

UNIVERZITA KARLOVA
PŘÍRODOVĚDECKÁ FAKULTA
KATEDRA ORGANICKÉ A JADERNÉ CHEMIE

CHARLES UNIVERSITY
FACULTY OF SCIENCES
DEPARTMENT OF ORGANIC AND NUCLEAR CHEMISTRY



AUTOREFERÁT DISERTAČNÍ PRÁCE / SUMMARY OF THE PHD THESIS

PŘÍPRAVA MODULÁRNÍCH PRVKŮ PRO MOLEKULOVOU ELEKTRONIKU
SYNTHESIS OF MODULAR COMPONENTS FOR MOLECULAR ELECTRONICS

MICHAL VALÁŠEK

Supervisors:

Doc. RNDr. Václav Všetěčka, CSc.

RNDr. Jaroslav Pecka

Praha / Prague

2010

Obsah / Table of contents

1. Úvod / Introduction	2 / 3
2. Cíle disertační práce / Aims of the work	4 / 5
3. Výsledky a diskuse / Results and discussion	6 / 11
3.1 Příprava pyridiniových oligomerů / Preparation of pyridinium oligomers	6 / 11
3.2 Molekulové izolátory / molecular isolators	7 / 12
3.3 Molekulové diody / molecular diodes	7 / 12
3.4 Molekulové senzory / molecular sensors	8 / 13
3.5 Samoskladné cyklobutadienové komplexy / Self-assembled cyclobutadienyl cobalt complexes	9 / 14
3.6 Fyzikálně-chemické studie připravených funkčních prvků / Physico-chemical studies of molecular electronics components	10 / 15
4. Závěr / Conclusion	16 / 18
5. Poděkování / Acknowledgements	20 / 21
6. Seznam publikací a prezentací / List of publications and presentations	22
Publikace / Publications:	22
Vybrané konferenční příspěvky / Selected conference contributions:	23
7. Literatura / References	25

1. Úvod

V posledních desetiletích jsme svědky překotného pokroku v oblasti nanotechnologií, tj. ve vývoji materiálů nebo zařízení, jejichž prostorová struktura je kontrolována s přesností v řádu nanometrů. Jednou z hybných sil této technologické revoluce je elektronický průmysl, jehož základními požadavky jsou: malé rozměry součástek, které zároveň zvýší rychlost jejich funkce, nižší spotřeba materiálu při jejich výrobě, dále menší tepelné ztráty, tj. menší spotřeba energie a tím samozřejmě nižší celková cena výrobku. Požadavek výpočetních a informačních společností na zrychlování počítačových procesorů a zvyšování paměťové kapacity vede k miniaturizaci elektronických součástek až za hranice možností současných křemíkových technologií, tj. na molekulovou úroveň. Již v roce 1965 předpověděl Gordon Moore,¹ jeden ze zakladatelů společnosti Intel, že počet tranzistorů v křemíkovém čipu se zdvojnásobí přibližně každých 18-24 měsíců, tento trend v elektronice pokračuje v neomezené míře již po více jak 40 let.

Logickou alternativou k současným křemíkovým technologiím, které připravují elektronické součástky metodou „odshora-dolů“ („top-down“), je molekulová elektronika vycházející z opačného přístupu „zespodu-nahoru“ („bottom-up“).

Již od sedmdesátých let 20. století, kdy Aviram s Ratnerem teoreticky popsali molekulovou diodu,² se zájem celé řady fyziků, chemiků a technologů ubírá k molekulové elektronice.^{3,4,5,6,7,8} Tu můžeme definovat jako technologii využívající jednotlivé molekuly, skupiny molekul, uhlíkaté nanotrubičky, nanokovové nebo polovodivé vodiče a polymery, které vykazují elektronické funkce.

Pro konstrukci složitějších elektronických komponent je nezbytné spojení jednotlivých molekul do komplexních funkčních nanoobjektů, kterým se zabývá „stavebnicové“ (modulární) chemie.^{9,10} Pojem modulární chemie v sobě obecně zahrnuje spojení jednotlivých modulů do tvarově neměnných molekulárních objektů. Jednotlivé moduly jsou tvořeny rigidními, nebo částečně rigidními sloučeninami přesně definované velikosti.¹¹ Spojení jednotlivých modulů může být dosaženo buď samoorganizací („self-assembly“) využívající nekovalentních interakcí jako například vodíkové vazby,^{12,13,14} nebo pomocí pevných kovalentních vazeb.¹⁵

Řada výzkumných skupin se proto zabývá přípravou jednotlivých funkčních molekul a modulů, jejich spojováním do složitějších objektů a studiem fyzikálních a chemických vlastností pro další možné aplikace v molekulové elektronice, materiálové chemii a dalších oborech vědy.

