

C O L E C C I Ó N   d e   E S T U D I O S

**L**os materiales moleculares  
en España en el umbral  
del siglo XXI



Purificación Vázquez Bueno  
Tomás Torres Cebada  
Nazario Martín León  
(Eds.)





# Los Materiales Moleculares en España en el umbral del siglo XXI

(Resúmenes de la IV Escuela Nacional  
de Materiales Moleculares San Lorenzo de El Escorial,  
Madrid, 6-13 de junio de 1999)

Editores:

**Purificación Vázquez Bueno**

*Departamento de Química Orgánica, Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma de Madrid*

**Tomás Torres Cebada**

*Departamento de Química Orgánica, Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma de Madrid*

**Nazario Martín León**

*Departamento de Química Orgánica, Facultad de Químicas, Universidad Complutense de Madrid*

**EDICIONES DE LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA  
DE MADRID**

**Teléfono 91 397 42 33**

**28049 Madrid**

© Ediciones de la Universidad Autónoma de Madrid. Cantoblanco. Madrid

Reservados todos los derechos. Está prohibido, bajo las sanciones penales y resarcimiento civil previsto en las leyes, reproducir, registrar o transmitir esta publicación, íntegra o parcialmente (salvo, en este último caso, para su cita expresa en un texto diferente, mencionando su procedencia), por cualquier sistema de recuperación y por cualquier medio, sea mecánico, electrónico, magnético, electroóptico, por fotocopia o cualquier otro, sin la autorización previa por escrito de Ediciones de la Universidad Autónoma de Madrid.

Diseño portadas Colección: Servicio de Publicaciones de la UAM

ISBN: 84-7477-787-9

Depósito Legal: M-27297-2001

Composición: Servicio de Imprenta de la UAM

Impreso en: Albe Impresores, S. L.



# Índice

<b>Introducción .....</b>	<b>9</b>
<b>Organización de la IV Escuela .....</b>	<b>11</b>
<b>LECCIONES Y SEMINARIOS DE LA IV ESCUELA NACIONAL DE MATERIA- LES MOLECULARES .....</b>	<b>13</b>
<i>Los polímeros conductores como materiales blandos, húmedos, multifuncionales y bio- miméticos, T. Fernández Otero, I. Cantero y S. Villanueva .....</i>	<i>15</i>
<i>Reacciones de acoplamiento con utilidad en síntesis orgánica selectiva, J. Barluenga ....</i>	<i>41</i>
<i>Los materiales moleculares orgánicos en el campo de la óptica no lineal, M. B. Ros .....</i>	<i>51</i>
<i>Películas de Langmuir-Blodgett: Formación y estabilidad, F. Fernández Lázaro .....</i>	<i>63</i>
<i>Caracterización de las películas de Langmuir-Blodgett, M. L. Rodríguez Méndez .....</i>	<i>77</i>
<i>Fotoquímica en el interior de zeolitas. Hacia el control supramolecular de reacciones fotoquímicas, H. García .....</i>	<i>95</i>
<i>Ftalocianinas: Subunidades para la preparación de materiales moleculares, G. de la Torre, P. Vázquez y T. Torres .....</i>	<i>99</i>
<i>Aportaciones de la espectrometría de masas al estudio de materiales molecula- res, J. Orduna .....</i>	<i>113</i>
<i>Microondas en síntesis orgánica: Más que un procedimiento para acelerar reacciones, F. Langa, P. de la Cruz, A. Díaz-Ortiz, E. Espíldora, A. de la Hoz y M.C. Pérez .....</i>	<i>127</i>
<i>Cristales líquidos: Conceptos generales, J. Barberá .....</i>	<i>145</i>
<i>Propiedades físicas de los cristales líquidos, J. Etxebarria .....</i>	<i>155</i>
<i>Polímeros Cristales Líquidos, L.T. Oriol .....</i>	<i>169</i>
<i>Conductores y superconductores moleculares, C. Rovira Angulo .....</i>	<i>179</i>
<i>Medida de las propiedades eléctricas, magnéticas y ópticas en conductores molecula- res, C. J. Gómez García .....</i>	<i>197</i>
<i>Tetratífulvalenos: Diseño molecular y control de propiedades, J. Garín .....</i>	<i>225</i>

<i>Aplicaciones de los cristales líquidos</i> , L. Oriol y M. B. Ros .....	245
<i>Estructuras y propiedades ópticas de materiales policonjugados a partir de sus espectros vibracionales: Espectroscopía infrarroja y raman de oligotiofenos</i> , J.T. López Navarrete .....	259
<i>Moléculas precursoras de sistemas conductores: Relación entre la estructura molecular y la estructura electrónica</i> , E. Ortí, R. Viruela y P.M. Viruela .....	271
<i>Applications of phthalocyanines in materials sciences</i> , M. Hanack .....	289
<i>The rationalization and design of molecular crystals using the crystal packing functional group analysis. Application to purely organic molecular magnets</i> , M. Deumal y J. J. Novoa .....	295
<i>Aplicación de la espectroscopía electrónica en el visible y el IR próximo al diseño y caracterización de especies supramoleculares con fragmentos de metales de transición y moléculas orgánicas</i> , L. Ballester, A. Gutiérrez y M.F. Perpiñán .....	309
<i>Transferencia electrónica y conductividad eléctrica. Un breviario de modelos</i> , J. M. Ribó .....	335
<i>Dendrímeros: estructuras moleculares ordenadas y modulables para materiales</i> , E. Díez Barra .....	343
<i>Rotaxanos y Catenanos: Una estrategia en arquitectura supramolecular</i> , M. V. Martínez .....	351
<i>Interacciones no-covalentes en materiales supramoleculares: El balance molecular-supramolecular</i> , D. B. Amabilino .....	359
<i>Técnicas voltamperométricas utilizables en la caracterización de nuevos materiales orgánicos</i> , J. M. Pingarrón .....	373
<i>Nuevas síntesis de fragmentos de fullerenos</i> , A. M. Echavarren, Ó de Frutos, T. Granier y B. Gómez-Lor .....	383
<i>Fundamentos de magnetismo molecular</i> , E. Coronado Miralles .....	401
<i>Organic magnetic materials. Intramolecular magnetic interactions</i> , J. Veciana .....	427
<i>Basic principles in the magnetism of molecular solids</i> , F. Palacio .....	449
<i>C<sub>60</sub>-Fullerenos. Materiales moleculares</i> , Á. Sastre .....	481
<i>TTFs como precursores útiles para díadas electroactivas</i> , L. Sánchez, M.A. Herranz, S. González, N. Martín y C. Seoane .....	495
<i>Superintercambio magnético versus estructura: el ejemplo paradigmático del ligando aziduro 1,3</i> , A. Escuer .....	505
<i>Polímeros fotosensibles: Aplicaciones</i> , R. Sastre .....	513
<i>Los fotopolímeros como materiales de registro holográfico</i> , A. Fimia, S. Blaya, L. Carretero, R. F. Madrigal y R. Mallavia .....	525
<i>Materiales orgánicos electroluminiscentes</i> , J. L. Segura .....	547
<i>Poliamidas aromáticas. Polímeros formadores de fibras y membranas</i> , J. de Abajo, J. G. de la Campa y A. E. Lozano .....	563
<i>Biomateriales poliméricos: un reto de investigación y desarrollo para el próximo milenio</i> , J. San Román .....	571



<i>Aplicaciones de la resonancia paramagnética electrónica en el estudio de materiales moleculares</i> , J. Vidal-Gancedo .....	577
<i>Los iones pseudobaluros como berramientas para el diseño de materiales moleculares de elevada dimensionalidad</i> , R. Cortés, L. Lezama y T. Rojo .....	589
<i>Cianometalatos como precursores de materiales magnéticos moleculares</i> , E. Colacio ....	599
<b>COMUNICACIONES</b> .....	609
<i>Sensores basados en películas de Langmuir-Blodgett de bisftalocianinas de lantánidos para la detección del aroma del aceite de oliva</i> , N. Gutiérrez y M. L. Rodríguez-Méndez .....	611
<i>Síntesis de sistemas ftalocianina-ferroceno y ftalocianina-bipiridina</i> , A. González Cabello, P. Vázquez y T. Torres .....	617
<i>"Ftalocianinas asimétricas "push-pull" con conjugación extendida</i> , E. M. Maya, E. M. García, C. García, P. Vázquez y T. Torres .....	621
<i>Síntesis de análogos expandidos de triazoloftalocianinas</i> , B. Cabezón, S. Esperanza, M. Nicolau, M.S. Rodríguez-Morgade y T. Torres .....	625
<i>Síntesis bajo irradiación microondas de nuevos sistemas C<sub>60</sub>-Dador con mejor capacidad aceptora que el [60]fullereno</i> , P. de la Cruz, A. Díaz-Ortiz, E. Espíldora, J. J. García, M. J. Gómez-Escalonilla, A. de la Hoz, F. Langa, N. Martín y L. Sánchez .....	629
<i>Cristales líquidos reactivos y preparación de películas mediante fotopolimerización in-situ: aplicación a la preparación de películas con fotoluminiscencia polarizada</i> , C. Martínez, M. Pelegrin y C. Sánchez .....	635
<i>Incorporación de propiedades fluorescentes en cristales líquidos</i> , C. Hidalgo, R. Giménez y P. Gomollón .....	639
<i>Procesabilidad electroquímica de un polímero conductor lineal</i> , T. F. Otero, S. Villanueva E. Brillas y J. Carrasco .....	643
<i>Optimización secuencial del almacenamiento de carga del polipirrol</i> , I. Cantero y T. F. Otero .....	649
<i>Defectos de carga asociados a la conductividad en polímeros conjugados. Un estudio espectroscópico</i> , J. Casado Cordón .....	655
<i>Arquitectura supramolecular y propiedades en un nuevo sistema de Fe (III) y (TCNQ)<sup>2-</sup></i> , S. Rico, L. Ballester, M. F. Perpiñán y M. T. Azcondo .....	661
<i>Síntesis y caracterización de compuestos de TCNQ con fragmentos metálicos [M(Terpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> X = 1,2</i> , C. Alonso, L. Ballester, A. Gutierrez y A. E. Sánchez .....	665
<i>Stirring-induced chirality of meso-(4-sulfonatophenyl)-porphyrin homoassociate solutions</i> , R. Rubires, H. García-Ortega y J. M. Ribó .....	669
<i>Self-assembly to orientated films of the tetrasodium salt of 5,10,15,20-tetrakis(4-sulfonatophenyl)-porphyrin dihydrochloride homoassociate solutions</i> , Z. El-Hachemi, O. Ramírez-Gutiérrez y J. M. Ribó .....	675

<i>Phosphorus dendrimers and polymers: synthesis, characterization and properties</i> , A. M. Caminade, Y. Gnanou, J. P. Majoral y S. Merino .....	681
<i>Díadas de ftalocianina-fullereno: Síntesis y caracterización</i> , A. Gouloumis, A. Sastre, P. Vázquez y T. Torres .....	685
<i>Nuevas tríadas electroactivas basadas en <math>C_{60}</math></i> M. A. Herranz y N. Martín .....	691
<i>Síntesis de nuevos sistemas D-<math>\sigma</math>-A basados en <math>C_{60}</math> con estequiometría 2 dador:<math>C_{60}</math> 2:1</i> , S. González y N. Martín .....	697
<i>Syntheses, optical and magnetic properties of chiral phenyl <math>\alpha</math>-nitronyl nitroxides</i> , M. Minguet, D. B. Amabilino y J. Veciana .....	703
<i>Nuevos materiales con propiedades magnéticas y de óptica no lineal. Radicales policlorotriifenilmetílicos unidos a un grupo ferroceno</i> , I. Ratera, D. Ruiz, C. Sánchez, R. Alcalá, C. Rovira y J. Veciana .....	709
<i>Control de la longitud de conjugación en poliarilenvinilenos quirales mediante unidades 1,1'-binaftalénicas</i> , R. Gómez, J. L. Segura y N. Martín .....	715
<i>Clusters magnéticos de alta nuclearidad encapsulados por polioxometalatos: Síntesis, estructura y magnetismo de un nuevo cluster heptanuclear de Co(II)</i> , A. Forment Aliaga, E. Coronado, J.-R. Galán-Mascarós y C.-J. Gómez-García .....	721
<i>Clusters magnéticos de alta nuclearidad. Modelos en clusters de valencia mixta</i> , A. Gaita Ariño, J. J. Borrás-Almenar y E. Coronado .....	725
Índice de Autores .....	729

# INTRODUCCIÓN

Los materiales moleculares que presentan “propiedades no convencionales” (fundamentalmente propiedades eléctricas, ópticas o magnéticas) han sido objeto de atención por parte de una amplia comunidad científica internacional durante las últimas tres décadas. Este interés se basa en las potenciales aplicaciones que los materiales moleculares pueden tener en áreas tan diversas como la Química, la Biología, la Física o, en general, la Ciencia de Materiales. Se trata pues de un campo altamente interdisciplinar cuyo progreso ha dependido, en gran medida, de las interacciones entre disciplinas fundamentales.

