un sustrato sólido (en este trabajo se ha empleado la mica), es posible transferir la película de Langmuir sobre la superficie del sustrato, si este se desplaza hacia o desde el fondo de la cuba a una velocidad adecuada. El proceso de transferencia se realiza manteniendo constante la presión objetivo. En el caso de este trabajo, los sustratos se han introducido o extraído perpendiculares a la superficie del agua; las capas así formadas reciben el nombre de películas de Langmuir-Blodgett, en honor al propio Irving Langmuir y a Katherine Blodgett (1898-1979)<sup>15</sup>.



**Figura 6.** Esquema del funcionamiento de una transferencia sobre sustrato por emersión del sustrato.

#### h) Microscopía de fuerza atómica (AFM)

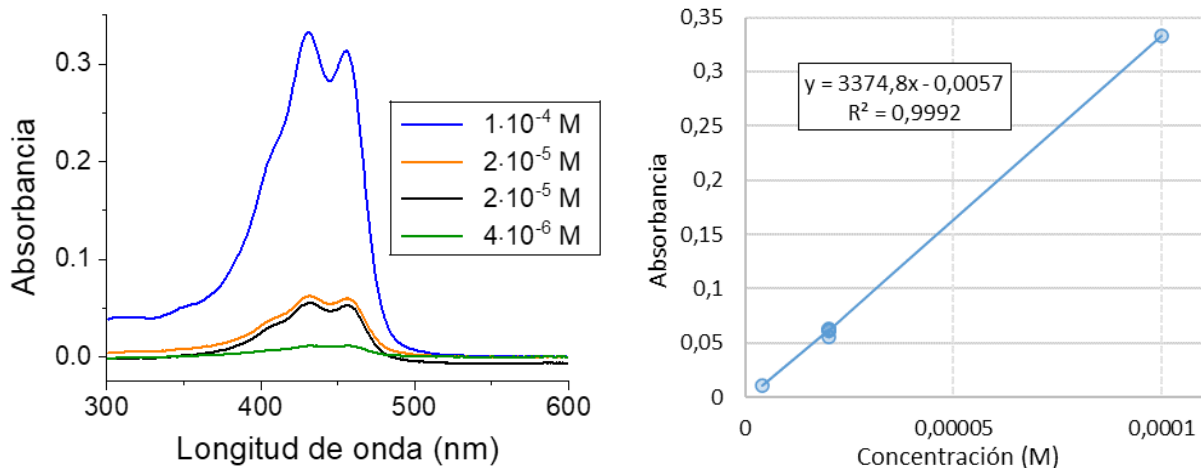
Esta técnica permite obtener imágenes de la topografía de la muestra observada, con la ventaja de que esta no tiene por qué ser conductora, pudiendo aplicarse a biomoléculas. El microscopio de AFM cuenta para ello con un brazo flexible (llamado cantiléver) que tiene una punta fina en el extremo final. La punta va a interactuar con la muestra mediante fuerzas de corto alcance (interacciones atómicas) de 0,1 nm o de largo alcance (como las fuerzas de Van der Waals) de 1 nm.

Como consecuencia de estas interacciones atractivas o repulsivas (ya que también pueden entrar en juego fuerzas electrostáticas y/o magnéticas) se modificará la posición del cantiléver. Es posible convertir estos desplazamientos del brazo en diferencias de voltaje si se conecta un láser que incida sobre la punta y se refleje sobre un fotodiodo, de forma que puedan registrarse los cambios detectados en la superficie.

## RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN

El material con el que se ha trabajado en este TFG es un curcuminoide que tiene una gran tendencia a la agregación. Para formar una buena película de Langmuir o de Langmuir-Blodgett es importante asegurarse de que la disolución de partida no contiene agregados tridimensionales. Por ello se ha comprobado el seguimiento de la ley de Lambert-Beer:

$$A = \varepsilon \ell c \quad (4)$$



**Figura 7.** Izquierda: espectro de reflexión UV-vis de BOHCCMoidBF2 a diferentes concentraciones. Derecha: representación gráfica de la absorbancia frente a la concentración para la longitud de onda máxima 431 nm.

