

# Isolamendu molekularrean oinarritutako gas faseko espektroskopiaren abantailak antrazenoan oinarritutako polimeroaren karakterizazioan

(Advantages of molecular isolation gas phase spectroscopy in anthracene-based polymer characterization)

M. Parra\*<sup>1</sup>, I. Usabiaga<sup>1,2</sup>, A. Insausti<sup>1</sup>, A. Camiruaga<sup>1</sup>, A. Veloso<sup>1</sup>,  
F.J. Basterretxea<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Kimika Fisikoa Saila, Zientzia eta Teknologia Fakultatea, Euskal Herriko Unibertsitatea UPV/EHU, Sarriena auzoa z/g, 48940, Leioa

<sup>2</sup> Dipartimento di Chimica «Giacomo Ciamician», Università di Bologna, via Selmi 2, 40126, Bologna (Italia)

**LABURPENA:** Molekulen propietate fisiko-kimikoen jatorria ezagutzera ezinbestekoa da material berrien garapenerako. Hala ere, teknika esperimental konbentzionalen mugak direla eta, aipatutako helburua betetzea ez da erraza. Erroka hau gainditzeko beharrezkoa den zehaztasuna egoera isolatutako ikasketetan eskuragarri dago. Kasu honetan, konduktantzia altua aurkezten duen antrazeno unitatez osatutako foldameroen familia berriaren propietate intrintsekoak aztertu dira egoera isolatutako RIDIRS (Resonant Ion Dip Infrared Spectroscopy) laser-espektroskopia eta espantsio supersonikoak erabiliz. Modu horretan, isolatutako molekulen berezko infragorri espektro esperimental eta DFT (Density-functional theory) kalkuluen emaitzak konparatu dira antrazeno monomeroen arteko  $\pi$ - $\pi$  elkarrekintzen nagusitasuna determinatu ahal izateko. Horren ondorioz, laser-espektroskopia gainerako karakterizazio-teknikentzako osagarri ezin hobea dela egiaztatu da. **HITZ GAKOAK:** foldamero, gas-faseko espektroskopia, laser-espektroskopia.

**ABSTRACT:** Understanding the origin of physical-chemical properties of molecules is crucial for the development of new materials. However, due to the limitations of conventional experimental techniques, this is not an easy goal to achieve. The accuracy required to overcome this challenge is available through isolated-phase studies. In this case, the intrinsic properties of a new family of a high conductance foldamer based on anthracene monomers have been studied by means of RIDIRS (Resonant Ion Dip Infrared Spectroscopy) laser spectroscopy and supersonic expansion. The comparison between the inherent infrared experimental spectrum of the isolated molecules and DFT (Density-functional theory) calculations has determined the predominance of the  $\pi$ - $\pi$  interactions between anthracene monomers, which underlines the effectiveness of laser spectroscopy as a great complement to other characterisation techniques.

**KEYWORDS:** foldamer, gas-phase spectroscopy, laser-spectroscopy.

\* **Harremanetan jartzeko / Corresponding author:** Maider Parra Santamaria. Zientzia eta Teknologia Fakultatea (EHU-UPV) eta Biofisika Institutua (CSIC-EHU), Sarriena auzoa, Leioa. – maider.parra@ehu.es – https://orcid.org/0000-0002-6708-2712

**Nola aipatu / How to cite:** Parra, Maider; Usabiaga, Imanol; Insausti, Aran; Camiruaga, Ander; Veloso, Antonio; Basterretxea, Francisco José (2021). «Isolamendu molekularrean oinarritutako gas faseko espektroskopiaren abantailak antrazenoan oinarritutako polimeroaren karakterizazioan». *Ekaia*, 41, 2021, 243-252. (https://doi.org/10.1387/ekaia.21857).

Jasotze-data: 2020, ekainak 29; Onartze-data: 2021, ekainak 3.