Nuestro país no ha sido ajeno a este espectacular desarrollo científico. Así, en Junio de 1992 se celebró en Peñíscola la I Escuela Nacional de Materiales Moleculares con el propósito de hacer interaccionar a los científicos españoles que desde diferentes áreas, se dedicaban al estudio de los materiales moleculares. El segundo objetivo fundamental de esta primera y siguientes escuelas (Rialp 1994 y Jaca 1996) era el de difundir estos conocimientos entre los investigadores más jóvenes de nuestra comunidad científica, con el fin de establecer una base sólida sobre la que pudiese desarrollarse este campo en un futuro.

Este libro recoge una colección de revisiones en las que se establecen los conceptos fundamentales sobre distintos aspectos de los materiales moleculares. Además, se han incluido en forma de artículos científicos las conferencias impartidas en la IV Escuela Nacional de Materiales Moleculares, celebrada en Junio de 1999 en El Escorial (Madrid), sobre líneas actuales de investigación en nuestro país. En todos los casos, los artículos han sido escritos por científicos que han creado, o que pertenecen, a los principales grupos de investigación que sobre materiales moleculares trabajan en España.

Es importante destacar el papel que en la Ciencia de Materiales juega la Síntesis Orgánica. En este sentido, esta IV Escuela ha tenido una orientación en Química Orgánica, y es por ello que, a lo largo del presente volumen, se encontrarán magníficos ejemplos de desarrollos sintéticos dirigidos a la modificación estructural de moléculas orgánicas, con el fin de acceder o mejorar alguna propiedad física determinada.



En cuanto a su contenido, el libro incluye la preparación, estudio de propiedades y aplicaciones de materiales moleculares con propiedades eléctricas, cristales líquidos, materiales orgánicos para óptica no lineal, materiales con propiedades magnéticas, etc., que son tratados junto a otras moléculas mas recientes como son los fullerenos, rotaxanos o dendrímeros. Igualmente, técnicas útiles en el estudio de materiales como las voltamperométricas, la formación de capas ultrafinas de Langmuir-Blodgett (LB), la espectrometría de masas o el uso de microondas, son objeto de atención en este libro. Se ha dedicado un último capítulo a la aplicación de materiales poliméricos en el estudio de "propiedades no convencionales" como contrapunto al estudio de los materiales moleculares.

Finalmente, nos gustaría manifestar nuestro agradecimiento a todas las personas e instituciones que, con su ayuda, han hecho posible la realización de esta empresa. Mantenemos la esperanza de que el esfuerzo invertido en la publicación de este libro sea de utilidad para todos aquellos que, de alguna manera, se encuentran implicados en este apasionante mundo de los Materiales Moleculares.

Nazario Martín y Tomás Torres

Directores de la IV Escuela Nacional de Materiales Moleculares



# **ORGANIZACIÓN DE LA IV ESCUELA NACIONAL DE MATERIALES MOLECULARES**

## **COMITÉ ORGANIZADOR**

Nazario Martín  
Tomás Torres  
Purificación Vázquez  
José Luis Segura  
Luis Sánchez  
Eva M.<sup>a</sup> Maya

## **COMITÉ CIENTÍFICO**

Eugenio Coronado  
Nazario Martín  
Fernando Palacio  
Tomás Torres  
Jaume Veciana

## **PATROCINADO POR**

Universidad Autónoma de Madrid (UAM)  
Universidad Complutense de Madrid (UCM)  
Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC)  
Ministerio de Educación y Ciencia. Dirección General de Investigación Científica y Técnica (DGICyT)

## **ENTIDADES COLABORADORAS**

Sigma-Aldrich



**Lecciones y Seminarios de la IV Escuela  
Nacional de Materiales Moleculares**





# LOS POLÍMEROS CONDUCTORES COMO MATERIALES BLANDOS, HÚMEDOS, MULTIFUNCIONALES Y BIOMIMÉTICOS

**Toribio F. Otero, Igor Cantero  
y Sara Villanueva**

*\*Universidad del País Vasco,*

*Departamento de Ciencia y Tecnología de Polímeros,*

*Laboratorio de Electroquímica, P.O. 1072,*

*20080 San Sebastián (España).*

*Teléfono: +34 943 33 81 86, Fax : +34 943 21 22 36.*

*e-mail qppfeott@sq.ehu.es*

## **Abstract**

Los polímeros conductores son, cuando se emplean para dispositivos electroquímicos en disoluciones, materiales blandos húmedos y compuestos. Sus principales constituyentes son: cadenas poliméricas, agua e iones inorgánicos, recordando la composición de los órganos constituyentes de los mamíferos. A lo largo de las reacciones electroquímicas de oxidación y reducción, bajo control de la carga consumida, estos materiales electroactivos cambian su: volumen, color, carga almacenada, composición, porosidad, etc. Los cambios de estas propiedades permiten diseñar dispositivos como: músculos artificiales, ventanas adaptables, baterías orgánicas, interfases nerviosas, dosificadores inteligentes de medicamentos, membranas adaptables, etc., todos ellos capaces de trabajar bajo control electroquímico. Tanto las propiedades como los dispositivos mimetizan órganos animales. La multifuncionalidad y el biomimetismo de estos materiales serán revisados.

Palabras clave: polipirrol, músculos artificiales, órganos eléctricos, baterías poliméricas, dispositivos electrocrómicos, interfases nerviosas, dosificación de medicamentos, membranas adaptables.

## **1. Introducción**

La historia de las civilizaciones humanas se ha descrito por edades, en función de los materiales utilizados: paleolítico, neolítico, edad del cobre, del bronce, del hierro, etc. El último medio siglo se ha definido de diversas maneras: de los semiconductores y la microelectrónica, de los plásticos, etc. Tanto las mas antiguas edades, como las mas modernas, son identificadas con materiales industriales secos, duros y de composición constante. Los materiales industriales y sus propiedades se encuentren bastante alejados las de los materiales biológicos (tabla I)

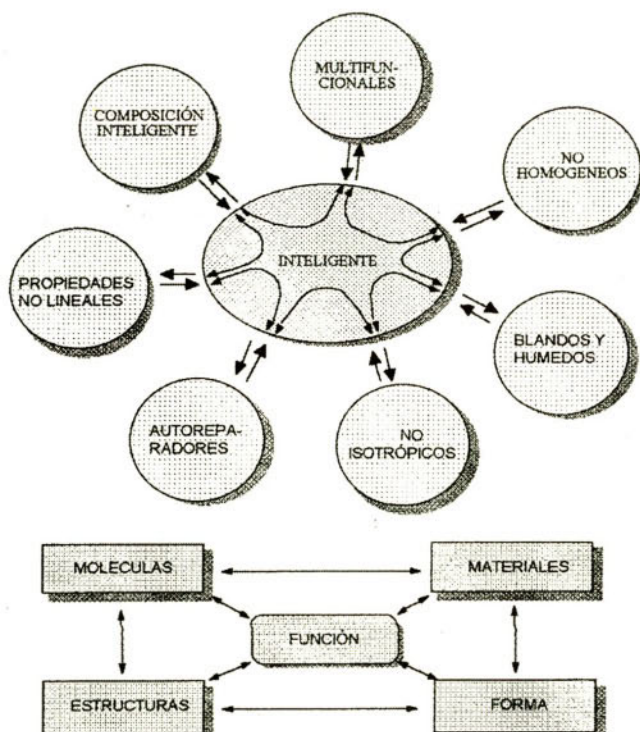
MATERIALES BIOLÓGICOS	MATERIALES INDUSTRIALES
No homogéneos	Homogéneos
Composición inteligente	Composición constante
No isotrópicos	Isotrópicos
Propiedades no lineales	Propiedades lineales
Blandos y húmedos	Duros y secos
Multifuncionales	Monofuncionales
Autoreparadores	Protección antidegradación
Inteligentes	Funciones pasivas

Tabla I. *Algunas de las propiedades en que se diferencian los materiales industriales y los biológicos*

Los nuevos materiales policonjugados y electroactivos (polímeros conductores) presentan dos aspectos complementarios: como materiales secos y de composición constante, o como materiales blandos, húmedos y de composición variable. La fuerza de la tradición industrial, así como las espectaculares propiedades eléctricas y ópticas de estos polímeros ha provocado que la máxima dedicación de los científicos y tecnólogos se centrara en desarrollar aplicaciones en transistores orgánicos, fotodiodos, blindajes iónicos o electromagnéticos,...etc., es decir, como materiales secos.

Los estudios electroquímicos de los materiales policonjugados en electrolitos líquidos los convierte en materiales blandos, húmedos y de composición variable (polímero, disolvente y contraiones), que recuerda la composición de los órganos blandos de los seres vivos. Estos se estructuraron, a lo largo de millones de años de evolución, en base al ensamblado de materiales orgánicos e inorgánicos embebidos en disoluciones acuosas salinas. La disponibilidad de reactivos que tuvo la naturaleza para construir, por evolución secuencial, los necesarios componentes estructurales fue muy reducida: sales inorgánicas, compuestos orgánicos pequeños,  $\text{CO}_2$  y energía (luminosa o térmica). La vía elegida por la naturaleza para sobrepasar las enormes dificultades de síntesis fueron las reacciones catalíticas específicas y por etapas: la catálisis enzimática. Un número incontable de estos procesos ocurren de manera simultánea y diferenciada en la mas pequeña de las células vivas de cualquier ser multicelular. El enorme esfuerzo de síntesis a partir de un número tan reducido de reactivos originales fue compensado con una propiedad (no encontrada en los materiales industriales) de las moléculas alcanzadas: la multifuncionalidad. La misma molécula biológica, mediante cambios estructurales, de empaquetamiento o de fase puede formar materiales con diferentes funciones, como las que tiene el

colágeno en los tendones, en los músculos o en la córnea. Por otro lado los materiales resultantes son, simultáneamente, estructurales, sensores, actuadores, susceptibles de adaptarse a nuevas condiciones (físicas o químicas) y son capaces de autorrepararse: son materiales inteligentes. el esquema I resume las relaciones entre propiedades en los materiales biológicos, así como las interrelaciones: molécula, estructura, forma y función.



Esquema I. Interrelación de propiedades en los materiales biológicos. Cada función desempeñada por un material biológico depende tanto de la molécula constituyente como de la estructura y forma que adopta el material.

