



# PROYECTOS SINÉRGICOS 2018 EN I+D

**ACRONIMO: QUIMTRONIC**

**TITULO PROYECTO: QUÍMICA DISRUPTIVA EN LA NANOESCALA PARA  
ELECTRÓNICA ORGÁNICA Y FLEXIBLE**

**PRESUPUESTO CONCEDIDO: 807.400,00 €**

Madrid, 1 de febrero de 2023

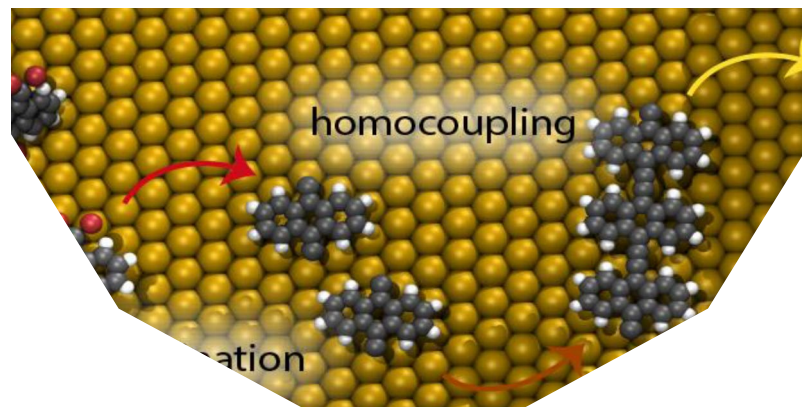
# QUIMTRONIC - ¿Quiénes participamos?



David Écija

**Molecular Nanoarchitectonics on Surfaces**  
IMDEA-Nanoscience Institute  
Campus de Cantoblanco, Madrid

## QUIM- TRONIC



Nazario Martín

**Molecular Organic Materials**  
Universidad Complutense de Madrid  
Facultad de Ciencias Químicas/  
IMDEA-Nanoscience Institute