2. Cíle disertační práce

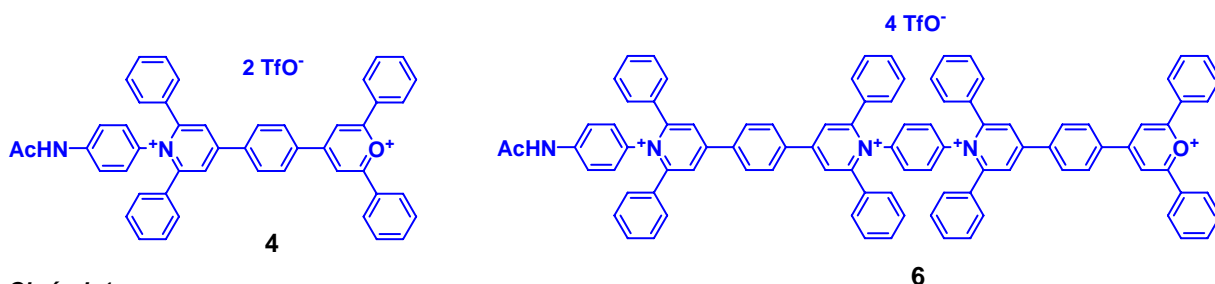
S ohledem na dlouhodobý zájem našeho pracoviště v oblasti molekulové elektroniky bylo cílem této disertační práce prozkoumat možnosti přípravy nových modulárních molekul a jednotek odvozených od pyridinových, karboranových, bicyklo[2.2.2]oktanových a (η^4 -cyklobutadien)(η^5 -cyklopentadienyl) kobaltových derivátů. Tento obecný cíl zahrnoval několik dílčích úkolů, při kterých bylo třeba vypracovat obecnou metodiku přípravy a separace těchto látek.

1. Vypracovat vhodnou metodu pro přípravu pyridiniových oligomerů přesně definované délky a připravit série těchto oligomerů zakončených různými funkčními skupinami pro další elektrochemické a spektroskopické studie těchto látek. Dále pak nalézt jednoduchou metodu pro přípravu pyridinových oligomerů, které by byly na obou stranách zakončeny funkčními skupinami (alkylsulfanylová a acetylsulfanylová skupina) vykazujícími afinitu k povrchu kovů (zlata) pro další vodivostní, elektrochemické a spektroskopické studie těchto oligomerů po předchozím zakotvení mezi vodivé elektrody.
2. Připravit sérii „molekulových izolátorů“ na bázi derivátů bicyklo[2.2.2]oktanu, 1,12-dikarba-*kloso*-dodekaboranu a 1,10-dikarba-*kloso*-dekaboranu.
3. Připravit sérii „molekulových diod“ (D-I-A molekul), ve kterých bude akceptorní část tvořená pyridiniovým oligomerem a donorní část tvořená (η^4 -tetraarylcyklobutadien)(η^5 -cyklopentadienyl) kobaltovým komplexem vzájemně oddělena sérií „molekulových izolátorů“.
4. Prostudovat možné využití čtvercově symetrických (η^4 -tetraarylcyklobutadien)(η^5 -cyklopentadienyl) kobaltových komplexů pro konstrukci různých molekulových zařízení, kde by tyto komplexy fungovaly jako čtvercové spojky, které by byly propojeny funkčními molekulami a mohly by fungovat například jako molekulové senzory.
5. Připravit samoskladné deriváty (η^4 -tetraarylcyklobutadien)(η^5 -cyklopentadienyl) kobaltových komplexů, zejména s ohledem na možnou funkcionalizaci cyklopentadienylového kruhu, kdy bude nezbytné prostudovat možnosti substituce tohoto kruhu.