ISSN 0214-9753 - eISSN 2444-3581 / © 2021 UPV/EHU



Lan hau Creative Commons Aitortu-EzKomertziala-LanEratorririkGabe 4.0 Nazioartekoa lizentzia baten mende dago

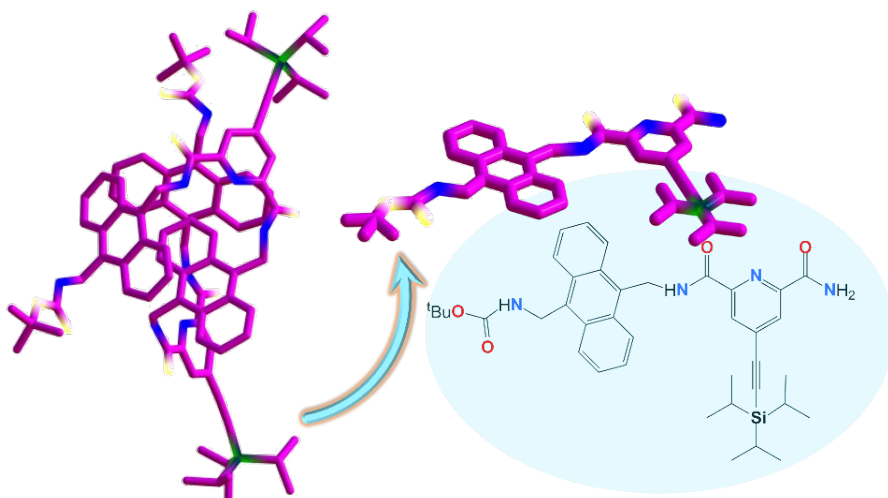
## 1. SARRERA

Proteina eta azido nukleikoak funtzio desberdinak egiteko gai diren molekularak dira. Ezaugarri hori bi faktoreri zor zaie; alde batetik, molekula hauek aurkezten duten egitura kimikoari (primarioari) eta, bestetik, hiru-dimentsioko egituretan (sekundario eta tertziarioetan) tolestean lortzen dituzten propietateei. Azken horien jatorria molekularen zati espezifikoaren arteko elkarrekintza barne-molekular ez-kobalenteak dira eta ezaugarri hori sistema sintetikoetan errepikatuz gero, haien funtzio biologikoak erreproduzitzeko aukera egongo litzateke, baita gure behar teknologikoekin bat datozen funtzio berriak garatzeko posibilitatea ere. Modu horretan, hiru-dimentsioko egitura desberdinak lortzeko gai diren foldamero izeneko makromolekulen garapena bultzatu da [1-3].

Foldameroak konformazionalki ordenatutako egituretan tolesteko gai diren molekula lineal eta diskretuak dira. Haien berezitasun nagusia, proteinak, azido nukleikoak eta polisakaridoak imitatzen direla da [4]. Foldameroen tamaina aldakorra da, haiek osatzen dituzten monomero kopuru eta moten arabera. Horren ondorioz, molekula horiek urrutiko guzuzen arteko molekula barneko elkarrekintza ez-kobalentez (hidrogeno-loturak; oro har) egonkortuta dauden egitura desberdinak hartzeko gai dira. Beraz, foldameroak har ditzaketen konformazioak aipatutako elkarrekintzen menpe egongo dira eta, horregatik, ezinbestekoa da horiek aztertzea. Era berean, foldameroen egitura-zehaztapena oso garrantzitsua da, jakinez gero biomolekulen egitura eta naturan betetzen dituzten funtzio biologikoak elkarrekin erlazionatuta daudela [5]. Azken urteetan, konposatu horien inguruko ikerketa ugari burutu dira material berrien garapenerako: azterketa molekularerako [6], automuntaketarako [7], fotoinduzitutako karga-transferentziarako [8], ... Horien artean, elementu desberdinak interkonektatzeko gai diren kable molekularrak [9] azpimarratu daitezke, zirkuito molekular konplexuak eta gertaera biokimikoen transdukzioa sortzen dutenak. Hainbat ikasketa egin dira kable molekularren propietate kimiko-fisikoak (karga-transferentzia, besteak beste) ulertzeko eta horretarako mekanismoak ezartzeko [10-12]. Hala ere, antolamendu altuagoko sistemetan (sistema biologikoak, adibidez) helmen luzerako karga-transferentzia molekularren beraren propietateen (egitura kimikoak eta  $\pi$ -konjugazioak inposatutakoa) eta eratutako egituren menpekoea da [13, 14]. Modu horretan, kable molekular sintetikoaren ikasketa bultzatu da.