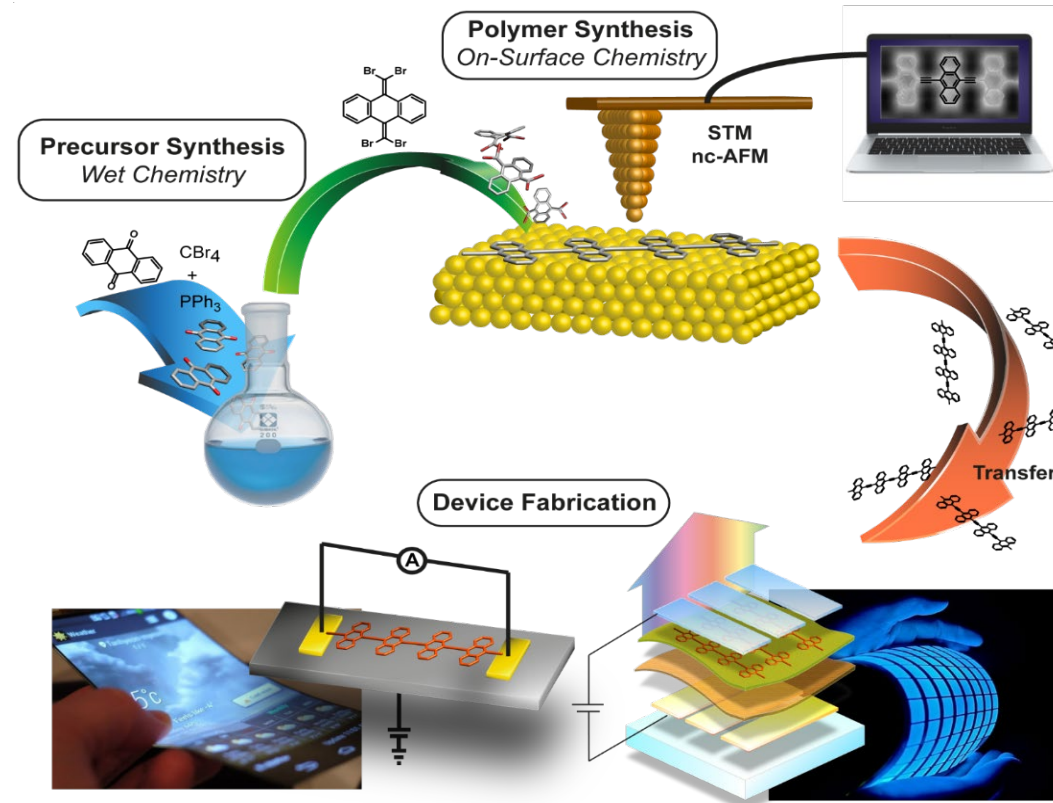
**Comunidad  
de Madrid**

Programa: Y2018/NMT-4783 (QUIMTRONIC-CM)  
Convocatoria: SYG-S2018



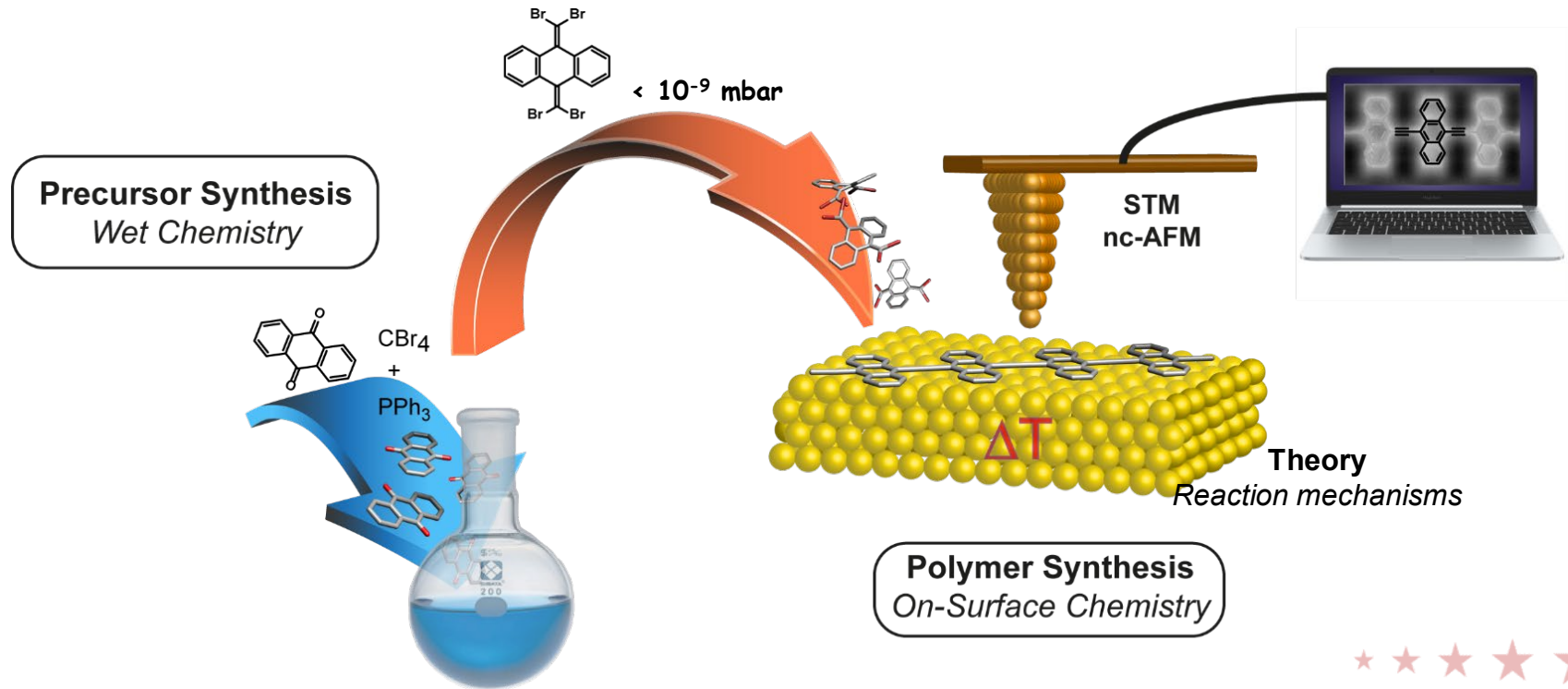
# QUIMTRONIC - ¿Qué objetivos planteamos?

- QUIMTRONIC es una aproximación disruptiva a la síntesis de nanomateriales poliméricos conjugados para dispositivos electrónicos de nueva generación. Sus objetivos situarán a nuestra Comunidad en condiciones de competir dentro del mercado de productos tecnológicos de alto valor añadido.
- QUIMTRONIC pretende solventar las limitaciones de la química orgánica convencional conjugando el conocimiento de la síntesis química orgánica avanzada con el de la física de la materia condensada.



# QUIMTRONIC - ¿Qué resultados hemos obtenido?

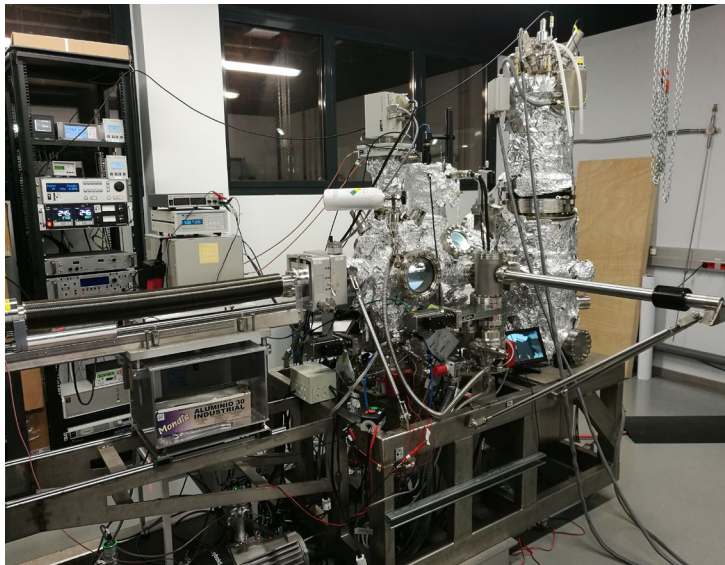
- Se ha descrito una nueva reacción, sin precedentes, altamente versátil para acceder a sistemas poliméricos  $\pi$ -conjugados 1D con topología trivial y no trivial, cuasimetálicos, de gran interés en electrónica orgánica.