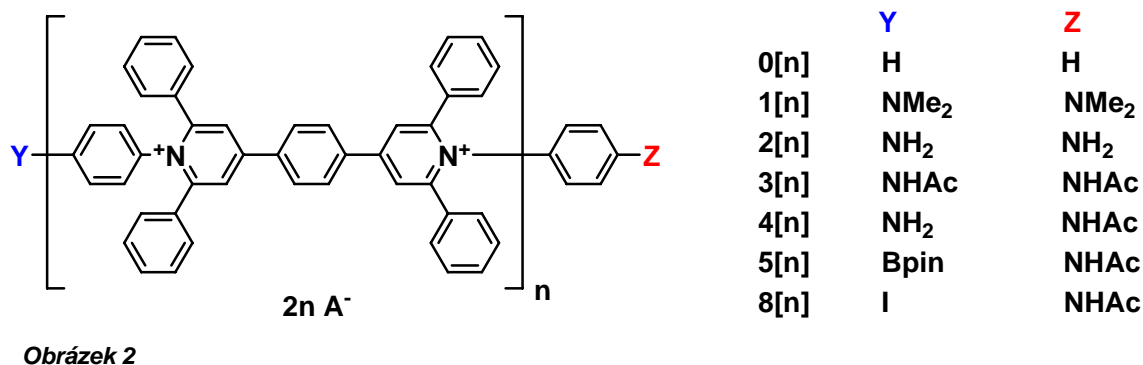
3. Výsledky a diskuse

3.1 Příprava pyridiniových oligomerů

Pro přípravu přesně definovaných pyridiniových oligomerů byla vypracována metoda, díky níž je možné cíleně připravit pyridiniové oligomery požadované délky. Tato metoda je založena na přípravě monofunkčních stavebních jednotek **4** resp. **6** (Obrázek 1).¹⁶

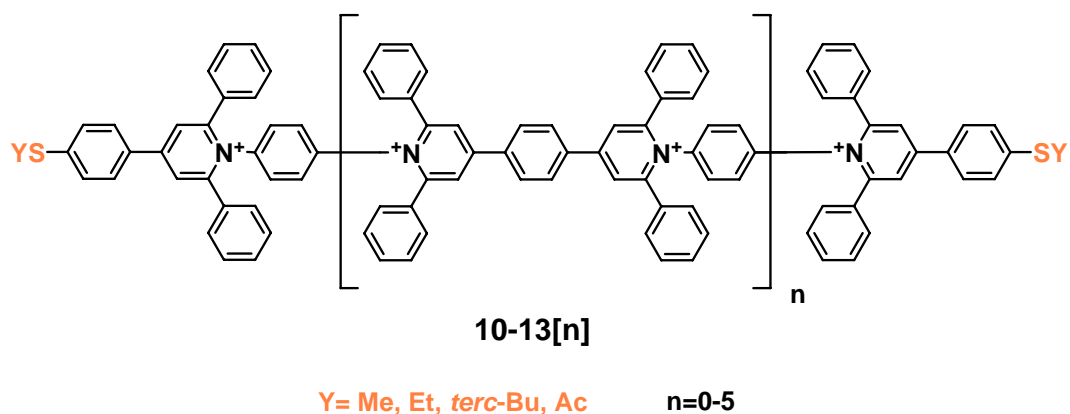


Obecná struktura některých takto připravených pyridiniových oligomerů a jejich číslování je znázorněna na Obrázku 2.



Přesně definované oligomery **3[n]** ($n=1-5$), zakončené acetamino skupinou, byly připraveny reakcí „pyrylium-pyridinia“ **4** resp. **6** s amino skupinou *p*-fenylendiaminu, resp. monomeru **2[1]** nebo oligomerů **2[n]**. Takto připravené oligomery **3[n]** mohou být dále kyselé hydrolyzovány na oligomery **2[n]** zakončené amino skupinou. Mimo výše zmíněné pyridiniové oligomery byla připravena také série monomerů (**6[1]**, **7[1]**, **9[1]**), majících koncové fenyleny perfluorované a to pro další elektrochemické a spektroskopické studie.