Polimeroen karakterizaziorako teknika konbentzionalek, besteak beste, DSC (Ekorketa Kalorimetria Diferentziala), X-izpien difrakzioa, RMN (Erresonantzia Magnetiko Nuklearra) eta IR- (Infragorri) espektroskopia haien pisu eta egitura molekularrak determinatzea ahalbidetzen dute, baita propietate desberdinak (mekanikoak, termikoak, optikoak, etab.) zehaztea ere. Hala ere, makromolekula horien propietate intrintsekoen jatorriaren

ezaguera eta haiek baldintzatzen dituzten egitura zehatzen determinazioa molekula-mailan mugatuta dago, besteak beste, polimeroen kristalinitate-maila dela eta. Azken aldian, isolamendu molekularrean oinarritutako teknikek izan duten garapenari esker, 1.000-1.500 Da tamainako molekulak neurtzea ailegatzea izan da posible. Isolamendu molekularrean oinarritutako ikerkuntzak gas faseko espektroskopia eta espantsio supersonikoaren arteko konbinaketan oinarritzen dira. Azken fenomeno hori gas garraiatzaile bat (gas noblea oro har, laginaren eta haren arteko erreakziorik ez gertatzeko) presio altuagoko ganbaratik hutsean aurkitzen den beste ganbara batera zirrikitu txiki batetik (0,5-1 mm-ko diametrokoa, oro har) hedatzearen ondorioz sortzen da. Espantsio supersonikoaren hasieran talka asko izaten dira molekula eta gas garraiatzailearen artean. Horren ondorioz, molekulak hoztu egiten dira, eta haien populazio gehiena oinarritzko maila errotazional-bibrazional eta elektronikoetara erlaxatzen da. Espantsioaren hasieran eman diren talken ondoren, molekulak abiadura eta norabide berean higitzen dira eta, horren ondorioz, desagertu egiten dira haien arteko talkak. Beraz, fenomeno honek molekulak eta konplexuak hoztu eta bata bestearekiko isolatuta narrasten ditu alboko molekulen edo konplexuen eraginik jasan gabe. Nahiz eta teknika horren bitartez molekulen ingurune biologikoa emulatzea ezinezkoa izan, haien egitura eta propietate intrintsekoak ikertu eta determina daitezke disolbatzaileak edota paketatze-kristalinoak eragindako interferentziarik gabe. Teknika horren bitartez zenbait foldameroren toledura-prozesua aztertu da, eta euren propietate berezien jatorria determinatu.



**1. irudia.** Antrazeno unitateetan oinarritutako foldameroaren (ezkerra) egitura hirudimentsionala eta monomeroaren (eskuina) egitura bidimentsional eta hirudimentsionalak.

Lan honetan RIDIRS (Resonant Ion Dip Infrared Spectroscopy) laser-espektroskopia, espantsio supersonikoa eta laser-lurrunketaren arteko konbinazioa erabili da teknika gisa. Ikertutako lagina antrazeno unitateetan oinarritutako foldameroa (1. irudia) da. Material horren berezitasuna konduktantzia altua aurkezten duela da aipatutako antrazeno unitateen arteko elkarrekintzen ondorioz. RIDIRS teknikaren bidez atal horiek bata bestearreko hartutako kokapena eta elkarrekintzak determinatu dira. Lortutako informazio esperimentalak DFT (Density-functional theory) kalkulu konputazionalekin konparatuz, polimeroaren hiru-dimentsioko egituraren eta antrazeno monomeroen arteko elkarrekintzak esleitu dira. Are gehiago, ikusi da aurkezten duen konduktantzia espezifikoan makromolekularen disposizio atomikoak eta elkarrekintzek nola eragiten duten [15].