A pesar de los enormes esfuerzos realizados por químicos, bioquímicos, ingenieros, etc., para desarrollar la estereosíntesis de compuestos orgánicos, nuevos catalizadores específicos y complejos sistemas de autoorganización molecular, la actual tecnología humana solamente puede reproducir (bioduplicar) unos pocos de los procesos biológicos. En el presente estado de cosas la mayor parte de los intentos para reproducir y usar aquellas propiedades o funciones características de los seres vivos se centran en el empleo de: materiales biosintetizados, materiales bioderivados (entendidos como aquellos materiales biosintetizados que, una vez recolectados fueron empleados para obtener derivados), o materiales biomiméticos.



### 1.1. *Biomimetismo*

Tradicionalmente se consideran materiales biomiméticos aquellos materiales artificiales (al menos en lo que respecta al paso de procesado) cuya microestructura copia la característica de los materiales naturales. De esta consideración surgen los biomateriales empleados para reparar y sustituir huesos, tendones, arterias, válvulas, juntas óseas articuladas, etc. Materiales tradicionales duros, puros y secos, como metales, aleaciones metálicas, cerámicos, polímeros, etc., están siendo empleados, una vez comprobada su biocompatibilidad o su pasividad inmunológica.

Todos ellos presentan una característica común: sólo los materiales biológicos que tienen un menor contenido en agua y funciones más pasivas están siendo mimetizados.

Si considerásemos el biomimetismo como una inspiración en la naturaleza para obtener ideas susceptibles de ser transferidas a diferentes campos científicos o tecnológicos, nos sentiríamos mucho más atraídos por los órganos, funciones y dispositivos activos de los seres vivos. Los músculos, el cerebro, los nervios, los órganos eléctricos, los ojos, las glándulas, las pieles miméticas, ..., cautivan nuestra imaginación y desafían nuestros conocimientos sobre materiales, sus propiedades y sus aplicaciones. Estos órganos y dispositivos están constituidos por materiales blandos, húmedos y compuestos (agua, polímeros biológicos, pequeñas moléculas orgánicas y sales minerales), composición bastante alejada de la de los materiales industriales tradicionales.

Todos los materiales que contienen agua son específicamente evitados, tanto por los ingenieros como por los especialistas en ciencia de los materiales, a la hora de pensar en el desarrollo de nuevos dispositivos o nuevas tecnologías. Ese es, sin embargo, el tema que nos ocupa planteándonos las preguntas de si es posible sintetizar, desarrollar y usar bajo control, materiales blandos, húmedos y compuestos, que sean multifuncionales y que puedan mimetizar funciones biológicas activas, como las características de los órganos arriba mencionados.

Trataremos de ilustrar algunas de las aproximaciones que se están realizando a este mundo de materiales y aplicaciones para el siglo XXI centrándonos en las propiedades y aplicaciones electroquímicas, desde disoluciones electrolíticas, de los polímeros conductores electrónicos intrínsecos. Para ello precisamos una breve introducción a su síntesis, cinética, mecanismo, así como a las posibilidades que abre este conocimiento para producir materiales con propiedades "a medida" de cada aplicación.

## 2. **Polímeros conductores**

De entre los diferentes materiales que se incluyen en esta denominación, nos centraremos en los materiales policonjugados, constituidos por diferentes familias de materiales: poliacetilenos, polianilinas, polipirroles, politiofenos, poliparavinilenos de fenilo, etc. (fig.1).

Los polímeros conductores electrónicos son conductores molecular monodimensionales (los electrones fluyen a lo largo de la cadena). La elevada conductividad del material se debe a la gran facilidad de salto electrónico entre cadenas.



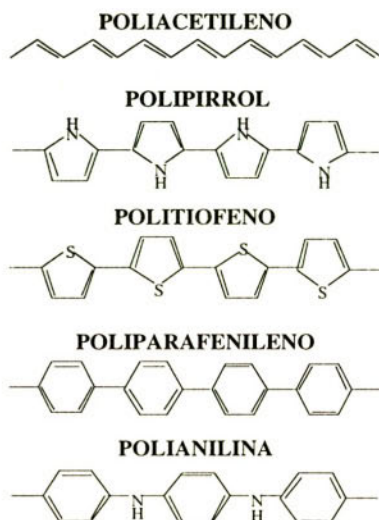


Figura 1. Cadenas ideales y lineales de algunos polimeros conductores básicos.

## 2.1. Materiales relacionados con cada familia

Cada uno de los polímeros conductores arriba mencionados es la base de una familia de materiales que, en principio, ha sido clasificado por nuestro grupo en seis subgrupos (figura 2): compuestos del componente básico, derivados del componente básico, compuestos autocompensados o autodopados, copolímeros heteroaromáticos, aleaciones del componente básico con polielectrolitos, y materiales híbridos del componente básico y macroiones inorgánicos.

La figura 2 muestra un ejemplo de los grupos de materiales relativos a la familia del polipirrol. La electrosíntesis de los diversos grupos constituye una ingeniería molecular que origina materiales con diferentes propiedades y aplicaciones. Volveremos sobre ello mas adelante.

## 2.2. Electrosíntesis

El paso de una corriente eléctrica a través de una disolución que contiene el monómero, una sal adecuada y un disolvente desencadena un proceso de polimerización con generación de una película polimérica sobre el metal electródico. En algunos casos la película puede ser pelada del electrodo para su estudio o para aplicaciones adecuadas. Los materiales pueden ser también generados desde un medio homogéneo empleando un iniciador redox. El material formado se separa por precipitación, desde el medio de reacción, en forma de polvo.

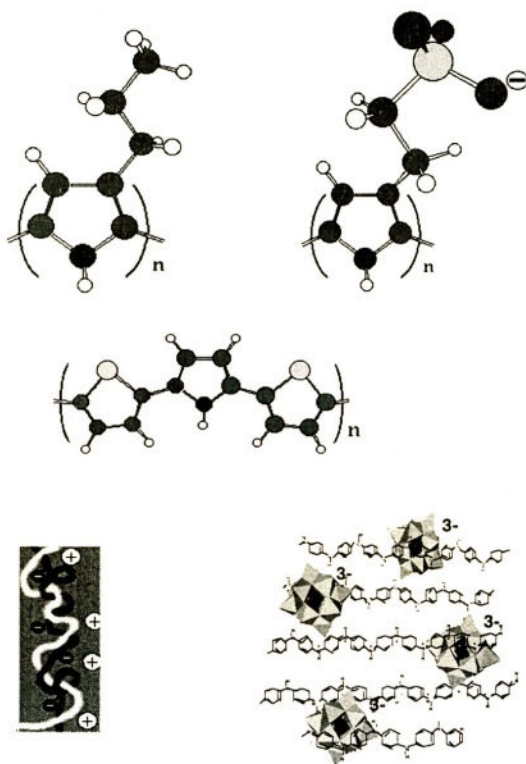


Figura 2. Polipirroles: sustituidos, autodopante, multibeterocíclico, aleación polipirrol-polielectrolito e híbrido inorgánico-polímero conductor.

Tanto la síntesis electroquímica, como la química son procesos rápidos, a través de un mecanismo complejo de reacciones paralelas, para obtener un material mixto. Durante el proceso de electrogeneración del material se detectaron y estudiaron las reacciones simultáneas: polimerización electroquímica, oxidación del polímero, polimerización química (iniciada por protonación del monómero en disolventes orgánicos poco protofílicos), reticulación del polímero, degradación del polímero y adsorción del polielectrolito (cuando se generan aleaciones poliméricas). El material final es una mezcla cuya composición y propiedades resulta de las velocidades relativas de los procesos simultáneos. Esas velocidades relativas tienen una dependencia distinta de las variables de síntesis, por lo que cualquier modificación de una de ellas da lugar a la generación de un material diferente. La composición y las propiedades del material generado no dependen de las variables de síntesis mediante relaciones sencillas y bien establecidas, como lo están en las construcciones metálicas, de piedra, de madera, de hormigón o de hormigón armado.

Desde este punto de vista un conocimiento profundo de la cinética y mecanismo de electrogeneración de estos materiales permitirá la definición de las condiciones de síntesis adecua-

das para producir un material cuya composición y propiedades han sido diseñadas “a medida” de una aplicación determinada. La cinética y los mecanismos de electropolimerización de los materiales policonjugados jugará, durante el siglo XXI en el diseño de materiales con propiedades a medida de aplicaciones específicas, el mismo papel que desempeñó la química cuántica en el desarrollo de la microelectrónica. Generalizando podríamos decir que la mayoría de los nuevos materiales de composición mixta, a nivel molecular, requieren un conocimiento científico profundo de sus cinéticas y mecanismos de síntesis en vistas a poder definir condiciones de síntesis específicas para producir materiales “a media” de cada aplicación deseada.

### 2.3. Comportamiento electroquímico de los materiales

Partamos de una película de polímero conductor que fue generada sobre un electrodo metálico y sometida a un proceso de reducción electroquímica. La ausencia de cargas a lo largo de las cadenas poliméricas hace que las fuertes interacciones polímero-polímero den a la película una estructura sólida y compacta. Cuando la película es oxidada electroquímicamente sucesivos electrones son arrancados de la cadena polimérica generándose cargas positivas (polarones o bipolarones) a lo largo de la misma, cualquiera que sea la posición de estas cadenas: en la superficie de la película o en el interior. Ello provoca una repulsión electrostática entre las cadenas cargadas con movimientos conformacionales que abren la estructura, generando volumen libre (Fig.3).

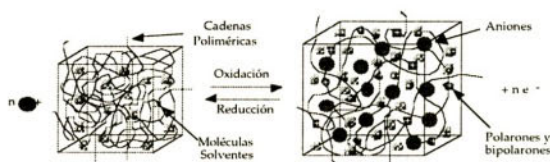


Figura 3. *Expansión y contracción de volumen en polipirrol, relacionado con la oxidación y reducción electroquímica del material en una disolución electrolítica*

La atracción electrostática de contraiones (aniones) solvatados fuerza la penetración de estos desde la disolución para mantener la electroneutralidad dentro del material. Si las moléculas del disolvente son polares las interacciones ión-dipolo con los polarones fuerza la entrada de disolvente junto a la de los contraiones. El sistema aumenta de volumen y se transforma en un gel: un material compuesto (polímero, contraiones y agua), blando y húmedo. Un aspecto clave, relacionado con la oxidación-reducción de una película de polipirrol, es que debe de ser considerada como una reacción no estequiométrica. La reacción general de oxidación en un medio que contiene  $\text{ClO}^-$  sería:

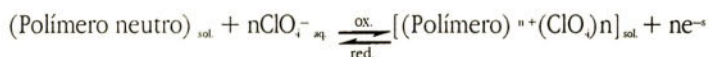




donde pPi representa una cadena de polipirrol y los subíndices indican: sólido (s), solvado (aq), gel y metal. El número de cargas positivas (n) que pueden ser almacenadas en una cadena ideal de  $\alpha$ - $\alpha'$  polipirrol varía desde cero, cuando la cadena está en el estado neutro, hasta  $i/3$ , donde i representa el número de unidades de pirrol que forman parte de la cadena. El cociente  $i/3$  representa la densidad de carga máxima que se puede almacenar a lo largo de las cadenas poliméricas, según la mayoría de la literatura, antes de que las cadenas se degraden (sobreoxiden). En realidad no existe ninguna razón teórica o experimental para dicha limitación.