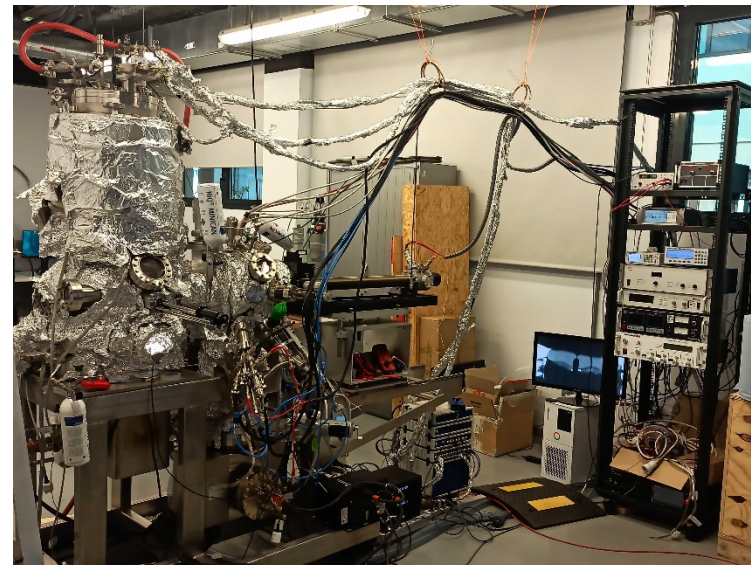


# QUIMTRONIC - ¿Qué resultados hemos obtenido?

- Mejora de un equipo de vanguardia de ultra-alto vacío equipado con nc-AFM/STM (LT nc-AFM/STM).
- Adquisición y puesta en funcionamiento de un equipo de vanguardia de ultra-alto vacío equipado con nc-AFM/STM y capaz de medir dispositivos *in operando* (LT Device-STM).
- Dichas actuaciones han permitido al consorcio situarse como líderes en España en la técnica de nc-AFM/STM en ciencia de superficies, con relevancia a nivel internacional.



Low Temperature nc-AFM/STM



Low Temperature Device-STM

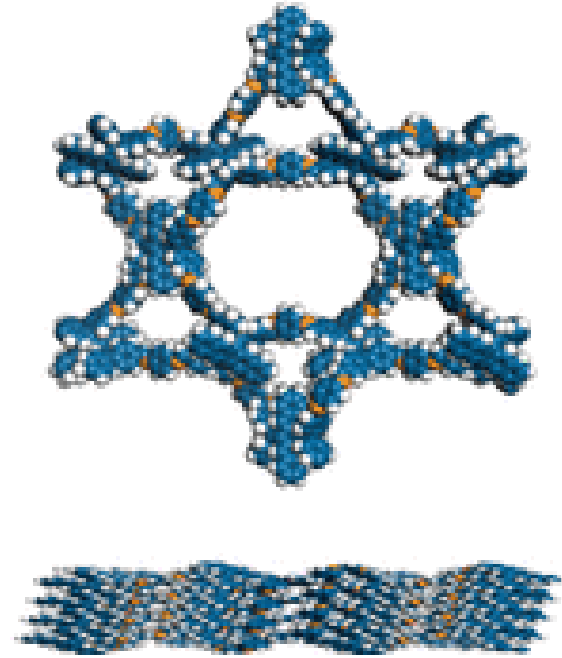
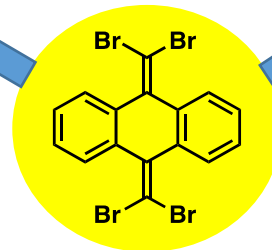
# QUIMTRONIC- ¿Qué resultados hemos obtenido?



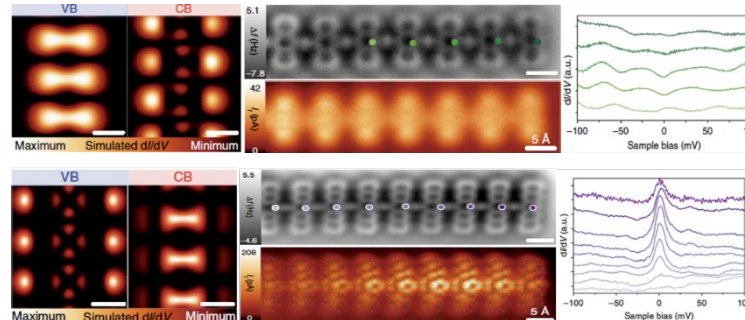
**Materiales emisores**



**TBQs**



**Síntesis en superficie**

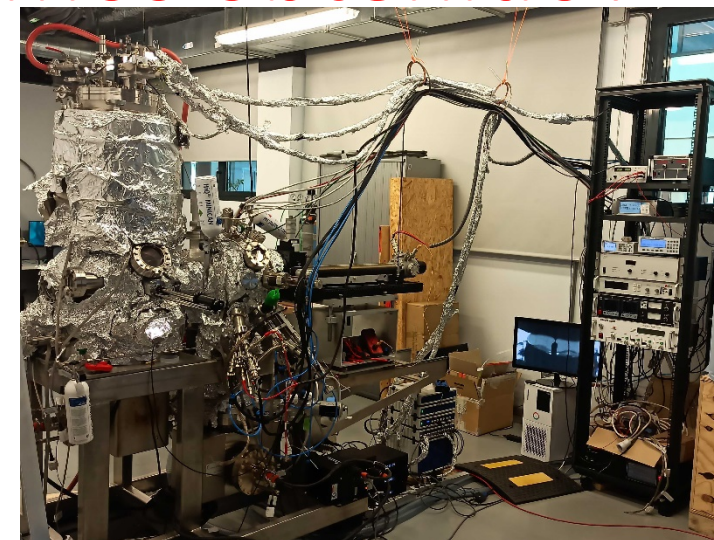
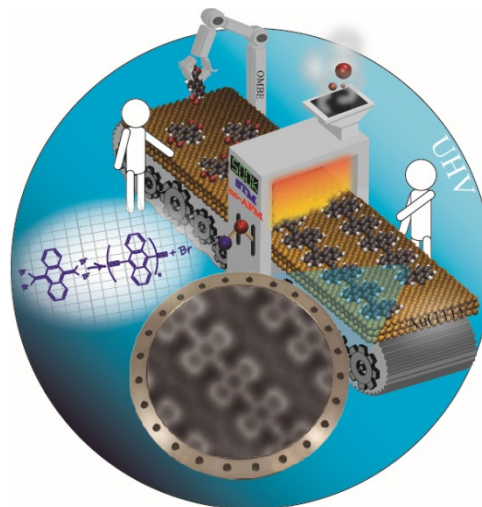
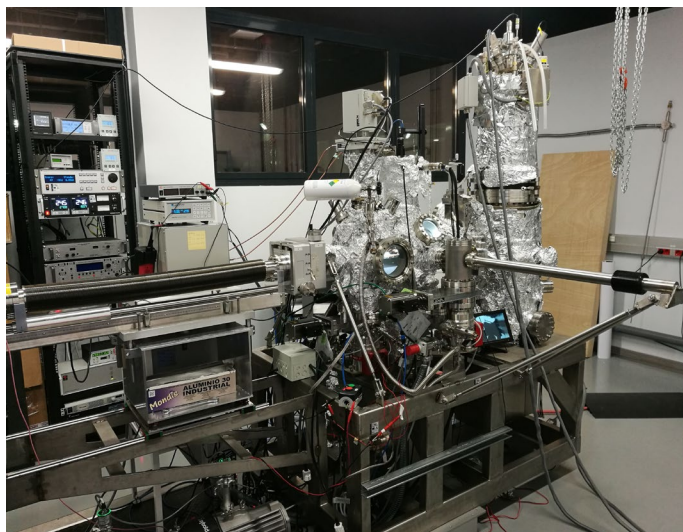