## **2. METODOLOGIA ESPERIMENTALA ETA KONPUTAZIONALA**

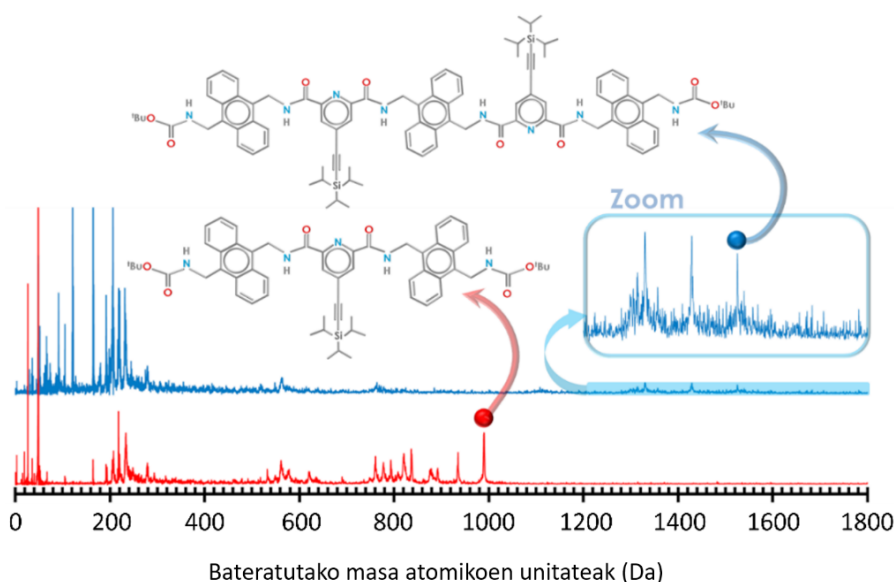
### **2.1. RIDIRS**

Erresonantzia bikoitzeko ioi-despopulazio infragorri espektroskopia (RIDIRS) molekulen egituren arteko diskriminazioa burutzeko gai den teknika da, konplexuen bibrazio-frekuentziak erabilita. Teknika horrek zuzenketa-metodo aktiboa eta erreferentziazko barne-lagina erabiltzen du neurketarako. Molekularen seinale esanguratsuak lortzeko, ultra-morezko (UM) ionizazio laserra molekularen absortzio uhin luzera batean finkatzen da. Laserrak 10 Hz-tan lan egiten du eta tartekatuta 5 Hz-tan infragorri (IR) laserra gehitzen zaio, 50-100 ns lehenago sinkronizatzen dena. Horrelako esperimentuarekin, molekula eta erreferentzia 5 Hz-ka neurtzen dira, denbora-errealeko zuzenketa ahalbidetuz. Espantsio supersonikoa gertatzen den bitartean molekula gehienak oinarritzko bibrazio-mailetan aurkitzen dira. IR laserrak aipatutako molekulak oinarritzko maila elektronikoen bibrazionalki kitzikatzen ditu eta, horren ondorioz, UMzko laserrak populazio kopuru gutxiago aurkitzen du (IR laserra erresonantzia-efektua aurkezten ez duenarekin konparatuz) eta, azkenik, despopulazioa ematen da. Amaitzeko, neurtutako seinalea zati erreferentzia eginda lortzen dira datuak.

Lan honetarako foldameroak A. Mateoren taldeak (POLYMAT, Donostia, Espainia) sintetizatu zituen. Makromolekulak 9,10-dimetileneantrazeno unitatez osatuta daude, zeinak 2,6-piridinadikarboxamidez lotuta dauden. Neurriera egindako bi laginez hornitu ginen: NHBoc-dimeroa eta NHBoc-trimeroa (2. irudia).

Aipatutako molekulak RIDIRS laser espektroskopiarekin ikertu ziren espantsio supersonikoan. Modu horretan, foldameroaren 40 mg (dimeroa eta trimeroarentzat) erabili ziren. Laginak nano-tutuekin nahastu eta grafitoko haga zilindrikoen gainazalean (15 mm luze eta 4 mm-ko diametroa)