Desde un punto de vista teórico las energías requeridas para extraer el primer, segundo, tercer, etc., electrones de la cadena van aumentando. Las películas poliméricas reales, sin embargo, no están formadas por cadenas ideales, lineales y todas de la misma longitud de cadena, sino que son películas reticuladas que contienen una distribución amplísima de longitudes de conjugación. La consecuencia es que el primer potencial de ionización ocurre a lo largo de un amplio intervalo de potenciales, empezando por las cadenas mas largas. Antes de que pierdan el primer electrón las mas cortas, comienzan a perder el segundo electrón las mas largas. Siguiendo el razonamiento con los siguientes electrones, el resultado es que la oxidación voltamperométrica de una película polimérica reticulada da lugar a un anchísimo máximo de oxidación, sin diferenciación de los sucesivos procesos electrónicos. Solamente en las películas formadas por oligómeros solubles (electrogeneradas, o formadas por evaporación de sus disoluciones) dan lugar a la presencia de dos máximos, relacionados en la literatura con la formación de polarones o bipolarones.

El resultado final es que cualquier película polimérica es, a lo largo del proceso de oxidación, un compuesto de polímero y, en el caso que nos ocupa,  $\text{ClO}^-$ . Cuando el material está completamente oxidado la composición del contraión es superior a un 35% en peso. Como el grado de oxidación está relacionado con la carga eléctrica consumida, cualquier composición intermedia entre 0 y 35% de  $\text{ClO}^-$  puede ser alcanzada. Desde cualquier composición intermedia se pueden provocar variaciones infinitesimales de la misma, mediante el paso de corrientes infinitesimales anódicas o catódicas. Cualquier propiedad del material relacionada con la composición (tabla II) se podrá modificar de la misma forma.



TRANSICIONES(neutro/oxida.)	PROPIEDAD CONTROLADA	APLICACIONES
contraído / expandido	electroquimiomecánica	músculos artificiales
transparente / opaco	electrocromismo	ventanas inteligentes
descargado / cargado	almacenamiento de carga	baterías avanzadas
compactado / expandido	electroporosidad	membranas adaptables
iones libres / electrones libres	transducción iónica	nervios artificiales
iones libres / compuesto	modulación iónica	moduladores iónicos

Tabla II. *Transiciones simultáneas, propiedad y aplicación relativa a cada transición, relacionadas con la oxidación-reducción de un polímero conductor*



## 2.4. Control electroquímico

Los métodos electroquímicos permiten un control perfecto de los procesos de oxidación-reducción, así como de su grado, en los polímeros conductores. Los experimentos se realizan en un célula electroquímica de un solo compartimento que contiene: una sal disuelta en un disolvente (el electrolito), el electrodo de trabajo (WE) un electrodo metálico recubierto de la película de polímero conductor electrogenerada, el contraelectrodo (CE) (la corriente que fluye durante los procesos electroquímicos siempre lo hace entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo), y el electrodo de referencia (RE) (un electrodo no polarizable que se toma como origen para establecer en cada momento el nivel del potencial en el electrodo de trabajo).

La película de polímero conductor que estamos estudiando puede así ser sometida a barridos triangulares de potencial, escalones de potencial o escalones de corriente. Las correspondientes respuesta: voltamperogramas, cronoamperogramas, ocrnopotenciogramas son registradas para su ulterior tratamiento.

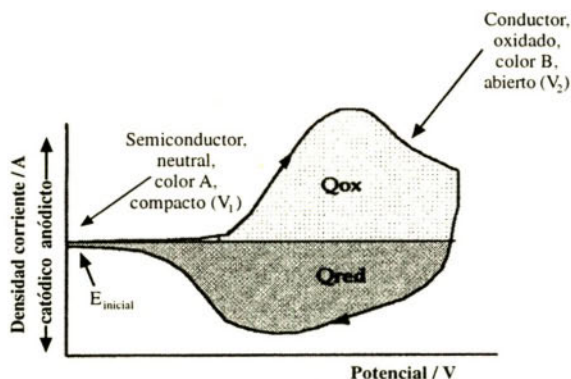


Figura 4. Voltamperograma de control de una película de polipirrol

Tomando como ejemplo un voltamperograma (figura 4), vemos que la oxidación de la película polimérica, como se predijo mas arriba, ocurre en un amplio intervalo de potenciales. El barrido de potencial puede ser parado en cualquier punto intermedio, deteniendo la oxidación en ese punto. El barrido se puede invertir en ese punto, reduciendo el material en la medida en que fijemos mediante la amplitud del nuevo barrido, o puede ser continuado en una amplitud controlada. Un control similar del grado de oxidación se puede obtener por cualquier otra técnica electroquímica, siempre que controlemos la carga eléctrica consumida.

Los grupos de polímeros conductores que contienen contraiones en la estructura molecular (autodopantes), o conteniendo macroiones inmovilizados durante la generación del material (aleaciones polímero conductor-poliectrolitos, o híbridos con macroiones inorgánicos), incorporan cationes en el material durante la oxidación (para compensar las cargas del macroión) y los expulsan a la disolución durante la reducción (figura 5). Se comportan como trans-

ductores electrón-catión, mientras que el descrito mas arriba es un transductor electrón-anión. Estas diferencias darán lugar a diferentes aplicaciones tecnológicas.

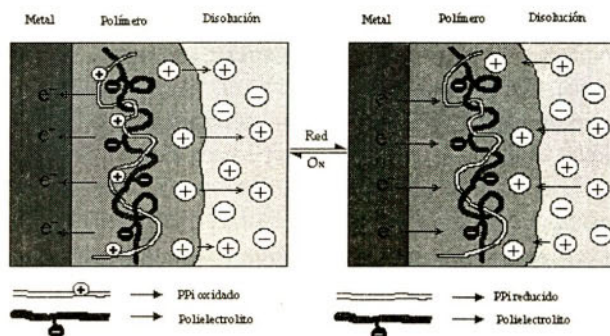


Figura 5. Intercambios de cationes durante la oxidación-reducción de una aleación polipirrol-poliectrolito

## 2.5. Propiedades relacionadas con la composición: multi-funcionalidad

Variaciones de composición, en compuestos inorgánicos no estequiométricos, inferiores al 1% han posibilitado el desarrollo de toda la microelectrónica. Ahora disponemos de materiales cuya composición se puede modificar, bajo control electroquímico, hasta un 40%. Cualquier propiedad relacionada con la composición debe de cambiar, de manera continua, reversible y bajo control, en proporciones similares. Así ocurre con la conductividad electrónica que se puede mover, bajo control electroquímico, en un intervalo de varios órdenes de magnitud ( $10^{-6}$  a  $10^3$  S.cm<sup>-1</sup> en polipirrol). En intervalos similares cambian, bajo control electroquímico de la composición, magnitudes como: el volumen del material, el color, la carga almacenada, la porosidad, la solubilidad, la concentración de cationes, aniones o reactivos químicos en las proximidades del material, etc. Relacionadas con estas magnitudes se encuentran las propiedades del material: conductividad, electroquimiomecánicas, electrocrómicas, almacenamiento de carga, electroporosidad, solubilidad, transducción electrón- reactivo, modulación de la concentración química (dosificación, en el caso de sustancias farmacológicas), etc.; todas ellas bajo control del proceso electroquímico. Teniendo en cuenta que a cada una de las propiedades le podemos asignar una función, como veremos mas abajo, relacionado con la electroquímica del proceso se establece una multifuncionalidad del material.

## 2.6. Mimetismo de funciones biológicas

Las propiedades enunciadas, relacionadas y controladas por métodos electroquímicos en estos materiales blandos, húmedos y compuestos, mimetizan muchas de las funciones desa-

rolladas por los órganos de los mamíferos: músculos, pieles miméticas (camaleón), órganos eléctricos (anguilas eléctricas), nervios, membranas, glándulas, etc. A continuación pasaremos a una descripción del grado de desarrollo alcanzado en alguno de los dispositivos biomiméticos, así como de las expectativas abiertas con otros, aun no desarrollados.

### 3. Propiedades electroquimiomecánicas

Tal y como se estableció anteriormente, la oxidación de una película reducida de polipirrol provoca la estimulación electroquímica de variaciones conformacionales a lo largo de las cadenas poliméricas creando volumen libre que será ocupado por los contraiones y el disolvente: el volumen del material aumenta. Durante la reducción tiene lugar una disminución de volumen con variaciones conformacionales y movimientos iónicos y moleculares en sentido inverso.

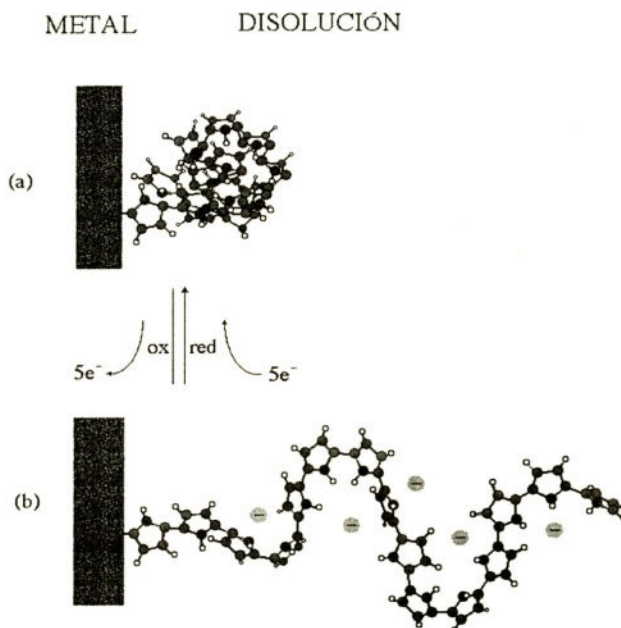


Figura 6. Motor molecular. Una molécula de pPi ideal y lineal: a) en estado reducido, b) en estado oxidado. Al ser reversible la reacción electroquímica, también lo sería el movimiento molecular

Cada una de las cadenas policonjugadas que forman el material se comporta como un motor molecular, replegado sobre sí mismo cuando está en estado reducido (debido a las fuertes interacciones polímero-polímero) y estirado cuando se encuentra en estado oxidado (figura 6).



El conjunto formado por el generador electroquímico, los hilos metálicos conductores que llegan hasta el electrodo, el polímero al que llega el impulso eléctrico de manera uniforme y simultánea a cada una de las cadenas policonjugadas (independientemente del lugar que ocupen), los intercambios iónicos, las variaciones conformacionales, las reacciones electroquímicas, y la variación de volumen, mimetiza un músculo del órgano locomotor de un mamífero. Aquí el cerebro genera una orden que se transmite por los nervios (figura 7) (mediante señales iónicas y químicas), llega al músculo liberando iones calcio dentro de cada sarcomero (de manera uniforme y simultánea), estimulando las variaciones conformacionales de las cabezas de miosina cuya energía es tomada de la transformación química de ATP en ADP, originando una variación de volumen y una energía mecánica macroscópica.

### 3.1. Músculos artificiales: actuadores y sensores

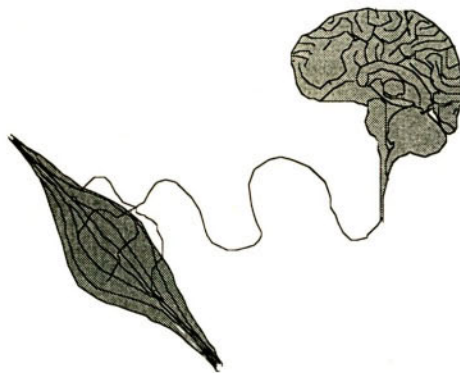


Figura 7. Un músculo puede considerarse un dispositivo electroquimiomecánico. El pulso eléctrico generado por el cerebro, pasa por los nervios y desencadena en el músculo los procesos que transforman la energía química en mecánica a temperatura constante

Los músculos naturales, como la mayor parte de los procesos biológicos, son anisotrópicos: las variaciones conformacionales de la miosina origina tensiones longitudinales a lo largo de la actina provocando una fuerza de aproximación de las paredes del sarcomero (figura 8). Las variaciones de volumen en una película de polímero conductor son isotrópicas, lo que da lugar a muy pequeñas variaciones de longitud en la dirección de cualquiera de los tres ejes.