**MOFs & COFs**





# QUIMTRONIC - ¿Qué resultados hemos obtenido?



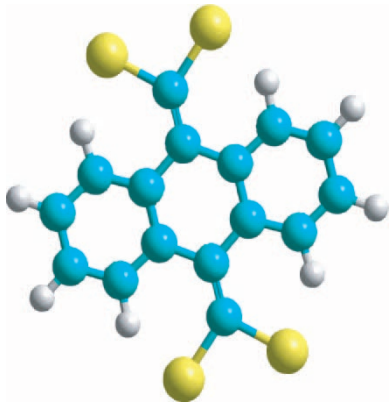
## Química disruptiva en superficies

- ❖ Las reacciones tienen lugar en una superficie metálica a partir de precursors químicos que se activan mediante estímulos (calentamiento ó luz) dando lugar a nuevas moléculas, cables moleculares o materiales bidimensionales.
- ❖ El confinamiento de las moléculas sobre la superficie (bidimensional) limita las trayectorias moleculares al plano, dando lugar a estructuras imposibles en química tridimensional.
- ❖ El ambiente de ultra-alto vacío y las interacciones con la superficie permiten estabilizar sustancias reactivas así como intermedios de reacción, posibilitando formular mecanismos de reacción tentativos.

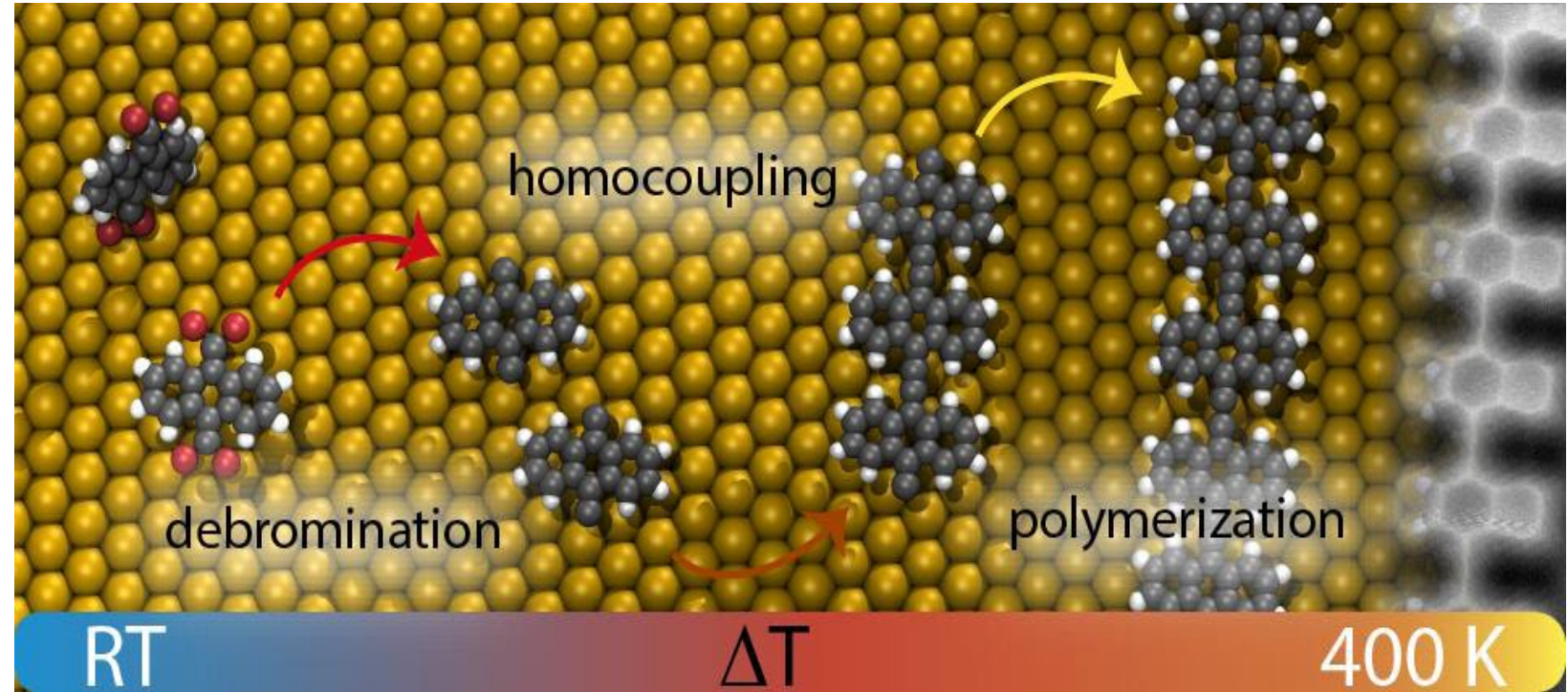
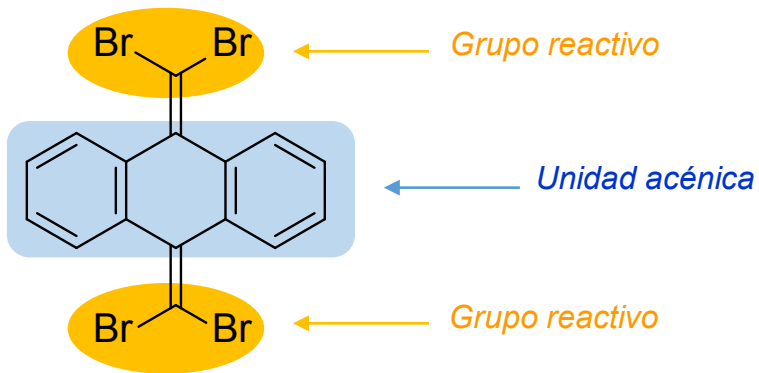
### LIMITACIONES→OPORTUNIDADES FUTURAS:

- ❖ Reacciones con multicomponentes son problemáticas, dado que la difusión de los distintos elementos participantes en la reacción química, así como su reactividad son difíciles de controlar.
- ❖ La selección del metal, así como su terminación cristalográfica, es decisiva y su influencia muy difícil de predecir.
- ❖ Las moléculas muy grandes (>1000 Dalton) o térmicamente inestables no se pueden sublimar en la superficie. Asimismo, las moléculas demasiado pequeñas o que interactúan muy débilmente con la superficie pueden desorber de la misma sin reaccionar químicamente durante el calentamiento de la superficie.

# QUIMTRONIC - ¿Qué resultados hemos obtenido?



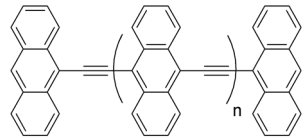
9,10-Bis(dibromometileno)-9,10-dihidroantraceno



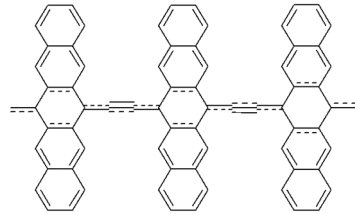
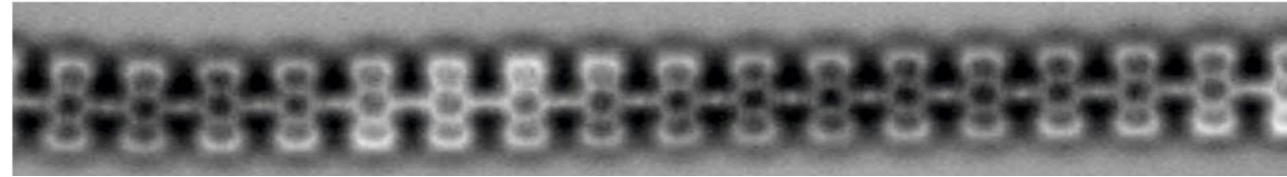
**Síntesis en superficie de polímeros de antracenos unidos mediante puentes etinilenos**



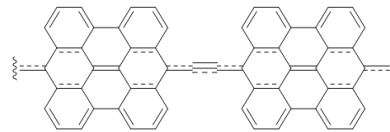
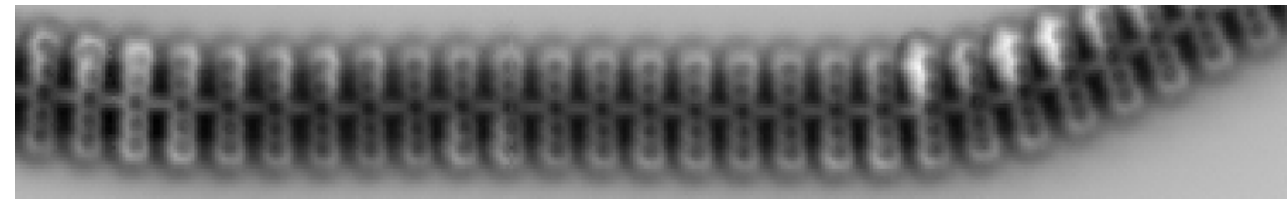
# QUIMTRONIC- ¿Qué resultados hemos obtenido?



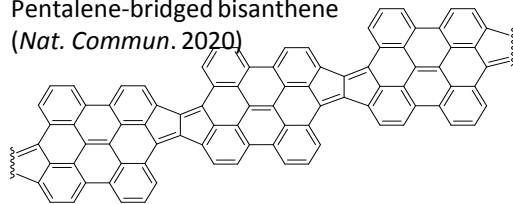
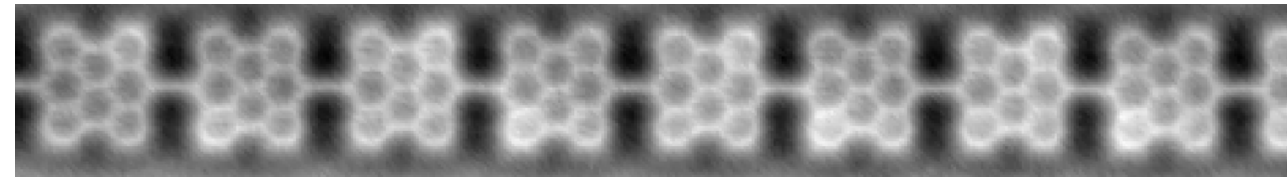
Pentacene (*Nat. Nanotechnol.* 2020)