bildu ziren. Pausoko motore baten bitartez laginaren errotazioa eta translazioa eragin zen, eta infragorri erradiazioko pultsuekin (1,064 nm, ~8 ns), Nd:YAG laserra erabiliz, jotzen da. Lurrundutako lagina diluitu eta espansio supersonikoan argonarekin hedatua izan zen. Antrazenoak talde kromoforoa du eta, horren ondorioz, absortzio zabaleko espektro elektronikoa du. Hainbat uhin-zenbaki (36.363, 34.343 eta 34.013  $\text{cm}^{-1}$ ) neurtu ziren NHBoc-dimero eta NHBoc-trimeroarentzat, hurrenez hurren. Azkenik, IR espektro esperimentalak teorikoekin konparatu ziren. N-H eta C-H luzaketa-moduaren frekuentziak, uhin zenbakietan adierazita, anharmonizitatearen eragina kontuan izateko zuzenduak izan ziren 0.995 eta 0.98 faktoreak erabiliz.



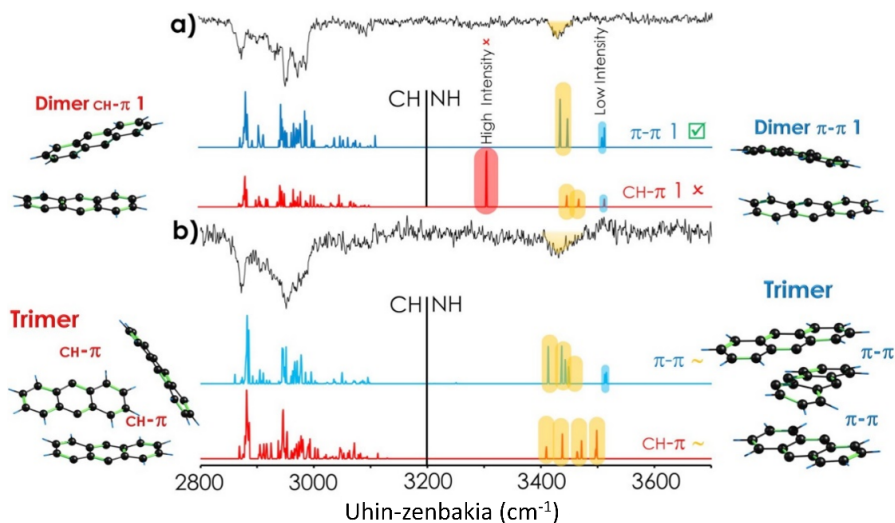
**2. irudia.** Antrazenoaren dimero (gorria) eta trimeroaren (urdina) masa-espektroak. Bakoitzari dagokion egitura molekularren eskema adierazi da. X-ardatza  $m/z$  ratioari dagokio, ioi gehienek karga positibo bakarra dutela suposatuz.

## 2.2. Kalkulu konputazionalak

Egituraren esleipena RIDIRS espektroa eta teorikoki kalkulaturako egituren arteko alderaketaren bidez burutu zen. Kalkulu teorikoak M. Melle-ren taldean konputatu ziren (Centro ALGORITMI, Braga, Portugal) B3LYP/6-31g(d,p) mailan eta polimeroaren egiturarik egonkorrenak  $\pi \cdots \pi$  eta  $\text{CH} \cdots \pi$  interakzioetan oinarrituta daudela determinatu zen.