Para transformar las variaciones conformacionales isotrópicas en un proceso anisótropo capaz de simular los procesos biológicos y, sobre todo, dando lugar a movimientos macroscópicos susceptibles de ser utilizados en dispositivos, se ideó y patentó en nuestro laboratorio un dispositivo de bilamina polimérica: polímero conductor-polímero aislante, adherente y flexible.

En estas condiciones la expansión de volumen relacionada con la oxidación del polímero conductor origina en cada punto de la interfaz una tensión de expansión tangente a dicha inter-

faz (hemos transformado una expansión isotrópica en una tensión anisótropa). El resultado macroscópico es un movimiento angular del extremo libre de la bicapa. El movimiento está relacionado con la reacción de oxidación electroquímica del polímero conductor: puede ser detenido, acelerado o invertido en cualquier momento sin mas que detener, aumentar o disminuir el flujo de corriente que pasa por el sistema.

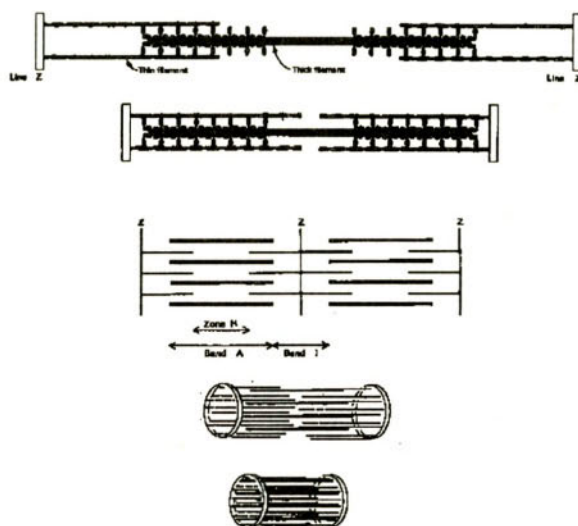


Figura 8. *Músculos naturales: las variaciones conformacionales, estimuladas por el impulso nervioso, en la cabeza de actina, provocan la contracción del sarcómero*

El movimiento es capaz de desarrollar un trabajo mecánico arrastrando masas de hasta varios cientos de veces la masa del polímero colgada del dispositivo. Al colgar masas crecientes, trabajando con un flujo constante de corriente, en una concentración constante de electrolito y a temperatura constante, el sistema responde con crecientes energías eléctricas, es decir con potenciales creciente entre el dispositivo y el contraelectrodo. El dispositivo es, al mismo tiempo, un actuador y un sensor, como lo son los músculos naturales.

El estado de oxidación controla la curvatura del dispositivo. La oxidación puede producirse químicamente, dando lugar a un sensor capaz de detectar, en gases o en disolución, la presencia de sustancias oxidantes que darán lugar al movimiento del dispositivo, hasta contactar y cerrar un circuito de alarma y respuesta si la concentración del contaminante sobrepasa un nivel límite.

### 3.2. Diversas generaciones de dispositivos

El primer dispositivo (figura 9), desarrollado a comienzos de los 90, tardaba cerca de un minuto en recorrer un ángulo de  $90^\circ$ . Si se intentaba acelerar el movimiento con flujo de den-



sidades de corriente mas elevadas, el potencial aumentaba mucho y el dispositivo se degradaba parándose de forma irreversible.

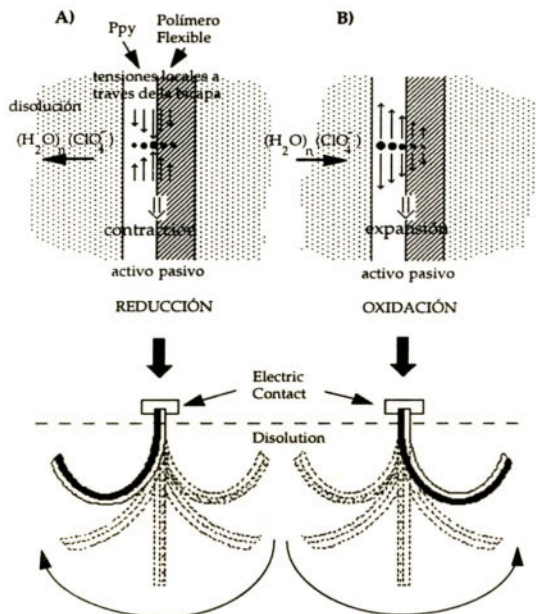


Figura 9. Movimientos macroscópicos y gradientes de tensión en cada punto de la interfaz polipirrol-polímero no conductor, relacionadas con la reducción y oxidación, respectivamente, de la bicapa en un medio electrolítico. Para que pase la corriente se requiere un contraelectrodo metálico

Haciendo uso de la existencia de reacciones simultáneas durante el proceso de electropolimerización, se mejoraron las condiciones de síntesis, consiguiendo dispositivos capaces de trabajar bajo elevadas densidades de corriente ( $5-10 \text{ mA.cm}^{-2}$ ) y recorrer ángulos de  $180$  grados en unos pocos segundos (4-6).

En el siguiente paso, con el objeto de evitar la necesidad de una lámina metálica que actuase como contraelectrodo, se construyó un dispositivo de triple capa: polipirrol/polímero adherente/polipirrol (figura 10).

Así cuando una de las películas de polipirrol actúa de ánodo, se oxida y empuja al dispositivo en el sentido del movimiento, la otra actúa de cátodo, se reduce y arrastra al dispositivo. La corriente se emplea dos veces en el dispositivo, la eficiencia aumenta y hemos incorporado al contraelectrodo en el mismo dispositivo.

Teniendo en cuenta la enorme inercia de la tecnología basada en los materiales secos, en el siguiente desarrollo tratamos de evitar el empleo del electrolito líquido. Para ello necesitamos que la película intermedia de polímero adherente y flexible, sea, al mismo tiempo, conductor iónico.

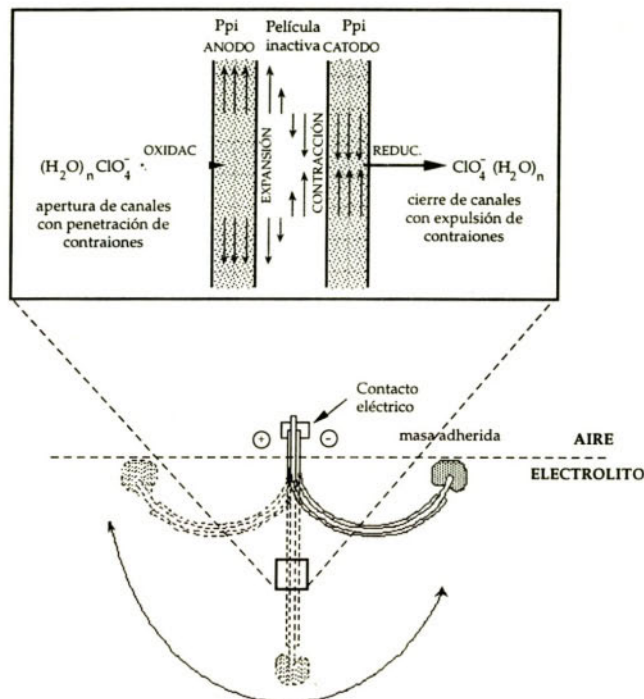


Figura10. Ídem a la fig.3 para una capa triple polipirrol/polímero no conductor/polipirrol. No requiere otros electrodos: cesando una película de pPi actúa de ánodo y se oxida, la otra actúa de cátodo y se reduce

En colaboración con un grupo de investigación de la Universidad de Campinas (Brasil) se desarrolló un dispositivo todo sólido capaz de trabajar en el aire (figura 11)

Al mismo tiempo, en diversos laboratorios de todo el mundo se trabaja en dispositivos similares, empleando diversos polímeros conductores y usando nanotecnologías, lo que permite diseñar actuadores susceptibles de ser introducidos en circuitos electrónicos.

### 3.3. Dispositivos mecano-químico-eléctricos

La mayor parte de las funciones biológicas no trabajan de forma reversible. Muchos de los sistemas artificiales, sin embargo, pueden funcionar en sentido inverso, siempre que se satisfagan los requerimientos energéticos y entrópicos. Los dispositivos electroquimiomecánicos (músculos artificiales), al ser sometidos a una deformación mecánica (una fuerte presión) responderían con una reacción química de reducción, disminuyendo su volumen, expulsando contraiones y generando un pulso eléctrico. Un equipo de investigación, dirigido por el profesor Kaneto diseñó y construyó

el equipo capaz de medir las corrientes eléctricas generadas, comprobando que eran proporcionales a las deformaciones mecánicas: sensores mecano-químico-eléctricos.

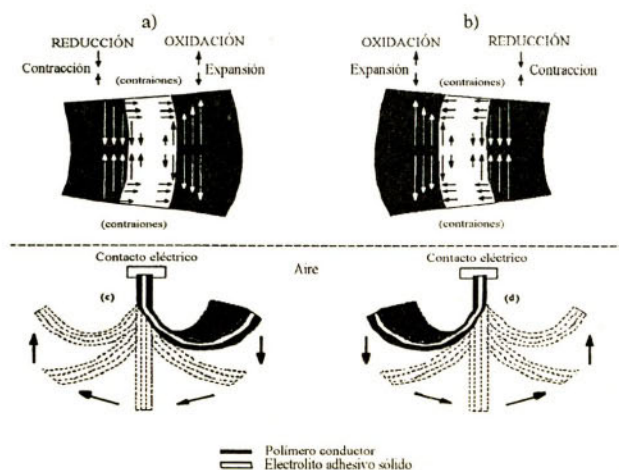


Figura 11. *Músculo sólido. pPi/polímero epíclorhidrínico-óxido de etileno-LiClO<sub>4</sub>/pPi. El polímero intermedio actúa como electrolito*

### 3.4. Baterías eléctricas inspiradas en los órganos eléctricos

Todos los polímeros conductores pueden ser oxidados desde el estado neutro, almacenando cargas positivas a lo largo de las cadenas poliméricas. Algunos derivados tiofénicos pueden ser reducidos, almacenando cargas negativas. La combinación de un material cargado negativamente, con otro cargado positivamente, separados por un electrolito polimérico conductor iónico, constituye una batería completamente polimérica. (figura 12)

Las dificultades de síntesis y control de materiales poliméricos para electrodos negativos hace que las baterías de litio-ion que se vienen comercializando los últimos años sean todavía mixtas, con electrodos negativos formados por compuestos de intercalación inorgánicos o con base a grafito, pero no poliméricos. Los diversos subgrupos de materiales que forma cada familia de polímeros conductores permite el diseño de diferentes tipos de baterías. Nuestro laboratorio viene colaborando con otras facultades, centros de transferencia de tecnología y empresas en el desarrollo de varios de esos tipos. El objetivo de estas investigaciones será desembocar en el próximo siglo en baterías orgánicas y biodegradables que intercambien protones entre los dos electrodos.



### 3.5. Electrochromismo y ventanas inteligentes

Una de las propiedades más atractivas y sorprendentes de los seres vivos y su capacidad para desarrollar colores externos diversos (filtros ópticos) respondiendo a condiciones luminosas o químicas cambiantes. De todos los efectos crómicos experimentados por animales o plantas son las pieles adaptables al entorno, como las de el camaleón o las sepias, las que siempre nos asombran y atraen nuestra atención.