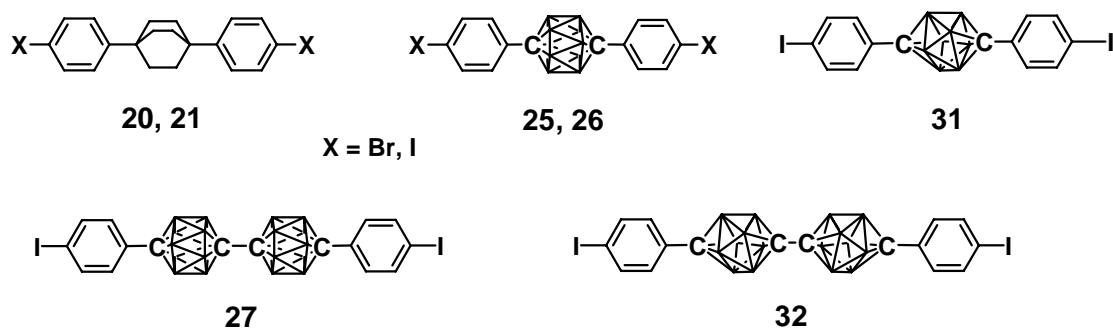
Pro vodivostní studie těchto pyridiniových oligomerů v závislosti na délce řetězce byly připraveny oligomery **10-13[n]** zakončené alkylsulfanylovými resp. acetylsulfanylovými skupinami jak je znázorněno na *Obrázku 3*. Příprava těchto oligomerů vychází z reakce vhodně substituovaných pyryliových derivátů s amino skupinou *p*-fenylendiaminu, resp. monomeru **2[1]** nebo oligomerů **2[n]**.



Obrázek 3

3.2 Molekulové izolátory

Jako molekulové izolátory, látky vedoucí hůře elektrických proud, byly připraveny deriváty bicyklo[2.2.2]oktanu **20**, **21**, dále pak deriváty monomeru a dimeru 1,12-dikarba-*kloso*-dodekaboranu **25-27** a 1,10-dikarba-*kloso*-dekaboranu **31**, **32** (*Obrázek 4*).

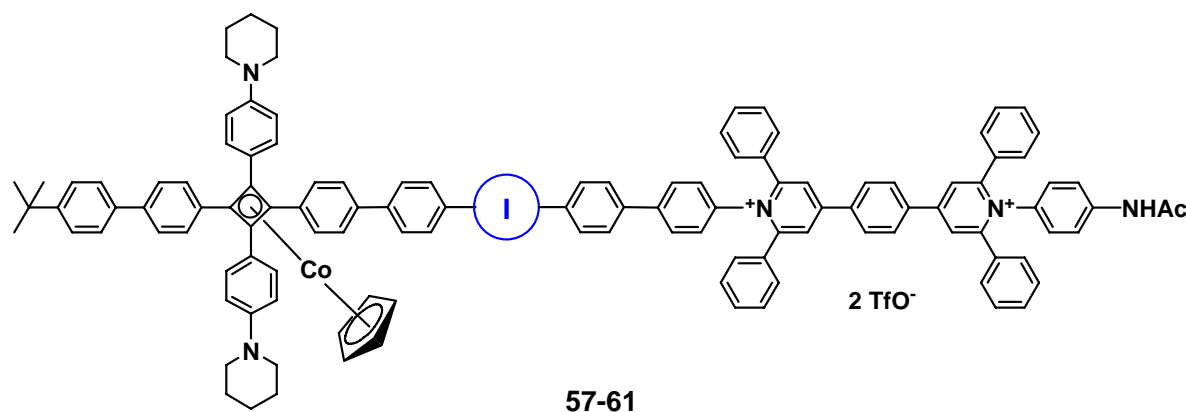


Obrázek 4

3.3 Molekulové diody

Za účelem studia monomolekulových diod byla navržena a připravena série látek **57-61** (*Obrázek 5*), které se skládaly z pyridiniového monomeru (akceptorní část) a (η^4 -tetraaryl

cyklobutadien)(η^5 -cyklopentadienyl) kobaltového komplexu (donorní část), jež byly vzájemně odděleny různými molekulovými izolátory. Byla vypracována a optimalizována metoda pro přípravu a separaci kobaltových komplexů, stejně tak i metoda vzájemného spojení tří typově odlišných částí molekulových diod. Pro srovnání vlivu molekulového izolátoru na funkci těchto látek byla také připravena sloučenina **56**, ve které je donorní část spojena přímo s elektronovým akceptorem.