### 3. EMAITZAK ETA EZTABAIDA

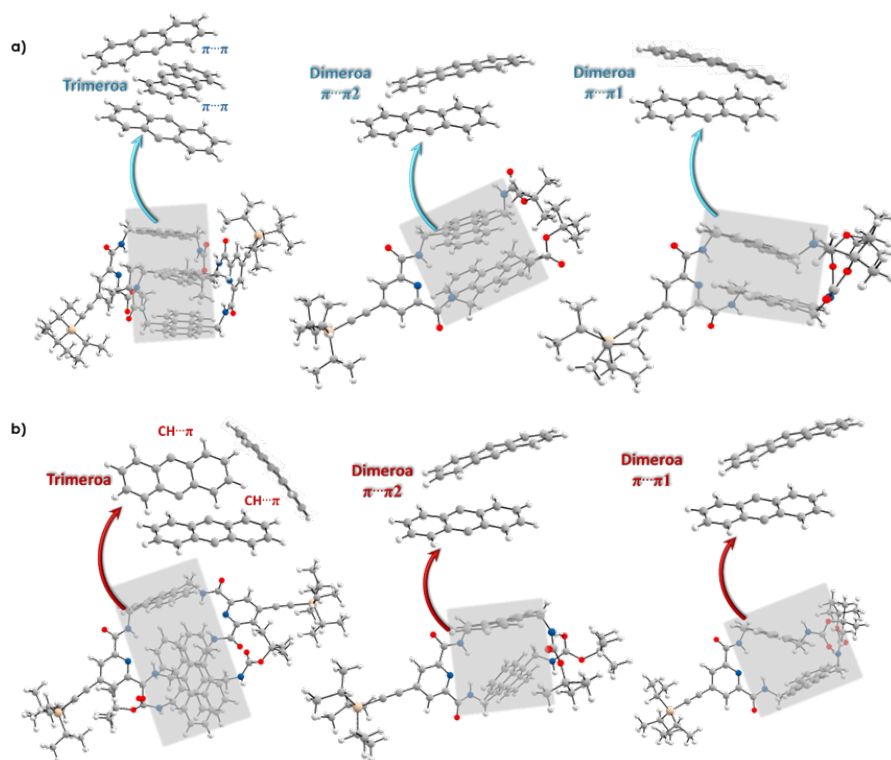
Foldameroen tolesdurari buruzko ideia zehatza izateko asmoz, gas faseko bibrazio-espektroskopiako ikerketa eramán zen aurrera, eta molekulen konformazio espezifikoak determinatu. Horretarako, IR-pultsuko laserra (1.064 nm) erabili zen foldameroen molekularik solido egoeratik gas fasera igarotzeko. Uhin-zenbaki desberdinak (36.363, 34.343 eta 34.013  $\text{cm}^{-1}$ ) ikertu ziren antrazenoaren  $0 \rightarrow 0$  trantsizioaren urdinaren zonaldean. 2. irudian NHBoc-dimero eta NHBoc-trimeroaren masa-espektroa (500 akumulazio) aurkezten da. Gainera, dimero eta trimeroaren deskonposaketa-produktuak aurkitu daitezke, batez ere, masa baxuko seinale sendoei dagozkionak. Seinalea banandu zen RIDIRS espektroa lortzeko zuzenketa aktiboa erabiliz.



**3. irudia.** RIDIRS espektro esperimentalak (beltzez) eta kalkulu teorikoen aurrezandako espektroaren (kolorez) arteko konparaketa B3LYP/6-31g(d,p) kalkulu-mailan. a) Dimeroen esleipena. b) Trimeroen esleipena. Bi faktore erabili dira anharmonizitatea zuzentzeko: 0.980 (CH-zonaldean) eta 0.995 (NH zonaldean).

Masa zehatzen bibrazio-espektro espezifikoak neurtu zen, non espektro elektromagnetikoaren neurketa tartea C-H eta N-H luzaketa-moduen gunea hartzen duen. Bibrazio-modu horiek oso sentikorrek dira ingurunearekiko; izan ere, hidrogeno-loturak eratuko dituzte eta haiek desberdinak izango dira giroaren arabera. 2.850-3.100  $\text{cm}^{-1}$ -ko tartea behatuz gero, NHBoc-dimero eta NHBoc-trimeroaren IR-espektro esperimentalak euren artean nahiko antzekoak direla ikusi zen (3. irudia). Tarte horretan ikusitako bandak C-H luzaketari dagozkiola ondoriozta daiteke. Bestetik, 3.430  $\text{cm}^{-1}$  in-

guruan aurkeztutako banda N-H bibrazio-moduari dagokiola esan daiteke; amiden nitrogenoen akoplamendu simetriko eta antisimetrikoen bibrazio-moduei, hain zuzen. Aipatutako uhin-zenbakian behatzen den banda bakarraren presentziak aminen nitrogenoak baliokideak direla erakusten du; izan ere, hidrogeno-lotura ahulak ezartzen dituzte piridinaren nitrogenoak protoi erakarle joera baitu. Aipatu beharrekoa da karbamatoaren nitrogenoari dagokion bigarren N-H banda-sorta ikusi beharko genukeela baina, aitzitik, modu horien arrastorik ez da ikusi espektro esperimentalean. Horren arrazoia atomo horiek hidrogeno-loturarik sortzen ez dutela izan daiteke, eta horregatik ikusitako bandak ahulagoak eta uhin zenbaki altuagoetan azaldu dira.