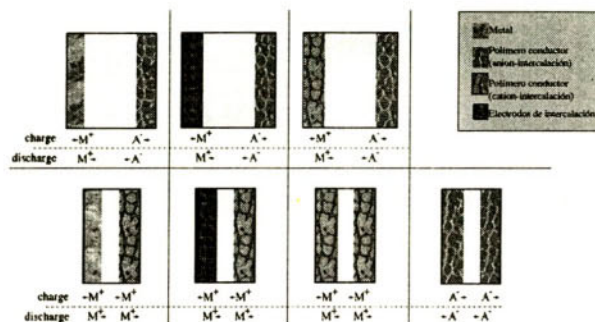


Figura12. Distintos tipos de baterías poliméricas teniendo en cuenta los subgrupos de polimeros en una familia

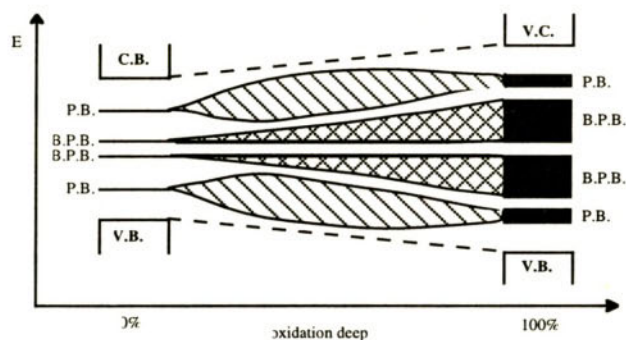


Figura13. Poblamiento y despoblación de las bandas polarónicas (B.P.) y bipolarónicas (B.B.P.) con el grado de oxidación electroquímico

Para poder reproducir y controlar tal habilidad, necesitamos materiales electrocrómicos blandos y húmedos, similares a los utilizados por los seres vivos. La electroquímica de los polímeros conductores cubre dichos requerimientos. La energía requerida para transferir un electrón desde la banda  $\pi$  enlazante a la banda  $\pi^*$  (antienlazante) de las cadenas poliméricas corresponde a la de un fotón ultravioleta. Como consecuencia películas delgadas y uniformes de estos materiales son transparentes, presentando alguna tonalidad de colores claros de interferencia. Al oxidarse aparecen bandas polarónicas y bipolarónicas vacías entre ambos niveles (figura 13).

La energía requerida para transferir a ellas los electrones desde  $\pi$  disminuye: fotones del visible: y las probabilidades de transición aumentan con la oxidación del material (aumenta el número de niveles en las bandas polarónicas y bipolarónicas)

El material cambia de color (cambia la absorción) de forma continua con el grado de oxidación, como puede observarse en los espectros realizados "in situ" a una película de polipirrol durante un barrido de potencial (figura 14).

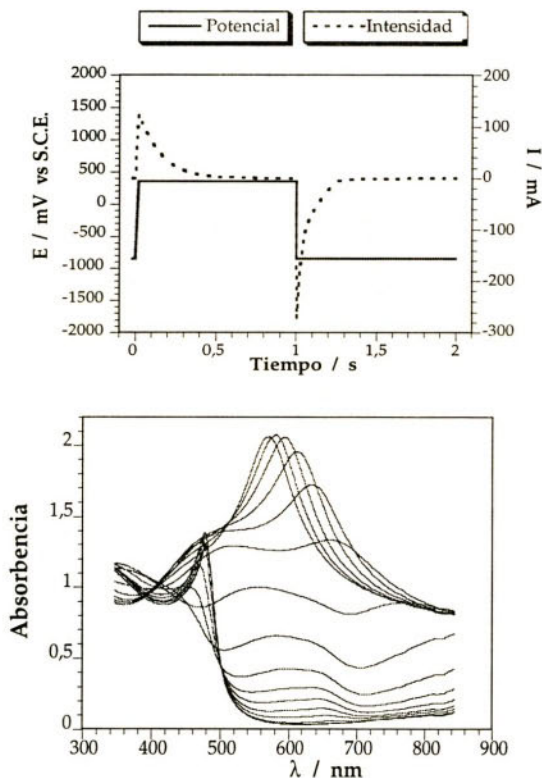


Figura14. Salto de potencial y respuesta en corriente de una película de polipirrol electrocrómica. Variaciones de los espectros de absorción (uno cada 70 ms.)

Al ser el proceso electroquímico reversible, también lo será el cambio de color: la película se torna transparente por reducción. Al depender tanto el color, como el grado de absorción de la luz, del estado de oxidación, cualquier color intermedio, o variaciones infinitesimales del grado de absorción pueden ser conseguidas mediante los correspondientes cambios electroquímicos. Aplicaciones en filtros ópticos, espejos de reflectividad adaptable o ventanas inteligentes (figura 15) están en desarrollo o llegando al mercado.



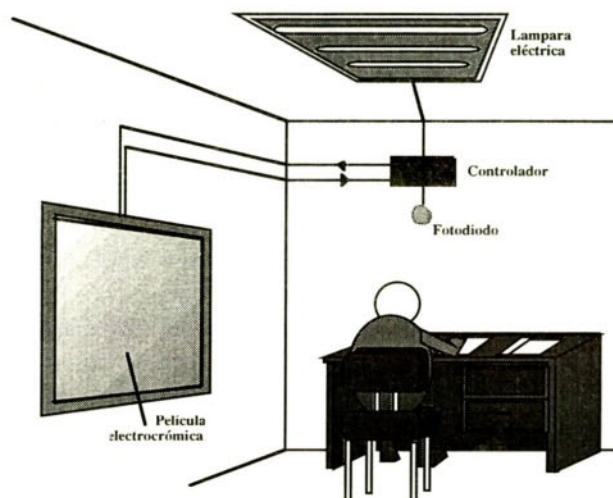


Figura 15. Funcionamiento de una ventana inteligente. El fotodiodo produce una señal proporcional a la luz que llega. Si es mayor que la reglada el controlador manda un pulso anódico que oscurece el polímero hasta que la señal del fotodiodo corresponde a la reglada. Cuando disminuye la luz exterior y la ventana no responde se conecta la luz eléctrica con la intensidad adecuada

### 3.6. Transductores

El conjunto formado por un metal recubierto de un polímero conductor en un electrolito constituye un transductor de señales electrónicas a señales iónicas o químicas. El sentido de la transducción depende de las modificaciones electrónicas o químicas. La inyección de un pulso de electrones en un polímero oxidado provoca la salida simultánea del mismo número de aniones por la interfaz polímero/disolución: transductor electrón-anión. El tipo de ión que se intercambia y la dirección en que lo hace depende del material que hallamos elegido en la familia: los polímeros autodopantes, las aleaciones poliméricas y los híbridos, intercambian cationes, que penetran en el material al reducirlo y se expulsan al oxidarlo

### 3.7. Interfases nerviosas

El desarrollo actual de la tecnología humana permite construir equipos electrónicos que mimetizan ojos, narices, oídos, lengua, etc., como videocámaras, micrófonos, sensores, etc. Algunos de estos dispositivos ocupan menos espacio y tienen más sensibilidad que los correspondientes órganos naturales. No se pueden utilizar para reparar órganos dañados porque son incompatibles con el sistema nervioso: funcionan con, y producen, señales electrónicas en materiales secos, mientras que el sistema nervioso solo entiende señales iónicas y químicas transmitidas en medios acuosos.

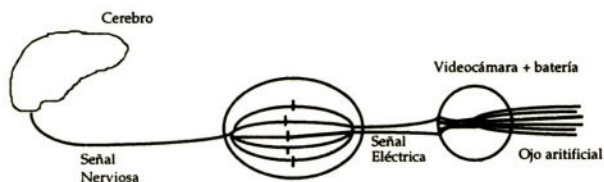


Figura 16. Construcción de una interfase transductora entre un equipo electrónico y el sistema nervioso

Ambos sistemas solo pueden ser conectados si disponemos de transductores, capaces de transformar las señales eléctricas de los equipos electrónicos en señales iónicas o químicas en un medio acuoso, aceptables y transmisibles por el sistema nervioso; o, en sentido inverso, capaces de recibir los impulsos nerviosos y transformarlos en señales electrónicas susceptibles de ser amplificadas y usadas (figura 16). En este último caso se podrían implantar brazos o piernas mecánicas movidas bajo control directo del cerebro en coordinación con el movimiento del resto del cuerpo.

Una segunda condición que han de cumplir los transductores en estos casos es que tienen que ser biocompatibles con las neuronas y, a ser posible, poder estimular su crecimiento y la conexión quimio-eléctrica de éstas con el material del transductor. De acuerdo con los estudios preliminares, ambas condiciones son cumplidas por muchos de los polímeros conductores. A partir de aquí, queda un amplio campo de desarrollo para los próximos decenios, especialmente en lo que respecta al desarrollo de materiales específicos para cada uno de los componentes de un pulso nervioso:  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ , o cada uno de los neurotransmisores.

### 3.8. Glándulas artificiales: dosificación de medicamentos

En una familia de polímeros conductores tenemos dos tipos de materiales: unos intercambian aniones con el medio y otros intercambian cationes. Podemos elegir portadores iónicos que tengan aplicaciones farmacológicas: el material cargado del respectivo fármaco es equivalente a una glándula. Con un sensor del fármaco en sangre podríamos construir un dispositivo automático capaz de liberar, bajo control electroquímico, la cantidad de fármaco necesaria para mantener su composición constante.

### 3.9. Membranas adaptables

El polipirrol básico en estado reducido hemos dicho que tenía una estructura compacta. Al oxidarse se van abriendo canales de diámetro creciente con el grado de oxidación. Si empleamos la película de polipirrol como una membrana entre disoluciones electrolíticas, estableciendo una diferencia de potencial entre ambos lados de la membrana, tendremos una membrana aniónica

(solo deja pasar los aniones a su través). Debido a la presencia de cargas positivas a lo largo de las cadenas los cationes son repelidos al acercarse a la membrana. Si aumentamos el grado de oxidación de la membrana se generan canales mas amplios, permitiendo el paso de aniones mayores.

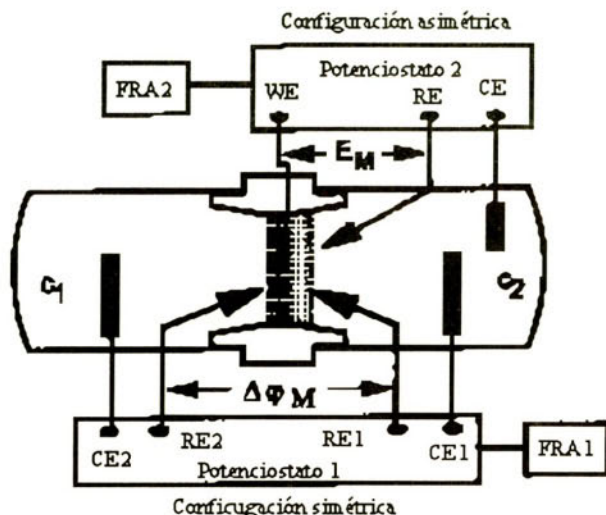


Figura17. Sistema de polarización (potenciostato 2) de una membrana de polímero conductor y migración de iones (potenciostato 1) a su través

Si volvemos a reducir parcialmente la membrana, el flujo de cationes vuelve a quedar reducido a los de menor diámetro. En estas condiciones se podría controlar el tamaño de los iones cuyo flujo está permitido, mediante el control del grado de oxidación del polímero (figura 17)

El desarrollo de nuevos polímeros que como los derivados tiofénicos puedan almacenar cargas positivas (material oxidado) o negativas (material reducido) permitirá el desarrollo de membranas que puedan pasar de aniónicas a catiónicas en diferentes intervalos de potenciales. Dentro de esos intervalos se podrá controlar el tamaño de los cationes o de los aniones cuyo paso esté permitido.