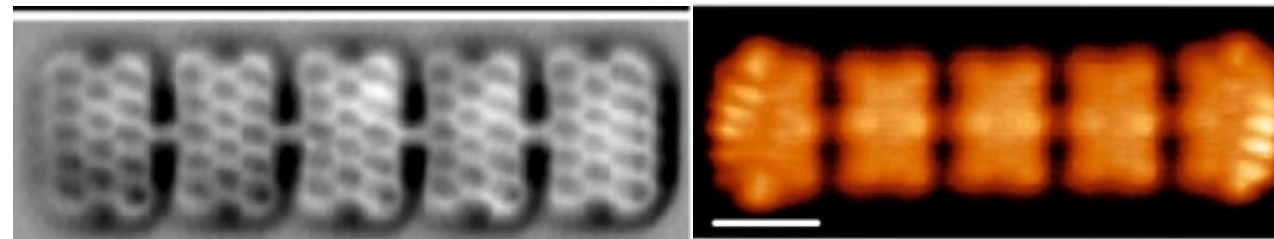
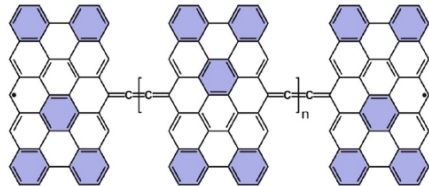
Bisanthene (*Nat. Nanotechnol.* 2020)



Pentalene-bridged bisanthene (*Nat. Commun.* 2020)



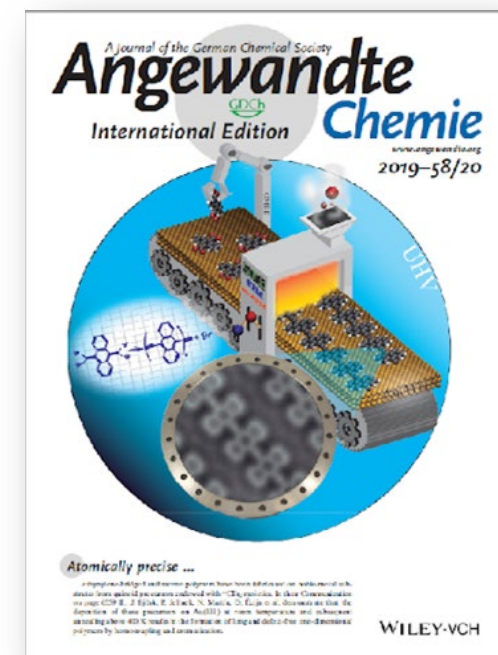
Peripentacene biradical polymers (*ACIE* 2020)



# QUIMTRONIC- ¿Qué resultados hemos obtenido?



- **Angew. Chem. Int. Ed.**, 2019, 58, 6559-6563 "On-surface synthesis of ethynylene bridged anthracene polymers"
- **Nat. Nanotechnol.** 2020, 15, 437–443. Tailoring topological order and  $\pi$ -conjugation to engineer quasi-metallic polymers
- **Nat. Commun.** 2020, 11, 4567. Tailoring pi-conjugation and vibrational modes to steer on-surface synthesis of pentalene-bridged ladder polymers
- **Angew. Chem, Int. Ed.** 2020, 59, 2–8. Diradical Organic One-Dimensional Polymers Synthesized on a Metallic Surface.
- **Chem. Commun.** 2020, 56, 15309-15312. On-surface synthesis of doubly-linked one-dimensional pentacene ladder polymers
- **Adv. Mater.** 2021, 33, 2170349. Atomic Scale Control and Visualization of Topological Quantum Phase Transition in  $\pi$ -Conjugated Polymers Driven by Their Length
- **Angew. Chem. Int. Ed.** 2021, 133, 18301-18036. A Trapezoidal Octacyanoquinoid Acceptor Forms Solution & Surface Products by Antiparallel Shape Fitting with Conformational Dipole Momentum Switch
- **Chem. Sci.** 2021, 12, 12806-12811. On-surface synthesis of organocopper metallacycles through activation of inner diacetylene moieties
- **Chem. Commun.** 2021, 57, 7545-7548. Cumulene-like bridged indeno [1, 2-b] fluorene  $\pi$ -conjugated polymers synthesized on metal surfaces
- **Adv. Sci.** 2022, 2200407. Surface-Assisted Synthesis of N-Containing  $\pi$ -Conjugated Polymers
- **Chem. Eur. J.** 2022, 28, e202200944. Resolving atomic-scale defects in conjugated polymers on-surfaces
- Actualmente 2 artículos enviados y otros 2 manuscritos en preparación
- 15 Conferencias invitadas sobre QUIMTRONIC



En este apartado debe señalarse como un hecho de gran relevancia que el Proyecto QUIMTRONIC ha permitido desarrollar el estudio de la denominada “síntesis sobre superficies” en nuestra Comunidad de Madrid. Este hecho está íntimamente relacionado con el equipamiento disponible actualmente en IMDEA-Nanociencia de microscopios de barrido de efecto túnel, así como la denominada microscopia de fuerza atómica de no-contacto (non-contact AFM).





# QUIMTRONIC- ¿Qué resultados hemos obtenido?

## Plan de formación del personal vinculado al Programa y acciones de formación especializada. Organización de seminarios y congresos.

El grupo de “**Materiales Moleculares Orgánicos**” de la universidad Complutense ha podido financiar la investigación de varios estudiantes de doctorado:

- **Eider Rodríguez Sánchez** ha presentado su tesis doctoral titulada: “Moléculas Orgánicas Funcionalizadas para el Diseño de Materiales con Propiedades Avanzadas” cuyos directores han sido el Prof. Nazario Martín y el Dr. José Santos. “Sobresaliente cum laude”, Septiembre, 2022.
- **Diego Jiménez** se encuentra en estado muy avanzado y se espera su lectura para marzo, 2023. Esta tesis posee, igualmente, un elevado contenido de sus resultados vinculados al proyecto QUIMTRONIC.