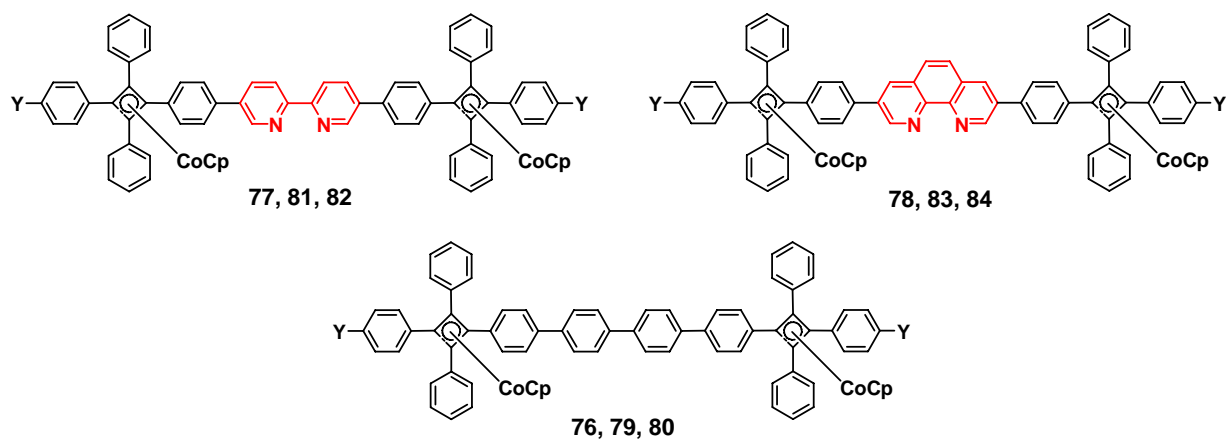


Obrázek 5

3.4 Molekulové senzory

Dále byly navrženy a připraveny molekulové nanosenzory, ve kterých jsou kobaltové komplexy cyklobutadienu spojeny přes aktivní centrum. Tyto nanosenzory by pak vzhledem ke komplexačním vlastnostem aktivního centra vůči danému analytu a po předchozím uchycení mezi zlaté elektrody, mohly sloužit ke konstrukci molekulárně chemických senzorů, tranzistorů (molchemFET) a logických sítí, ve kterých by byla zaznamenána změna vodivosti po komplexaci aktivního centra s analytem. Jak je známo, tak například 1,10-fenanthrolin nebo 2,2'-bipyridyl snadno komplexují přechodné kovy (měď, železo, ruthenium, vanad), tyto komplexy kovů mimo jiné také vykazují afinitu k organofosfátům obsaženým například v organických hnojivech nebo nervových plynech (Sarin, Tabun,...). Byla připravena série dimerních komplexů **76-84** (Obrázek 6), pro další vodivostní měření mezi zlatými elektrodami nás dále budou zajímat molekuly **79-84**, zakončené alkylsufanylovými skupinami. Tyto komplexy však byly připraveny jako směs izomerů,

kteří mají alkylsulfanylové skupiny na jednotlivých kobaltových komplexech dimeru jak v polohách horizontálních, tak i vertikálních. Separace směsí izomerů **79-84** se však stejně jako v případě výchozích komplexů (**71**, **72**, **74**, **75**) nezdařila. Pouze komplexy **76-78**, bez koncové alkylsulfanylové skupiny, se podařilo připravit izomerně čisté.