### 3.10. Síntesis "a medida"

Sería imposible definir "el mejor" polímero conductor. Para un músculo el mejor sería aquel que presenta la máxima variación de volumen por unidad, en el menor tiempo posible, con el menor consumo de carga eléctrica. Para una batería, o para un dispositivo electrocrómico semisólido, la fuerte variación de volumen podría provocar pérdida de contacto entre los diversos componentes del dispositivo al cabo de unos pocos ciclos de vida. En este caso sería conve-



niente sacrificar algo de carga por unidad de masa para generar estructuras mas reticuladas y con menor variación de volumen.

En cada caso un estudio cinético y mecanístico, seguido de un corto diseño estadístico de experimentos, para optimizar una propiedad, es el camino mas rápido para generar un material "a medida" de una aplicación.

#### 4. Electroodos poliméricos tridimensionales y biomimetismo

Las propiedades y dispositivos biomimnéticos hasta aquí descritos se basan en la consideración de los polímeros conductores como materiales blandos, húmedos y compuestos. Ello convierte al material en un electrodo tridimensional a nivel molecular: en un material semioxidado un pulso catódico llega simultáneamente a todas las cadenas poliméricas que forman el gel, cualquiera que sea su posición espacial. El hecho establece un nuevo paradigma electroquímico. Hasta ahora, por mucho que troceásemos el material electroactivo de una batería (por ejemplo) y lo embebiésemos en un electrolito, al final teníamos una interfaz bidimensional en la superficie de la partícula. En nuestro polímero conductor tenemos una interfaz entre cada cadena polimérica y la disolución que la rodea. Como las cadenas poliméricas están distribuidas en todas las direcciones del espacio dentro de la película, disponemos de un electrodo tridimensional a nivel molecular.

La electroquímica del sistema actúa tanto sobre el conjunto del material como sobre cada una de las cadenas : el material se expande y se contrae (procesos tridimensionales) durante la oxidación o la reducción, respectivamente, debido a las variaciones conformacionales estimuladas electroquímicamente a lo largo de cada una de las cadenas poliméricas presentes. La carga por unidad de tiempo que se puede obtener de una batería es enorme, debido a la disponibilidad simultánea de todo el material.

La electroquímica tradicional, sin embargo, aborda el estudio de electrodos con interfases electrodo-disolución bidimensionales. Los procesos bioelectroquímicos, como el transporte de los impulsos nerviosos a través de las neuronas ocurre mediante apertura de canales iónicos en las paredes neuronales. El gradiente de campo eléctrico, generado por la diferencia de concentración iónica entre el interior y el exterior de la membrana, estimula los movimientos conformacionales de los biopolímeros que forman el canal. De nuevo tenemos un proceso tridimensional. El escaso éxito obtenido por los modelos electroquímicos tradicionales al tratar los procesos bioelectroquímicos podría residir en el hecho de que dichos modelos no incluyen ni la estructura del electrodo (polimérica, en nuestro caso), ni la variación de dicha estructura con el potencial, el paso de corriente y el tiempo.

El desarrollo de modelos de interrelación entre campos eléctricos (electrónicos o iónicos) y las estructuras poliméricas nos podría permitir comprender y reproducir la generación de los impulsos nerviosos (con modulación iónica y química) en las neuronas cerebrales; así como las variaciones conformacionales y químicas que se pudiesen relacionar con la memoria. Todo ello, junto con la comprensión de la modulación iónica y química, que permite al sistema nervioso



transmitir y procesar cantidades de información inimaginables para los ordenadores actuales con bajísimos transportes de carga, constituye uno de los retos mas apasionantes de la ciencia para las próximas décadas.

Existe, por lo tanto, una línea de continuidad entre la electroquímica de los polímeros conductores considerados como materiales blandos húmedos y de composición variable, sus propiedades biomiméticas y los procesos bioelectroquímicos que intervienen en la mayor parte de las funciones biológicas. Para tratar de comprender, reproducir y emplear ambos sistemas un esfuerzo considerable se viene realizando para desarrollar modelos teóricos que integren la ciencia de los polímeros y la electroquímica.

#### 4.1. *Futuro*

Los polímeros conductores han sido tratados aquí, bajo interacciones electroquímicas, como materiales blandos, húmedos complejos y multifuncionales. Enormes y reversibles variaciones de composición se han relacionado con amplias variaciones reversibles de propiedades que mimetizan muchas de las funciones biológicas características de los órganos de los mamíferos.

Se presentaron los avances alcanzados en dispositivos que aplican esas propiedades como músculos artificiales, baterías orgánicas (que mimetizan órganos eléctricos), o de dispositivos electrocrómicos (que mimetizan pieles adaptables). Se presentaron, así mismo, las ideas básicas y los resultados preliminares relacionados con las interfases nerviosas, las membranas adaptables o la dosificación inteligente de medicamentos. Todos estos aspectos constituyen campos emergentes y fascinantes para estos materiales biomiméticos.

Un rápido desarrollo (de menos de 100 años en algunos casos) requiere un profundo conocimiento de la estereosíntesis orgánica, de los métodos cinéticos y de los estudios mecanísticos de procesos simultáneos y de seguimiento de las propiedades de los nuevos materiales en función de las condiciones de síntesis. Los métodos de optimización de la síntesis para conseguir materiales con propiedades "a medida" de una aplicación, se quedarán a medio camino si no se dispone de un equipo de ingenieros capaces de buscar aplicaciones a los nuevos dispositivos. Equipos interdisciplinares, o colaboraciones entre equipos especialistas en síntesis, en propiedades, o en dispositivos y aplicaciones son requeridos para alcanzar rápidos progresos en áreas tecnológicas de muy alto valor añadido.

Desde un punto de vista práctico, el estado actual de la tecnología provee músculos (dispositivos electroquimiomecánicos) para microrrobótica o instrumentación médica. Baterías total, o parcialmente, poliméricas están ya en el mercado, así como espejos retrovisores adaptables, mientras que las ventanas o los filtros inteligentes están en periodo de pruebas de prototipos.

#### **Agradecimientos**

El presente trabajo está recibiendo el apoyo económico de: la Diputación foral de Guipúzcoa, el Gobierno Vasco, la UPV/EHU, Cegasa y el Ministerio de Educación, a quienes los autores hacen constar su agradecimiento.

**REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

1. G. Jeronimidis and A. G. Atkins, Mechanics of biological materials and structures: Nature 's lessons for the ingeneer. Proc. Instn. Mech. Engrs. Vol 209:221 (1995)
2. C. Viney Procesing and microstructural control:lessons from natural materials. Materials Sci. and Eng. 10:187 (1993)
3. T. F. Otero. Conducting Polymers, Electrochemistry and Biomimicking Processes. Modern Aspects of Electrochem. Ed bu B.E. Conway, J.O ' M Bockris and R. White. Plenum Press. Vol 33 (1999).
11. S. H. Nalwa (Ed) (1997) Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers. John Wiley & Sons. Chichester.
12. M. Aldissi (Ed) (1993) Intrinsicalli Conducting Polymers: an Emerging Technology. Kluwer, Dordrecht.
13. T.A. Skotheim (Ed) (1986) T.A. Skotheim; R. L. Elsenbaumer and J. R. Reynolds (Ed) (2th Ed 1998) Handbook of Conducting Polymers. Marcel Dekker. New York
14. J.L. Bredas and R.R. Chance (Ed) (1990) Conjugated Polymer materials: Oportunities in Electronics, Optoelectronics and Molecular Electronics. Kluwer, Dordrecht.
15. N. Martín and C. Seoane (Eds) (1994) New Organic Materials. Universidad Complutense. Madrid.
16. Y. Osada and D. DeRossi (Ed). Polymer Sensors and Actuators. Springer Verlag. Hidelberg (in press)
17. P. Bourgmayer and R.W. Murray, An ion gate membrane: electrochemical control of ion permeability through a membrane with an embedded electrode, J. Am. Chem. Soc. 104: 6139 (1982)
18. K. Okabayashi, F.Goto, K.Abe and T.Yoshida, Electrochemical studies of polyaniline and its application, Synth.Met. 18: 365 (1987)
19. M. Slama and J. Tanguy, Influence of the electrolyte on the electrochemical doping process of polypyrrole, Synth.Met. 28: C171 (1989)
20. G. Tourillon and F. Garnier, Structural effect on the electrochemical properties of polythiophene and derivatives, J. Electroanal. Chem. 161: 51 (1984)
21. T.F. Otero and J. Rodríguez, Intrinsically Conducting Polymers. An Emerging Technology (M. Aldissi, ed.), Kluwer Ac. Publishers, 1993
23. N.S. Murthy, L.W. Shacklette and R.H. Baughman, Effect of charge transfer on chain dimensions in trans - polyacetylene, J. Chem. Phys. 87: 2346 (1987)
24. R.H. Baugman and L.W. Shaklette, Science and applications of conducting polymers (W.R. Salaneck, D.T. Clark and E.J. Samuelsen, eds), Adam Hilger, New York 1990.
25. R.H. Baughman, L.W. Shacklette, R.L. Elsenbaumer, E.J. Plichta and C. Becht, Molecular Electronics, (P.I. Lazarev, ed.), Kluwer Ac. Publishers, Netherland, 1991
26. K. Kaneto, M. Kaneko, Y. Min and A.G. Mac Diarmid, Synth. Met. 71: 2211 (1995)
27. W. Takashima, M. Fukui, M. Kaneko and K. Kaneto, Jpn. J. Appl. Phys., 34: 3786 (1995)



28. W. Takashima, M. Kaneko, K. Kaneto and A.G. MacDiarmid *Synth. Met.* 71: 2265, (1995)
29. D.W. Urry, Biophysics of energy converting model proteins, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 32: 819 (1993)
30. T.F. Otero, E. Angulo, J. Rodríguez and C. Santamaría, Electrochemo- mechanical properties from a bilayer: polypyrrole / non-conducting an flexible material - artificial muscle, *J. Electroanal. Chem.* 341: 369 (1992)
31. T.F. Otero and J. Rodríguez, Parallel kinetic studies of the electrogeneration of conducting polymers: mixed materials, composition and properties control, *Electrochimica Acta* 39: 245 (1994)
32. T.F. Otero, Electrochemistry and conducting polymers: An emerging and accesible technological revolution, *New Organic Materials* (C. Seoane and M. Martín, ed.), Univ. Complutense, Madrid, 1994
33. T.F. Otero and J.M. Sansiñena. Soft and wet conducting polymers for artificial muscles. *Adv. Mat.* 10, 491-494 81998).
34. J.M. Sansiñena, V. Olazabal, T.F. Otero, C.N. Polo da Fonseca and Marco-A. De Paoli. *Chem. Commun.* 2217-2218 (1997)
35. H. Zhao, W.E. Price, C.O. Too, G.G. Wallace and D. Zhou, (1996) *J. of mayo* 8, 2001 mayo 8, 2001 mayo 8, 2001 *Membrane Sci.* 119: 199
36. C. Ehrenbeck and K. Jüttner (1996) *Electrochim. Acta*, 41: 1815
37. T. Satu, T. Yamaguchi and K. Matsusaki. (1996) *J. of Phys. Chem.* 100: 16633
38. H. Grande, T.F. Otero and J. Rodríguez, "Optimization of electrical and redox properties of conducting polymers" en *Electrical and optical polymer systems: fundamentals, methods and applications*, D. L. Wise, G. E. Wink, D.J. Trantolo, T.M. Cooper, J.D. Gresser. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., pp: 17-46 (1998)
39. T.F. Otero, I. Cantero, S. Villanueva, "EAP as multifunctional and biomimetic materials en *SPIE procs.* vol 3669 (aceptado)
40. T.F. Otero, H. Grande and J. Rodríguez, *J. of Electroanal. Chem.*, 394, 211-216 (1995)
41. T.F. Otero, H. Grande and J. Rodríguez, *J. Phys. Org. Chem.*, 9, 381-383 (1996)
42. T.F. Otero, H. Grande and J. Rodríguez, *J. Phys. Chem.*, 101, 3688-3697 (1997)
43. T.F. Otero, H. Grande and J. Rodríguez, *J. Phys. Chem. B*, 101, 8525-8433 (1997)
44. T.F. Otero, H. Grande, *Colloids and Surfaces A*, 134, 85-94 (1998)
45. H. Grande, T.F. Otero, I. Cantero, *J. Non-Crystalline Solids*, 235-237, 619-622 (1998)
46. H. Grande, T.F. Otero, *J. Phys. Chem. B*, 102, 7535-7540 (1998)
47. T.F. Otero, M. Bengoechea, *Electrochim. Acta.*, 41, 1871-1876 (1996)
48. T.F. Otero, M. Bengoechea, *Langmuir*, 15, 1323-1327 (1999)
49. T.F. Otero, H. Grande, M. Bengoechea, *Phys. Rev. Lett.* (enviado)
50. J. Carrasco, T.F. Otero, E. Brillas and M. Montilla, *J. Electroanal. Chem.* 418, 115-122 (1996)
51. T.F. Otero, J. Carrasco, A. Figueras and E. Brillas, *Synth. Met.*, 83, 193-196 (1996)
52. E. Brillas, G. Anton, T.F. Otero, J. Carrasco, *J. Electroanal. Chem.*, 445, 125-133 (1998)
53. T.F. Otero, S. Villanueva, E. Brillas, J. Carrasco, *Acta Polymerica*, 49, 433-438 (1998)