El grupo de “**Nanoarquitecturas en superficies**” ha podido financiar la investigación de varios estudiantes de doctorado:

- **Ana Sánchez Grande** ha presentado su tesis doctoral titulada: “Design and characterization of functional nanomaterials on surfaces” cuyo director han sido el Prof. David Écija. “Sobresaliente cum laude”, Octubre, 2020.
- **Cristina Martín Fuentes** ha presentado su tesis doctoral titulada: “On-surface design of nanomaterials based on  $\pi$ -conjugated backbones”, cuyos directores han sido el Prof. David Écija y el Dr. José María Gallego. “Sobresaliente cum laude”, Enero, 2022.

Ambos grupos de investigación han realizado una formación periódica de sus estudiantes pre- y posdoctorales, con reuniones semanales, mensuales y bimestrales. Como resultado de tales actividades, los integrantes han adquirido competencias en ultra-alto vacío, física de la materia condensada, física de superficies, ciencia molecular, microscopias de superficies y espectroscopías de fotoemisión (grupo IMDEA-Nano), y de técnicas modernas de síntesis y caracterización por métodos no convencionales, así como en mecanismos de reacción en superficies (grupo UCM). Asimismo, se han comunicado los resultados a través de conferencias internacionales en calidad de charla invitada o contribución oral.

## Plan de captación de fondos.

- ERC Synergy Grant “Tomatto”
- Proyecto Nacional Fondos de Recuperación Next Gen (TED).
- Marie Curie Doctoral Network

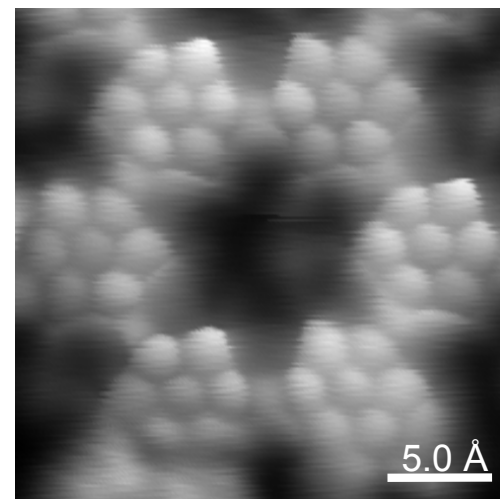
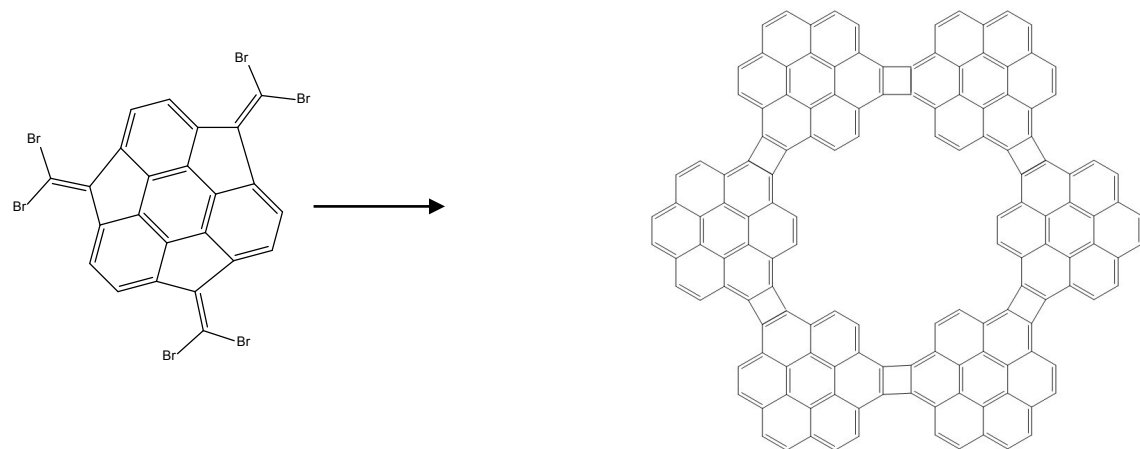
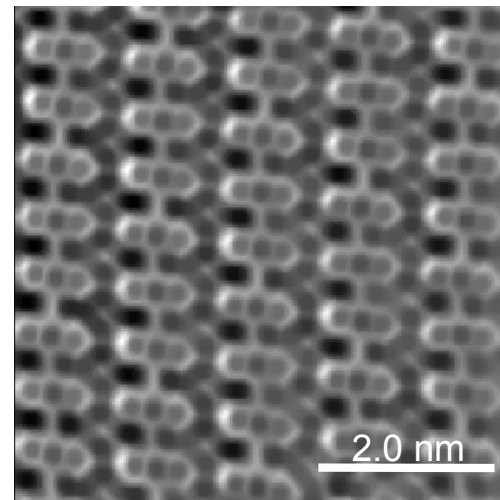
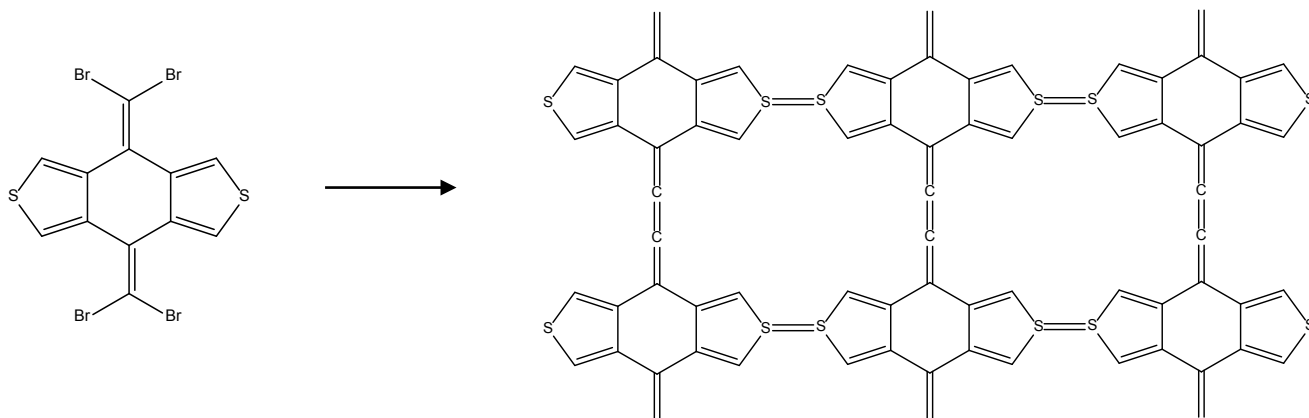
Además, los dos IPs de QUIMTRONIC participan en el nuevo proyecto de “**Materiales Avanzados Disruptivos de 2 Dimensiones**” (**MAD-2D**). En este proyecto, el gobierno de España, a través de los fondos MRR de Europa, ha podido desarrollar un plan de trabajo para la ejecución de un programa de i+d+i en el marco de los planes complementarios con cargo a fondos del plan de recuperación, transformación y resiliencia. Dentro de las áreas de interés, se han definido ocho proyectos de ámbito nacional en el que participan diferentes CCAA, entre los que se encuentra específicamente el de “Materiales Avanzados”, donde los materiales 2D ocupan una posición de especial relevancia por su carácter disruptivo. En este sentido, el proyecto señalado permitirá seguir desarrollando la línea de investigación ya iniciada y que debe de generar resultados espectaculares, difíciles de prever en este momento.