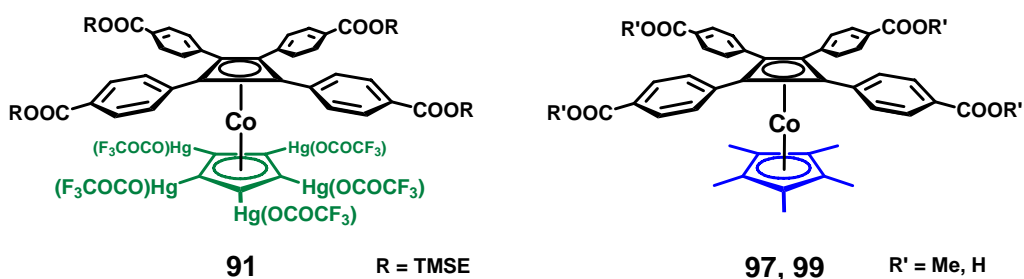


Obrázek 6

Y=H, SMe, *tert*-BuS

3.5 Samoskladné cyklobutadienové komplexy

Jak je známo tak komplexy s vhodně substituovaným Cp kruhem (permerkurovaným) vykazují afinitu k povrchu kovů (zlata) nebo rtuti,^{17,18} proto byl připraven tetraester komplexu **91** mající pentakis(trifluoracetylmerkurovaný) Cp kruh. Bylo vyzkoušeno několik chránících skupin karboxylové kyseliny ve formě esteru (*tert*-butyl, methyl a trimethylsilylethyl-TMSE). Jako nejvhodnější chránění karboxylové kyseliny byl zvolen trimethylsilylethyl ester, který se relativně snadno odstraní pomocí TBAF, po ukotvení komplexu na povrch kovu. Komplex **91** tak bude sloužit ke studiu samoskladby těchto komplexů na površích kovů.



Obrázek 7

Pro další možné aplikace čtvercově symetrických samoskladných tetrakarboxylových komplexů na různě modifikovaných površích (peralkylovaný křemík, oxidy kovů, atd), byl připraven komplex **97** resp. **99**, mající Cp kruh pentametylovaný. Pentaallylovaný komplex, který by bylo možno dále funkcionalizovat se však nepodařilo připravit.

3.6 Fyzikálně-chemické studie připravených funkčních prvků

Výše připravené deriváty by měly sloužit jako funkční prvky v molekulárně elektronických zařízeních. A to zejména jako molekulové vodiče, diody, senzory, nebo samoskladné objekty. Pro pochopení jejich vlastností je prováděna řada fyzikálně chemických měření na spolupracujících pracovištích na University of Colorado v Boulderu, v Brookhaven National Laboratory (Upton, U.S.A.) a na ÚFCH JH AVČR. Vzhledem ke složitosti těchto molekul a přes velké úsilí byl z výše připravených sloučenin více studovány jen pyridiniové oligomery, který by měl fungovat jako molekulové vodiče. U takto elektronově separovaných systémů se předpokládá, že po jedoelektronové redukci by docházelo k elektronovému přenosu elektronovým přeskokem z jedné jednotky na druhou.¹⁹ Za tímto účelem byl intenzivně studován radikál kation získaný jedoelektronovou redukcí pyridiniového monomeru a to jak elektrochemicky, tak i pulzní radiolýzou, redoxní titrací, UV-vis, NIR a EPR spektroskopii.^{20,21,22,16} Na základě těchto měření bylo zjištěno, že struktura radikál kationtu odpovídá plně delokalizované struktuře. Stejně tak bylo dosaženo zajímavých výsledků při studiu rozpustnosti těchto oligomerů v závislosti na volbě aniontu.

Ostatní funkční molekulárně elektronické prvky (vodiče, diody, izolátory a senzory) jsou a budou dále studovány na spolupracujících pracovištích. Měření takto komplexních molekul je však velice složité a vyžadují hlubší studium a více času než se původně očekávalo.

4. Závěr

Tato disertační práce se zabývá problematikou přípravy molekulárních modulů a to molekulových vodičů, izolátorů, diod, senzorů a samoskladných prvků, které mohou nalézt uplatnění v molekulové elektronice.

V první části práce (kapitola 4.1) byla vypracována metodika přípravy „molekulových vodičů“, založených na oligomerech pyridinových solí. Využitá strategie vychází z elegantního prodlužování pyridiniového řetězce o jednu nebo dvě jednotky pomocí reakce koncové amino skupiny s monofunkční pyrylium-pyridinovou jednotkou **4** nebo **6**. Takto byly připraveny série pyridinových oligomerů **2[n]** a **3[n]** (kde $n=1-5$) přesně definované délky bez nutnosti složité separace směsi oligomerů. Mimo takto připravené oligomery zakončené amino nebo acetamino skupinou, byla připravena i řada substituovaných monomerů zakončených různými funkčními skupinami **0[1]**, **1[1]**, **4[1]** a **5-9[1]**, které pak sloužily k připojování k dalším funkčním prvkům pomocí Suzukiho couplingu (**5[1]** a **8[1]**), a nebo k dalším elektrochemickým studiím vlivu koncových skupin nebo různé substituce na oxidačně redukční vlastnosti pyridiniových jednotek (**0,1,4,6,7,8,9[1]**).