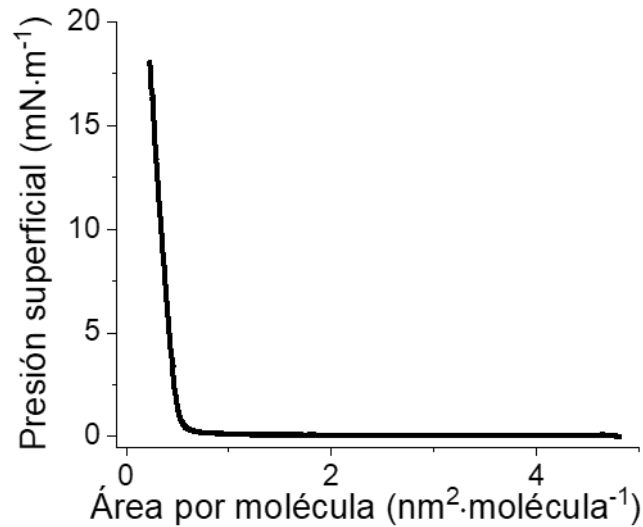
En la representación gráfica de la derecha, que permite comprobar la ley de Lambert-Beer, se observa un coeficiente de relación muy bueno, que pasa a ser de 0,999 si se elimina la réplica con la desviación. La absorptividad molar del compuesto es de  $33748 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ .

A continuación, partiendo de una disolución madre  $10^{-4} \text{ M}$  del curcuminoide en cloroformo se prepararon cinco nuevas disoluciones con las que se realizaron cinco isoterms de compresión:

Concentración (M)	Volumen dispersado (mL)	Área por molécula inicial ( $\text{nm}^2 \cdot \text{molécula}^{-1}$ )	Área por molécula final ( $\text{nm}^2 \cdot \text{molécula}^{-1}$ )	Velocidad de compresión ( $\text{cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$ )
$4 \cdot 10^{-6}$	5	5,98	0,25	8
$4 \cdot 10^{-6}$	7	4,80	0,23	8
$1 \cdot 10^{-5}$	5	2,34	0,11	8
$2 \cdot 10^{-5}$	2	2,92	0,12	8
$3,75 \cdot 10^{-5}$	2	1,60	0,08	8

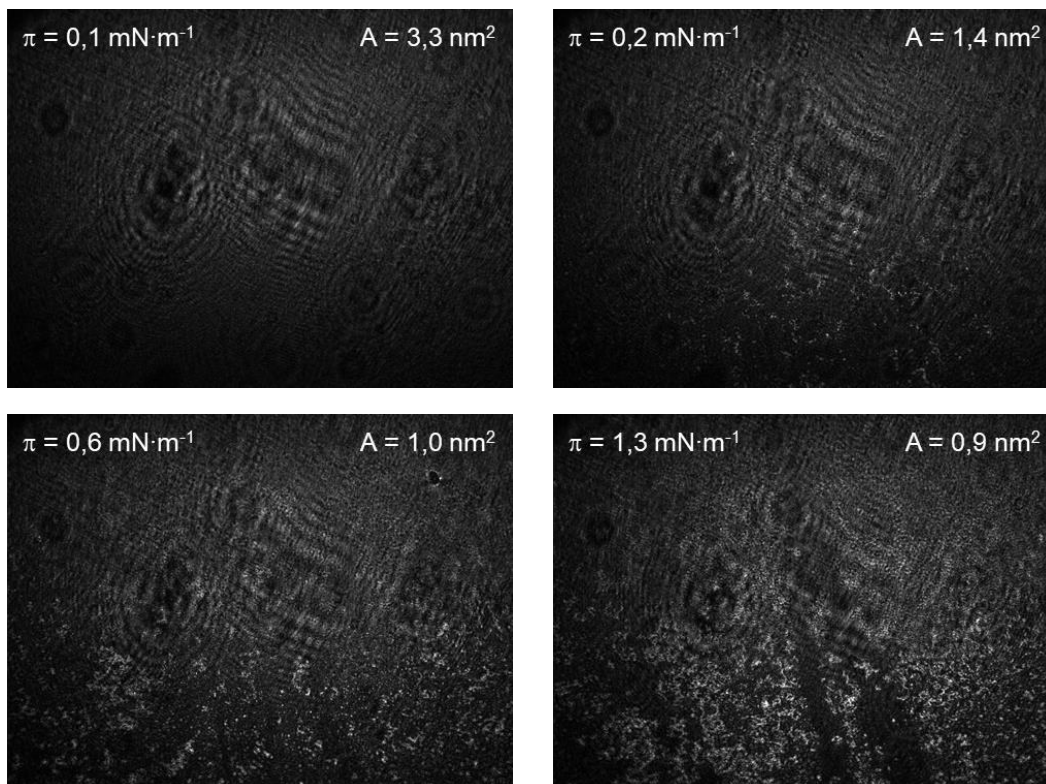
**Tabla 2.** Experimentos iniciales realizados para comparar el comportamiento de la disolución de estudio a distintas concentraciones y volúmenes empleados en la dispersión.