Naturalmente, ambos grupos de investigación han renovado a lo largo del tiempo de desarrollo del proyecto, con resultados muy relevantes, sus **respectivos proyectos nacionales del Ministerio**.

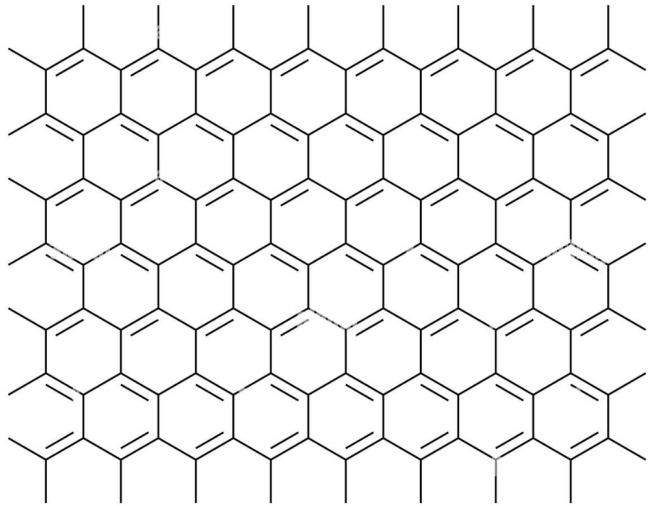


# QUIMTRONIC – ¿Cómo hemos continuado?

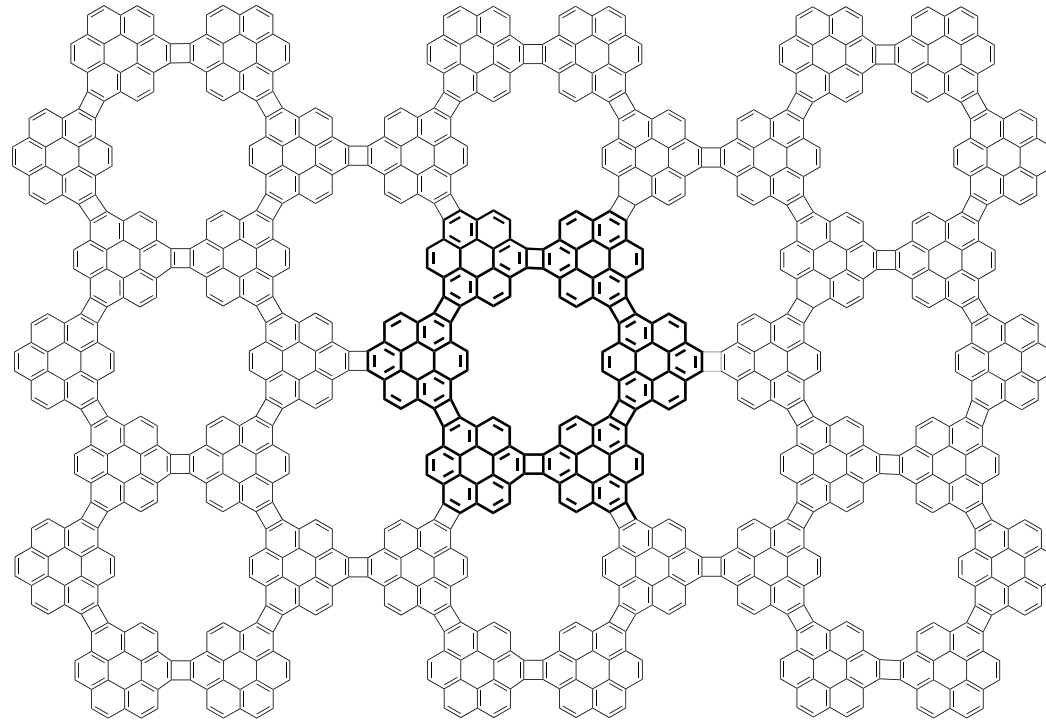
- Diseño de materiales orgánicos 2D mono y heteroatómicos.
- Búsqueda de fases cuánticas de la materia.
- Fabricación de dispositivos *in-situ* y *ex-situ*.



# QUIMTRONIC – ¿Cómo hemos continuado?



Grafeno



Grafeno poroso