**4. irudia.** Polimeroaren egiturarik egonkorrenak  $\pi \cdots \pi$  (a) eta  $CH \cdots \pi$  (b) interakzioetan oinarrituta. Kalkuluak B3LYP/6-31g(d,p) mailan konputatu dira.

Beste aldetik, NHBoc-dimero eta trimeroen kalkulu kimiko kuantikoen bidez, haien konformero egonkorrenen espektro teorikoak kalkulatu eta espektro esperimentalarekin konparatu ziren tolestutako konformazioak esleitzeko. Esleitutako konformeroak (4. irudia) antrazeno zatien arteko  $\pi \cdots \pi$

interakzioen bitartez egonkortuta daude eta esleipena egokia dela baieztatu dezakegu, espektro esperimental eta teorikoa (ikus aurreko 3. irudia) bat datozelako. Simulatutako espektroak NHBoc-dimeroaren kasuan  $\text{CH}\cdots\pi$  elkarrekintzak ezinezkoak direla adierazten du eta, aldi berean, horrek ikusitako egitura  $\pi\cdots\pi$  elkarrekintzak aurkezten dituen delako baieztatzen du. NHBoc-trimeroaren kasuan, egindako bi simulazio teorikoak espektro esperimentalarekin bat datozela ikus daiteke. Hala ere, konformeroen arteko energia-diferentziak ( $\sim 8.5$  kJ/mol), espektro esperimentalarekin korrelazio hobea izateak eta NHBoc-dimeroarentzat ikusitako elkarrekintza  $\pi\cdots\pi$  izateak esan nahi du detektatutako egitura trimeroaren kasuan  $\pi\cdots\pi$  elkarrekintzak aurkezten dituen delako. Hori guztia kontuan hartuta, badi-rudi  $\pi$ -hodeiek ezinbesteko papera jokatzeko dutela foldamero horien berrezko konformazioan eta, horren ondorioz, molekula konduktantzia altua aurkezten duela, nahiz eta horretarako mekanismoa oraindik guztiz argi ez egon.

#### **4. ONDORIOAK**

Lan honetan konduktantzia altua erakusten duen antrazeno unitateetan oinarritutako foldameroen familia berria ikertu da. Teknika esperimentalari dagokionez, laser-espektroskopiak tamaina handiko makromolekulak neurteko gai den teknika dela frogatu da. Kontuan hartu behar da, esperimentu mota hauetarako, masa-detekzioaren goiko muga luzatu dela eta, horri esker, dimero (984.33 Da) eta trimeroaren (1532.10 Da) neurketak posible izan direla. Modu honetan, laser espektroskopia material berrien propietateak ebazteko gai dela frogatu da eta teknikaren mugak gaintuz erantzun zehatzak eman ahal dituela egiaztatzen da. Gainera, aipatutako teknika espantsio supersonikoa eta kalkulu konputazionalekin konbinatuz gero, aztertutako dimero eta trimeroaren konformaziorik egonkorrenak antrazeno unitateen artean  $\pi\cdots\pi$  elkarrekintzak erakusten dituztenak direla ondorioztatzen da, zeinak  $\pi$ -hodeiek foldamero hauen konduktantzia altuan ezinbesteko papera jokatzeko dutela iradokitzen duen. Azkenik, hori guztia kontuan hartuz, azpimarratu behar da laser-espektroskopia eta espantsio supersonikoaren konbinaketa polimeroen propietate intrintsekoen jatorria eta egitura zehatza determinatzeko gainerako karakterizazio-teknikentzako osagarri ezin hobea dela.