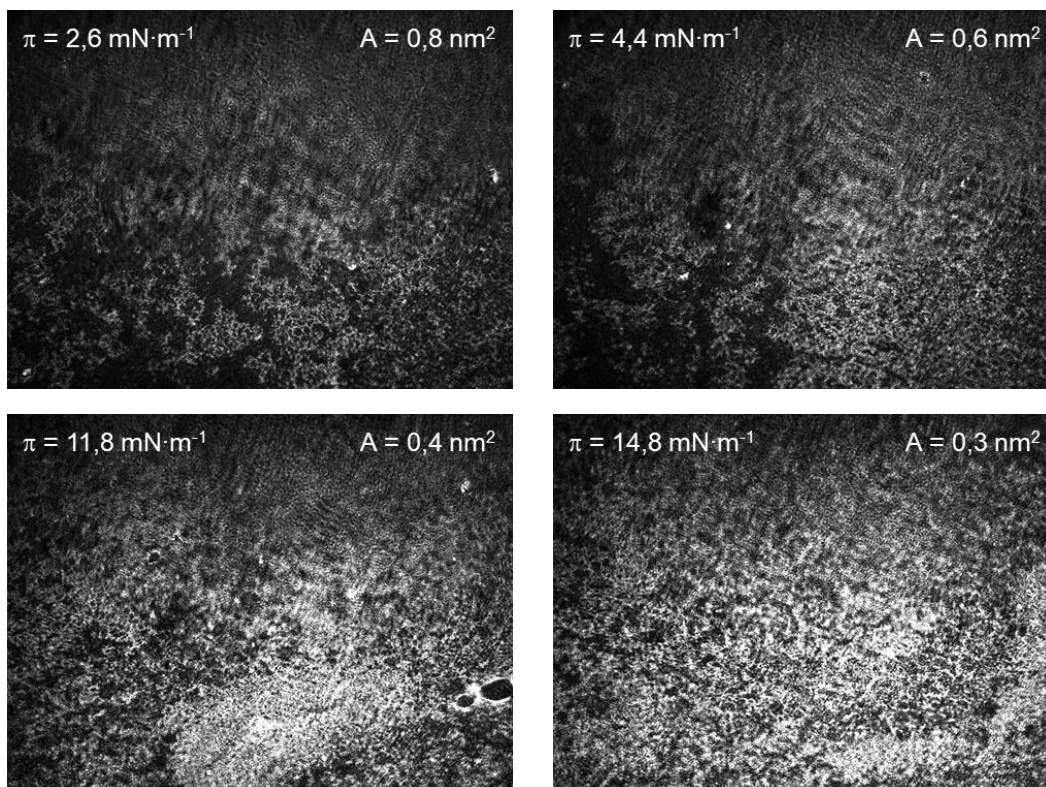
Para evitar la formación de agregados en la disolución antes de llevar a cabo su estudio, es necesario trabajar a concentraciones muy bajas. Las condiciones óptimas de experimentación son aquellas en las que se alcanza una alta presión superficial, la cual nos permite comprobar el recorrido de la molécula a través de las diferentes fases de la isoterma, y en las que el área por molécula final tiene un valor coherente (entre 0,2 y 0,4 nm<sup>2</sup>) atendiendo a su estructura molecular.



**Figura 8.** *Isoterma de compresión tras la dispersión de 7 mL de la disolución  $4 \cdot 10^{-6}$  M a  $8 \text{ cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$ .*

Bajo las condiciones seleccionadas se preparó una disolución  $4 \cdot 10^{-6}$  M y se procedió a la caracterización *in situ* de las películas por varios procedimientos. A continuación, se muestran imágenes BAM a distintas presiones superficiales:





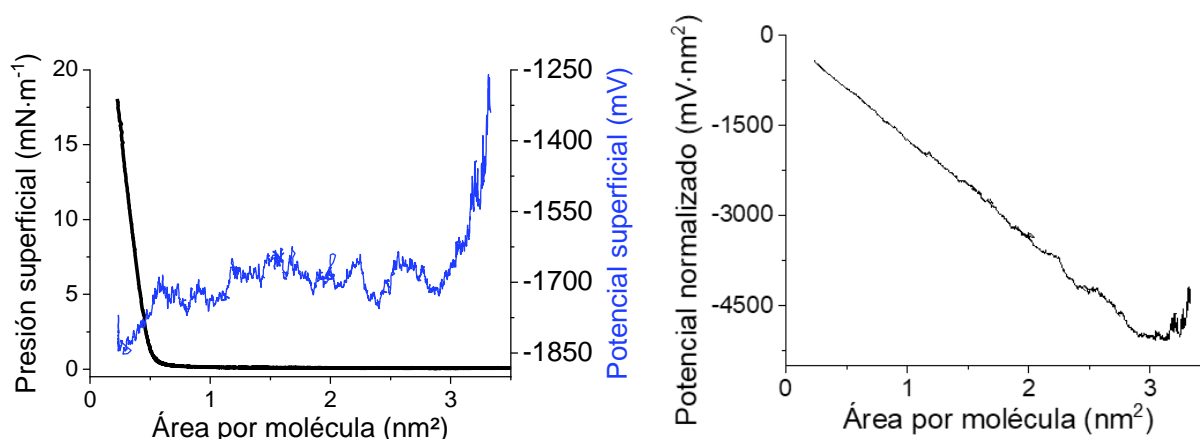
**Figura 9.** Imágenes BAM de la formación de la película de Langmuir. Escala horizontal: 7 mm.