V další části práce (kapitola 4.2) byl vypracován vhodný postup pro přípravu pyridiniových oligomerů zakončených alkylsulfanylovými skupinami **10-12[n]** nebo také acetylsulfanylovou skupinou **13[n]**. Příprava jednotlivých oligomerů vycházela z různých substituovaných pyryliových solí **14-17**, které byly zreagovány s amino skupinou na obou koncích již dříve připravených pyridinových oligomerů **2[n]**. Tyto sloučeniny dále slouží ke studiu vodivosti těmito konjugovanými oligomery v závislosti na délce řetězce a to po předchozím zakotvení mezi kovové elektrody.

Následující část (kapitola 4.3) se zabývá přípravou „molekulových izolátorů“ založených na rigidních bicyklo[2.2.2]oktanových (**20,21**), 1,12-dikarba-*kloso*-dodekaboranových (**25-27**) a 1,10-dikarba-*kloso*-dekaboranových (**31,32**) jednotkách zakončených na obou koncích 4-jod nebo 4-bromfenylem. V případě *p*-dikarba-*kloso*-karboranových jednotek byly připraveny jak jejich monomery, tak i dimery a to pro další studium elektronového přenosu molekulovými izolátory.

Další část (kapitola 4.4) pojednává o přípravě série pěti „molekulových diod“ **57-61**, ve kterých je akceptorní část, tvořená pyridiniovým oligomerem a donorní část, tvořená (η^4 -tetraarylcyklobutadien)(η^5 -cyklopentadienyl) kobaltovým komplexem, vzájemně oddělena sérií „molekulových izolátorů“. Nejprve byl připraven vhodně substituovaný izomer (η^4 -*trans*-

tetraarylcyklobutadien)(η^5 -cyklopentadienyl)kobaltového komplex **42**, který byl následně spojen s různými molekulovými izolátory (**20,21,25-27,31,32**), pro další spojení s pyridinovou jednotkou bylo vyzkoušeno několik reakčních cest, z nichž však nejlepší metoda vychází z dalšího Suzukiho couplingu a následné reakce koncové amino skupiny s pyrylium-pyridiniovou jednotkou **4**.

Dále (kapitola 4.5) bylo připraveno několik derivátů čtvercově symetrických (η^4 -tetraarylcyklobutadien)(η^5 -cyklopentadienyl) kobaltových komplexů **73-75**, které byly spojeny přes sensorickou část, kterou byla buď 1,10-fenanthrolinová **62** nebo 2,2'-bipyridylová **63** jednotka. Takto byla připravena série molekulárních senzorů **76-84**, z nichž se však podařilo připravit izomerně čisté jen nesubstituované deriváty **76-78**. V případě zbylých sérií látek **79-84**, funkcionalizovaných alkylsulfanyly, se i přes velké úsilí nepodařilo jednotlivé směsi polohových izomerů separovat.

V poslední části (kapitola 4.6) je pojednáváno o přípravě samoskladných derivátů čtvercově symetrických komplexů (η^4 -tetraarylcyklobutadien)(η^5 -cyklopentadienyl) kobaltových komplexů **91, 97, 99**, a dále tu jsou diskutovány možnosti substituce cyklopentadienylového kruhu.

V samostatné části jsou pak diskutovány fyzikálně chemické vlastnosti některých připravených látek. Detailně však byly zatím prostudovány jen některé pyridinové oligomery a to pomocí řady spektroskopických (pulzní radiolýzy, UV, NIR, EPS) a elektrochemických metod. Dle dosavadních výsledků měření se ukazuje, že tyto pyridiniové oligomery jsou vhodné jako elektronakceptorní molekulové vodiče, což je v souladu s naším původním očekáváním. Veškeré další připravené deriváty však zatím čekají na spolupracujících pracovištích (Boulder, Brookhaven) na změření a detailnější studium jejich vlastností.

Celkově bylo připraveno 121 nových sloučenin v několika sériích, z nichž byla většina plně charakterizována, a jejich struktura byla prokázána hlavně kombinací NMR, hmotnostní a infračervené spektroskopie a elementární analýzou. Některé výsledky již byly publikovány.^{16,20,21,22,23}