#### **5. ESKER ONAK**

Eskerrak ematen dizkiogu MINECO (CTQ2017-89150-R), Eusko Jaurlaritza (IT1162-19) eta UPV/EHU (PPG17/10, GIU18/207) laguntza ekonomikoarengatik. A.I. eta A.C.-k eskertzen dute Eusko Jaurlari-



tzatik jasotako laguntza ekonomikoa doktorego tesia egiteko eta M.P.-k Euskal Herriko Unibertsitateak (EHU/UPV) emandako diru laguntza doktorego tesia egiteko. I.U.-k (UPV/EHU) Euskal Herriko Unibertsitateak emandako doktore-osteko laguntza ekonomikoa eskertu nahi du. Azkenik, SGIKER (UPV/EHU) konputazio eta laser zerbitzuaren laguntza eskertzen dugu.

## **BIBLIOGRAFIA**

- [1] GELLMAN, S. H. 1998. «Foldamers: A Manifesto». *Accounts of Chemical Research* **31**, 173-180.
- [2] GUICHARD, G., HUC, I. 2011. «Synthetic foldamers». *Chemical Communications* **47**, 5933-5941.
- [3] YU, Z., HECHT, S. 2016. «Remote control over folding by light». *Chemical Communications* **52**, 6639-6653.
- [4] LE BAILLY, B. A. F., CLAYDEN, J. 2016. «Dynamic foldamer chemistry». *Chemical Communications* **52**, 4852-4863.
- [5] BRIOCHE, J., PIKE, S. J., TSHEPELEVITSH, S., LEITO, I., MORRIS, G. A., WEBB, S. J., CLAYDEN, J. 2015. «Conformational Switching of a Foldamer in a Multicomponent System by pH-Filtered Selection between Competing Noncovalent Interactions». *Journal of the American Chemical Society* **137**, 6680-6691.
- [6] JUWARKER, H., SUK, J. M., JEONG, K. S. 2009. «Foldamers with helical cavities for binding complementary guests». *Chemical Society Reviews* **38**, 3316-3325.
- [7] KWON, S., KIM, B. J., LIM, H. K., KANG, K., YOO, S. H., GONG, J., YOON, E., LEE, J., CHOI, I. S., KIM, H., LEE, H. S. 2015. «Magnetotactic molecular architectures from self-assembly of  $\beta$ -peptide foldamers». *Nature Communications* **6**, 1-7.
- [8] WOLFFS, M., DELSUC, N., VELDMAN, D., ANH, N. V., WILLIAMS, R. M., MESKERS, S. C. J., JANSSEN, R. A. J., HUC, I., SCHENNING, A. P. H. J. 2009. «Helical aromatic oligoamide foldamers as organizational scaffolds for photo-induced charge transfer». *Journal of the American Chemical Society* **131**, 4819-4829.
- [9] NITZAN, A., RATNER, M. A. 2003. «Electron transport in molecular wire junctions». *Science* **300**, 1384-1389.
- [10] GENEUREUX, J. C., BARTON, J. K. 2010. «Mechanisms for DNA charge transport». *Chemical Reviews* **110**, 1642-1662.
- [11] SIEBBELES, L. D. A., GROZEMA, F. C. 2011. «Charge and Exciton Transport through Molecular Wires». *Charge and Exciton Transport through Molecular Wires*.
- [12] ARADHYA, S. V., VENKATARAMAN, L. 2013. «Single-molecule junctions beyond electronic transport». *Nature Nanotechnology* **8**, 399-410.

- [13] BRÉDAS, J. L., BELJONNE, D., COROPCEANU, V., CORNIL, J. 2004. «Charge-transfer and energy-transfer processes in  $\pi$ -conjugated oligomers and polymers: A molecular picture». *Chemical Reviews* **104**, 4971-5003.
- [14] GULDI, D. M., NISHIHARA, H., VENKATARAMAN, L. 2015. «Molecular wires». *Chemical Society Reviews* **44**, 842-844.
- [15] CARINI, M., RUIZ, M. P., USABIAGA, I., FERNÁNDEZ, J. A., COCINERO, E. J., MELLE-FRANCO, M., DIEZ-PÉREZ, I., MATEO-ALONSO, A. 2017. «High conductance values in  $\pi$ -folded molecular junctions». *Nature Communications* **8**.