La primera imagen tomada se corresponde con la situación inicial, antes de dar comienzo a la isoterma. A partir de la segunda fotografía, se produce la unión de pequeños grupos de moléculas formando dominios, de manera que conforme avanza la compresión de las barreras, estos aumentan en número y se asocian entre sí. Aunque al terminar la isoterma no se observe ninguna forma geométrica concreta, sí que se aprecia un gran grado de empaquetamiento de los dominios formados hasta el momento.

También se registró la isoterma de potencial superficial frente al área por molécula. Gracias a la alta sensibilidad de esta técnica es posible detectar cambios de fase que de otra forma pasarían desapercibidos. Además, a partir del potencial superficial se determinó el potencial normalizado, que nos permite obtener información sobre la orientación del vector momento dipolar de la molécula a lo largo del proceso de compresión. La ecuación<sup>16</sup> que relaciona la componente normal del momento dipolar de la molécula ( $\mu_n$ ) con el potencial medido ( $\Delta V$ ) toma como aproximación que, al tratarse de una monocapa formada por un compuesto anfipático, esta se comporta como un condensador de placas paralelas:

$$\Delta V = \frac{\mu_n}{A \cdot \epsilon_r \cdot \epsilon_0} + \Psi_0 \quad (5)$$

siendo  $A$  el área por molécula,  $\epsilon_r$  la permitividad relativa,  $\epsilon_0$  la permitividad del vacío y  $\Psi_0$  la contribución a la doble capa eléctrica por parte de la monocapa.



**Figura 10.** Izquierda: isoterma de compresión con medida de potencial superficial (línea azul). Derecha: representación gráfica de potencial normalizado frente al área por molécula.

La expresión del potencial normalizado es la siguiente:

$$Pot. \text{ normalizado } (V \cdot nm^2) = Pot. \text{ superficial } (V) \cdot \text{Área } (nm^2) \quad (6)$$

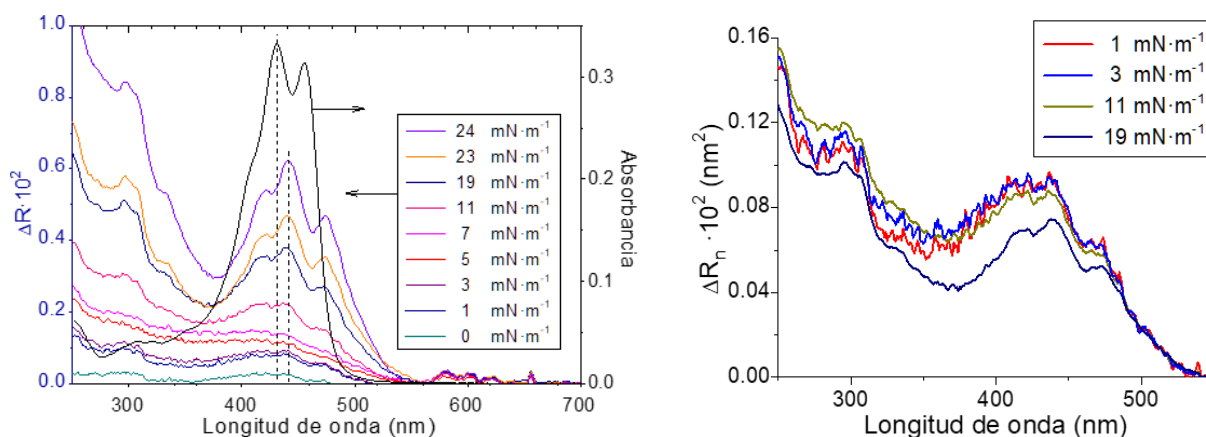
Tanto para el potencial superficial como para el potencial normalizado tiene lugar un cambio de pendiente en valores próximos a los 3 nm<sup>2</sup>, y otros dos pequeños cambios en forma de pico en torno a 3,2 nm<sup>2</sup>.

En el caso de la molécula objeto de este estudio los valores de potencial siempre son negativos, incluso antes de dar inicio la compresión de las barreras, esto es debido a que la molécula se orienta de forma que los átomos de flúor, altamente electronegativos, apunten hacia el aire.<sup>17</sup> En la figura correspondiente al potencial normalizado se observa un incremento casi monótono del valor del potencial superficial a lo largo del proceso de compresión. Ello, acorde a Demchak and Fort,<sup>18</sup> que propusieron un modelo de condensador de tres capas, es el resultado de la reorientación de las moléculas de agua, de la reorientación de la parte hidrofílica de las moléculas y otra debida a la contribución hidrófoba.

Se estudiaron también los espectros de reflexión UV-vis del compuesto en la interfase aire-agua a lo largo del proceso de compresión. Para ello, a medida que se llevaba a cabo una isoterma de compresión, se fueron registrando los espectros de absorción a diferentes presiones superficiales. Además de proporcionar los valores de absorbancia, el equipo trabaja con los valores de reflexión de la luz incidente cuando la cuba solo contiene agua ( $r$ ) y después de dispersar la disolución sobre esta ( $r_t$ ), de forma que el espectro de reflexión  $\Delta R$  mide la diferencia de los cuadrados.<sup>19</sup> Estos valores pueden normalizarse para eliminar la dependencia respecto a la densidad superficial, dando lugar al espectro de reflexión normalizada  $\Delta R_n$ , con el que se obtiene información adicional.<sup>20</sup>

$$\Delta R = |r_t|^2 - |r|^2 \quad (7)$$

$$\Delta R_n (nm^2) = \Delta R \cdot \text{Área por molécula } (nm^2) \quad (8)$$



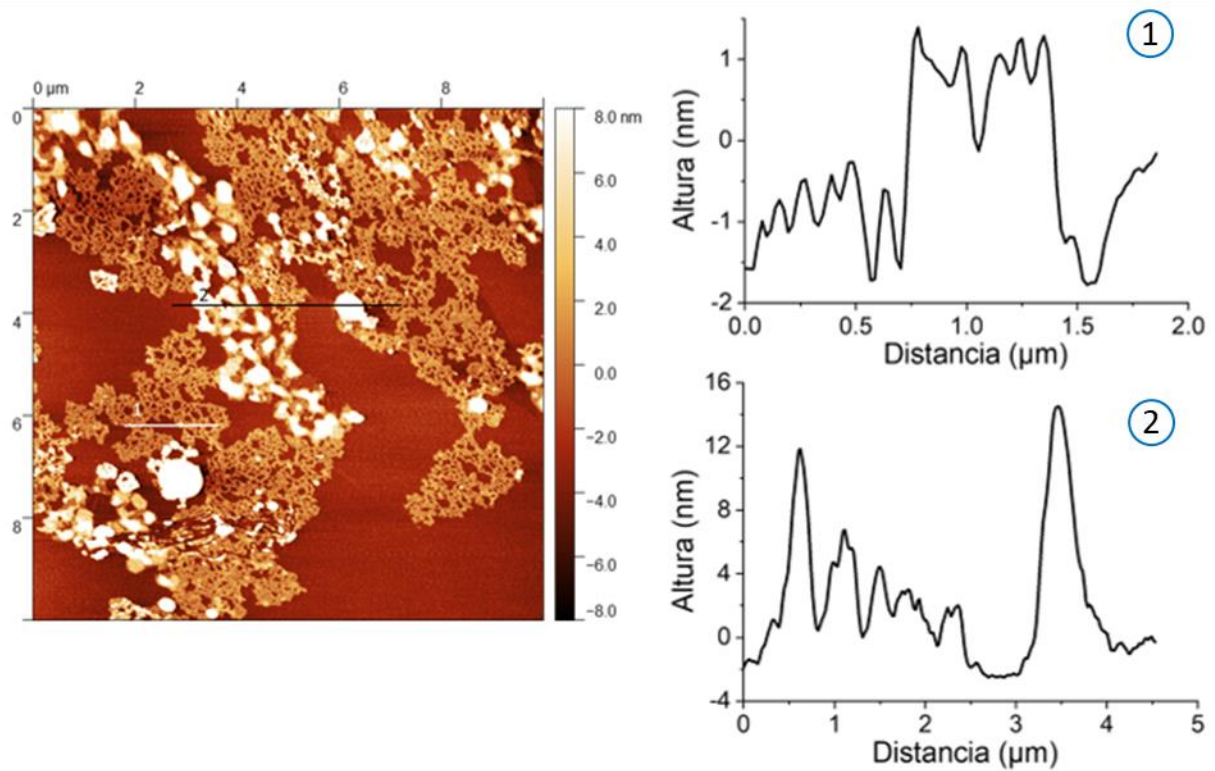
**Figura 11.** Izquierda: espectro de reflexión a diferentes presiones superficiales junto a los valores de absorbancia de un espectro UV-vis de referencia del compuesto realizado anteriormente. Derecha: espectro de reflexión normalizada a cuatro presiones seleccionadas.

Las líneas discontinuas de la gráfica de la izquierda marcan la longitud de onda de absorción máxima para el compuesto, que como se comprobó en el seguimiento de la Ley de Lambert-Beer es 431 nm, y cómo esta se ha desplazado hasta los 441 nm en el experimento actual. Se trata de un desplazamiento batocrómico (hacia longitudes de onda mayores) en el que también se ensancha la banda, siendo más fácil de apreciar conforme aumenta la presión. Esta información concuerda con la creación de agregados J, un tipo de estructura bidimensional originada en la formación de la monocapa de determinadas sustancias.<sup>21</sup>

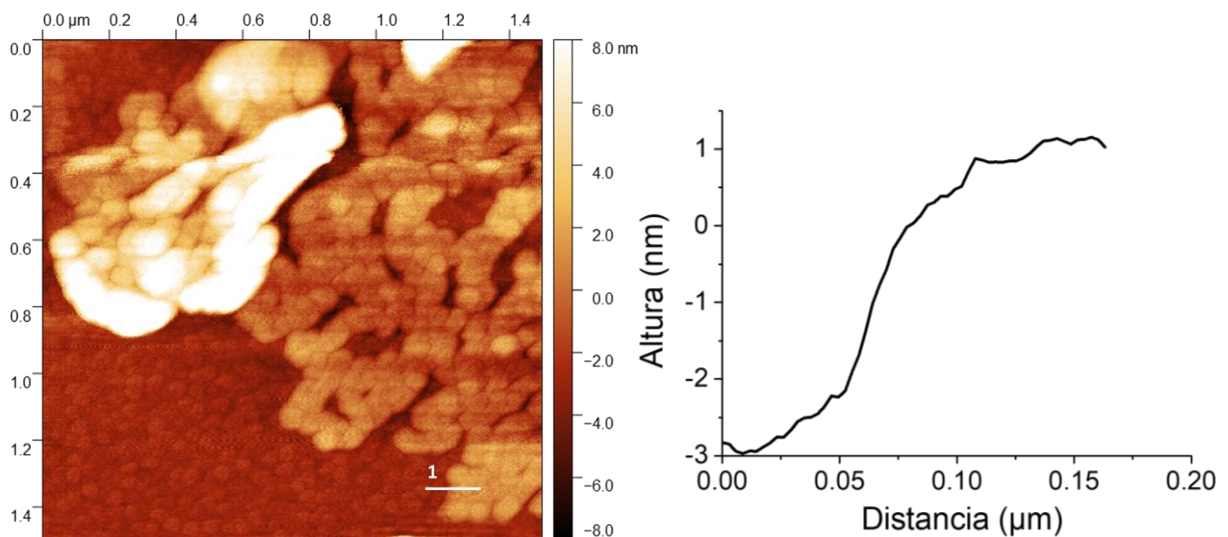
Centrándonos en la información del espectro de reflexión normalizada, podemos ver cómo la intensidad de la señal apenas cambia a presiones bajas e intermedias, notándose únicamente un pequeño cambio cuando se alcanza una presión de 19 mN·m<sup>-1</sup>, próxima al colapso de la isoterma. Esta tendencia se corresponde con el hecho de que a pesar de que la presión aumente por la compresión de las barreras, la orientación de las moléculas permanece prácticamente igual. La variación del ángulo de inclinación de las moléculas respecto al agua, que tienden a adoptar una posición vertical conforme el área disponible va disminuyendo, es extremadamente lenta.

Por último, se realizó una transferencia sobre un sustrato de mica para después estudiar la topografía del compuesto mediante microscopía de fuerza atómica. La presión de transferencia fue 10 mN·m<sup>-1</sup> y se emplearon 10 mL en la dispersión de la disolución. Se distinguen tres tipos de zonas en las imágenes. La más oscura, muy homogénea y con un cierto patrón en forma circular, es el recubrimiento del sustrato de fondo. Con un brillo ligeramente mayor se observan formas variadas, que indican la presencia de multicapas, ya que su altura oscila en torno a los 2-4 nm sobre las estructuras del fondo. La parte más clara son agregados 3D que miden entre 10 y 20 nm de altura, en ocasiones alcanzando los 60 nm.





**Figura 12.** Izquierda: imagen AFM de 10 x 10  $\mu\text{m}$  obtenida para una película LB transferida sobre un sustrato de mica. Las líneas blanca y negra representan los perfiles 1 y 2, respectivamente, analizados en la parte derecha. Derecha: perfiles de altura 1 y 2 correspondientes a las zonas señaladas en la imagen de la parte izquierda.



**Figura 13.** Izquierda: imagen AFM de 1,5 x 1,5  $\mu\text{m}$  obtenida para una película LB transferida sobre un sustrato de mica. La línea blanca representa el perfil analizado en la figura de la derecha. Derecha: perfil de altura correspondiente a la zona señalada en la figura de la izquierda.

## CONCLUSIONES

Se ha comprobado que la formación de monocapas de BOHCCMoidBF<sub>2</sub> y su posterior deposición sobre un sustrato de mica mediante la técnica de Langmuir-Blodgett es posible. Para que la formación de verdaderas monocapas sea exitosa es necesario trabajar a concentraciones del orden de  $10^{-6}$  M y utilizar volúmenes de disolución relativamente grandes a la hora de dispersar, entre 6 y 10 mL. Además de tratarse de una técnica delicada, altamente dependiente de las condiciones experimentales y por tanto del entorno en el laboratorio, las disoluciones del compuesto deben usarse lo antes posible desde su preparación, ya que se ha observado un posible envejecimiento de las mismas, que se ha abordado preparando una nueva disolución madre igual a la anterior.

Realizando diversos experimentos a partir de la compresión de películas del compuesto en la interfase aire-agua se ha podido comprender mejor la morfología de estas. Las imágenes de BAM muestran ya la aparición de dominios a bajas presiones. Acorde a los espectros de reflexión, parece que en cuanto comienza el despegue de la isoterma apenas hay variación en el ángulo de inclinación de las moléculas respecto al agua, manteniéndose este constante conforme los dominios siguen uniéndose, formando agregados bidimensionales de mayor tamaño, continuando de esta manera hasta llegar al colapso de la isoterma.

Además de cumplirse el objetivo inicial, que era la caracterización de las estructuras bidimensionales formadas por el BOHCCMoidBF<sub>2</sub>, con especial interés en su posible aplicación en las redes moleculares, al conocerse más información sobre el compuesto quedan abiertas otras vías de investigación. Tratándose de un compuesto que proporciona resultados reproducibles en sus espectros de absorción UV-vis y que da lugar a agregados J, sería de interés evaluar otras propiedades ópticas como la fluorescencia y su posible empleo en tintes.

Por otro lado, teniendo en cuenta que no se observa la formación de una película uniforme, sino de una zona homogénea de fondo sobre la que aparecen ciertas regiones de mayor altura correspondientes a la formación de multicapas y depósitos 3D, esta estructura porosa en la superficie del material podría ser aprovechada en el campo de la catálisis. Es necesario continuar con este estudio, cuya profundidad queda fuera del alcance de este TFG, a otras presiones de transferencia distintas a  $10 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$  y empleando diferentes sustratos, en particular aquellos que puedan ser de utilidad para la aplicación final del compuesto.

## BIBLIOGRAFÍA

- (1) Aswal, D. K.; Lenfant, S.; Guerin, D.; Yakhmi, J. V.; Vuillaume, D. Self Assembled Monolayers on Silicon for Molecular Electronics. *Anal. Chim. Acta* **2006**, *568* (1–2), 84–108. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2005.10.027>.
- (2) Shalf, J. M.; Leland, R. Computing beyond Moore's Law. *Computer* **2015**, *48* (12), 14–23. <https://doi.org/10.1109/MC.2015.374>.
- (3) Acharaya, S.; Shundo, A.; Hill, J. P.; Ariga, K. Langmuir Films of Unusual Components. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2009**, *9* (1), 3–18. <https://doi.org/10.1166/jnn.2009.J076>.
- (4) Tan, C.; Cao, X.; Wu, X.-J.; He, Q.; Yang, J.; Zhang, X.; Chen, J.; Zhao, W.; Han, S.; Nam, G.-H.; Sindoro, M.; Zhang, H. Recent Advances in Ultrathin Two-Dimensional Nanomaterials. *Chem. Rev.* **2017**, *117* (9), 6225–6331. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00558>.
- (5) Jin, E.; Li, J.; Geng, K.; Jiang, Q.; Xu, H.; Xu, Q.; Jiang, D. Designed Synthesis of Stable Light-Emitting Two-Dimensional Sp<sup>2</sup> Carbon-Conjugated Covalent Organic Frameworks. *Nat. Commun.* **2018**, *9* (1), 4143. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-06719-8>.
- (6) Bian, G.; Yin, J.; Zhu, J. Recent Advances on Conductive 2D Covalent Organic Frameworks. *Small* **2021**, *17* (22), 2006043. <https://doi.org/10.1002/sml.202006043>.
- (7) Geng, K.; He, T.; Liu, R.; Dalapati, S.; Tan, K. T.; Li, Z.; Tao, S.; Gong, Y.; Jiang, Q.; Jiang, D. Covalent Organic Frameworks: Design, Synthesis, and Functions. *Chem. Rev.* **2020**, *120* (16), 8814–8933. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00550>.
- (8) Wu, M.-X.; Yang, Y.-W. Applications of Covalent Organic Frameworks (COFs): From Gas Storage and Separation to Drug Delivery. *Chin. Chem. Lett.* **2017**, *28* (6), 1135–1143. <https://doi.org/10.1016/j.ccl.2017.03.026>.
- (9) Etcheverry-Berríos, A.; Olavarría, I.; Perrin, M. L.; Díaz-Torres, R.; Jullian, D.; Ponce, I.; Zagal, J. H.; Pavez, J.; Vásquez, S. O.; van der Zant, H. S. J.; Dulić, D.; Aliaga-Alcalde, N.; Soler, M. Multiscale Approach to the Study of the Electronic Properties of Two Thiophene Curcuminoid Molecules. *Chem. - Eur. J.* **2016**, *22* (36), 12808–12818. <https://doi.org/10.1002/chem.201601187>.
- (10) Patwardhan, S.; Kocherzhenko, A. A.; Grozema, F. C.; Siebbeles, L. D. A. Delocalization and Mobility of Charge Carriers in Covalent Organic Frameworks. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115* (23), 11768–11772. <https://doi.org/10.1021/jp202399u>.
- (11) Bai, G.; Yu, C.; Cheng, C.; Hao, E.; Wei, Y.; Mu, X.; Jiao, L. Syntheses and Photophysical Properties of BF<sub>2</sub> Complexes of Curcumin Analogues. *Org. Biomol. Chem.* **2014**, *12* (10), 1618–1626. <https://doi.org/10.1039/C3OB42201A>.
- (12) *The Nobel Prize in Chemistry 1932*. NobelPrize.org. <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1932/langmuir/facts/> (accessed 2022-06-22).
- (13) Barnes, G.; Gentle, I. *Interfacial Science: An Introduction*; OUP Oxford, 2011.
- (14) PubChem. *Chloroform*. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/6212> (accessed 2022-06-22).
- (15) *Katherine Blodgett | Lemelson*. <https://lemelson.mit.edu/resources/katherine-blodgett> (accessed 2022-06-22).
- (16) Helmholtz, H. *Abhandlungen Thermodyn.* **1902**, *51*.
- (17) Broniatowski, M.; Macho, I. S.; Miñones, J.; Dynarowicz-Łątka, P. Properties of Langmuir Monolayers from Semifluorinated Alkanes. *Appl. Surf. Sci.* **2005**, *246* (4), 342–347. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2004.11.038>.
- (18) Demchak, R. J.; Fort, T. Surface Dipole Moments of Close-Packed Un-Ionized Monolayers at the Air-Water Interface. *J. Colloid Interface Sci.* **1974**, *46* (2), 191–202. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(74\)90002-2](https://doi.org/10.1016/0021-9797(74)90002-2).
- (19) Orrit, M.; Möbius, D.; Lehmann, U.; Meyer, H. Reflection and Transmission of Light by Dye Monolayers. *J. Chem. Phys.* **1986**, *85* (9), 4966–4979. <https://doi.org/10.1063/1.451735>.

- (20) Cea, P.; Martín, S.; Villares, A.; Möbius, D.; López, M. C. Use of UV–vis Reflection Spectroscopy for Determining the Organization of Viologen and Viologen Tetracyanoquinodimethanide Monolayers. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110* (2), 963–970. <https://doi.org/10.1021/jp055673o>.
- (21) Shelkownikov, V. V.; Ivanova, Z. M.; Plekhanov, A. I.; Spesivtsev, E. V.; Rykhliitsky, S. V. Formation of Pseudoisocyanine J-Aggregates during Thin-Film Formation. *J. Appl. Spectrosc.* **2009**, *76* (1), 66–72. <https://doi.org/10.1007/s10812-009-9148-4>.