- 54. T.F. Otero, I. Cantero, H. Grande, *Electrochim.Acta*, 44, 2053-2059 (1999)
- 55. T.F. Otero, I. Cantero, *J. Power Sources* (aceptado)
- 56. T.F. Otero, I. Cantero, B. Azcano, *Int. J. Hydrogen Energy* (enviado)
- 57. T.F. Otero, I. Cantero, *J.Electrochem.Soc.* (enviado)
- 58. I. Cantero, T.F. Otero, *Synth. Met.* (enviado)



# REACCIONES DE ACOPLAMIENTO CON UTILIDAD EN SÍNTESIS ORGÁNICA SELECTIVA

**J. Barluenga**

*Instituto Universitario de Química*

*Organometálica "Enrique Moles",*

*Facultad de Química, Universidad de Oviedo,*

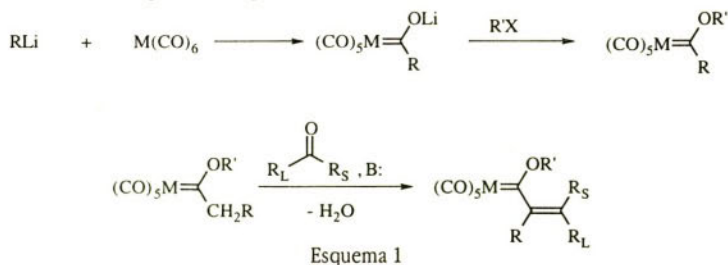
*Julián Clavería 8, 33071-Oviedo*

## Abstract

En esta comunicación se describen algunas aplicaciones sintéticas de complejos carbeno de Fischer del grupo 6. Diferentes derivados organolíticos se adicionan a complejos carbeno  $\alpha, \beta$ -insaturados quirales a través de una reacción de tipo Michael con excesos diastereoméricos superiores al 90%. Asimismo, la reacción con enaminas derivadas de (S)-2-metoximetilpirrolidina da lugar a procesos de cicloadición formal [3+2] con selectividad muy alta. Los alquénilcarbenos reaccionan con 2-aminodienos y azidienos produciendo anillos de cicloheptano y azepina, respectivamente, a través de procesos de ciclación [4+3]. Se describen asimismo procesos de inserción intramolecular de enlaces C-H cuando se emplean complejos boroxicarbeno de Fischer.

## 1. Introducción

Los complejos denominados como carbenos de Fischer más conocidos se preparan por adición de compuestos organolíticos a carbonilos metálicos del grupo 6 (Cr, Mo, W) y alquilación posterior del derivado de litio generado con un agente alquilante adecuado. (Esquema 1). Son compuestos generalmente estables, que se pueden aislar y mantener durante largo tiempo en atmósfera inerte sin descomposición apreciable.<sup>1</sup>

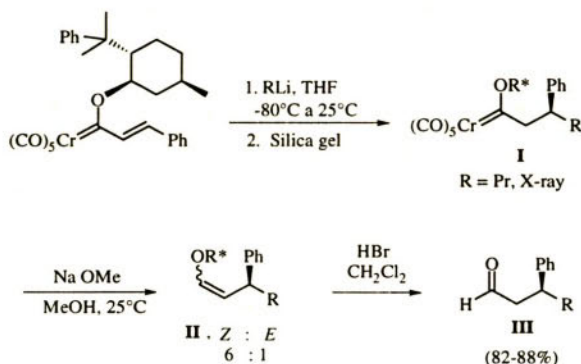


<sup>1</sup> O. Fischer, A. Maasböl, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1964, 3580.

A continuación se describen algunas aplicaciones sintéticas en las que se muestra la gran versatilidad de estos sistemas.<sup>2</sup>

## 2. Adición de derivados organolíticos a complejos alquenal carbeno de Fischer.

Se ha estudiado la reactividad de diferentes derivados organolíticos a complejos carbeno de Fischer quirales, en los que el resto alcoxi es 8-fenilmentiloxi.<sup>3</sup> Así por ejemplo, la adición de tipo Michael de compuestos organolíticos RLi (R = alquilo, arilo) tiene lugar con una elevada selectividad, obteniéndose los productos finales, después de la eliminación del fragmento metálico, con excesos enantioméricos superiores al 90% en la mayoría de los casos (Esquema 2).



Esquema 2

R	I Rto. (%)	II Rto. (%)	ee(%) III
Pr	65	60	95 <sup>b</sup> (S)
Bu	-	76 <sup>a</sup>	90 (S)
<i>t</i> -Bu	-	45 <sup>a</sup>	80 (R)

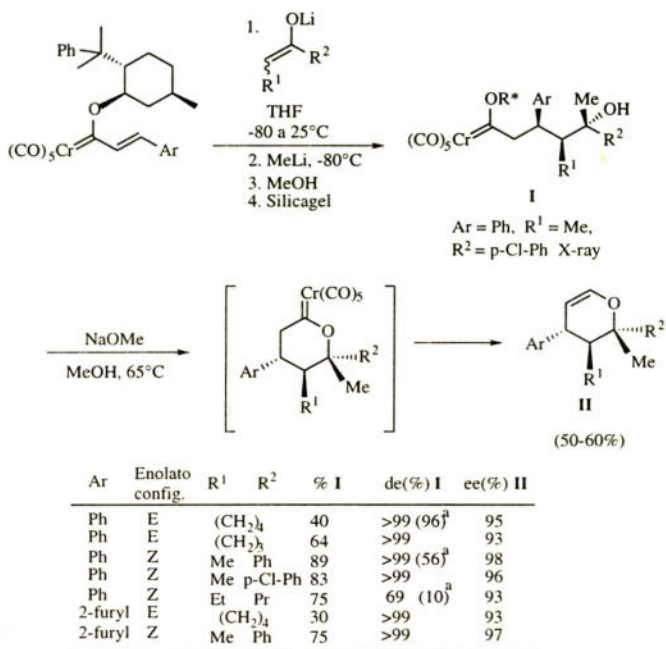
<sup>a</sup> one pot a partir del carbeno de partida

<sup>b</sup> 95% de determinado en el compuesto I

Se ha estudiado también la reacción de estos carbenos metálicos con diferentes enolatos de litio. El proceso transcurre con excesos diastereoméricos y enantioméricos por encima del 93% (Esquema 3). La alta selectividad observada se puede justificar gracias a un modelo en el que el grupo fenilo del auxiliar quiral está coordinado con el doble enlace carbono-carbono, dirigiendo por tanto la adición del nucleófilo por la otra cara.

<sup>2</sup> Para ver una revisión general, W. D. Wulff en Comprehensive Organometallic Chemistry II; Eds.: E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson. Pergamon: New York, 1995; vol. 12, p. 469.

<sup>3</sup> J. Barluenga, J. M. Montserrat, J. Flórez, S. García-Granda, E. Martín Chem. Eur. J. 1995, 1, 236.



<sup>†</sup>Resultados de muestras racémicas previamente publicados (R\* = Me);  
E. Nakamura et al.; J. Am. Chem. Soc., 1993, 115, 9015

### 3. Adición de derivados organolíticos a complejos aril carbeno de Fischer.

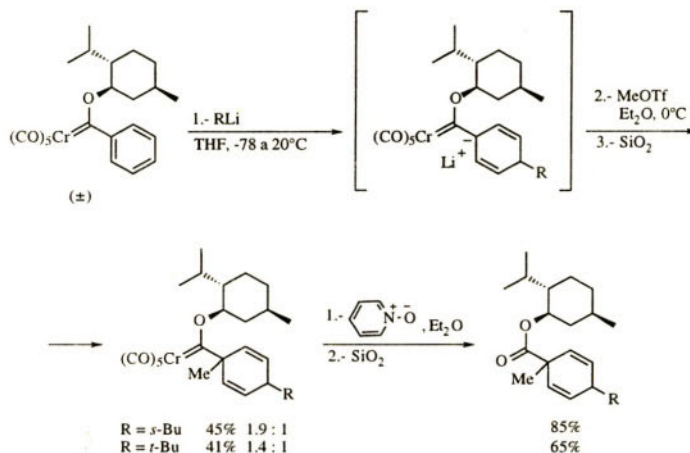
La adición de reactivos nucleófilos a anillos aromáticos es un proceso poco documentado y que requiere la presencia de grupos fuertemente desactivantes para que tenga lugar. Recientemente hemos podido demostrar la capacidad de los complejos carbeno de Fischer para facilitar y dirigir de forma regioselectiva este tipo de procesos.<sup>†</sup> Así, hemos encontrado que la adición de compuestos organolíticos a complejos (fenil)mentiloxicarbeno de Fischer tiene lugar en la posición *para* del anillo aromático y, tras metilación con triflato de metilo del anión formado inicialmente, se obtienen derivados de 1,4-ciclohexadieno con buenos rendimientos (Esquema 4).

Cuando la posición *para* del anillo tiene un sustituyente, por ejemplo OMe, el producto obtenido es el resultado de una adición del organolítico a la posición *orto* con respecto al carbeno (Esquema 5).

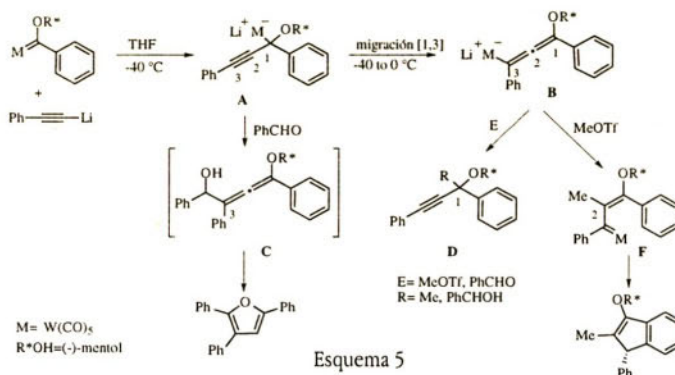
Un comportamiento diferente se observa cuando se emplean acetiluros de litio como reactivos organometálicos. En este caso, el acetiluro se adiciona al doble enlace carbono-metal generando un producto de adición 1,2 A, el cual evoluciona a través de una migración 1,3 del fragmento metal carbonilo B y metilación al derivado de indeno final.

<sup>†</sup> J. Barluenga, A. A. Trabanco, J. Flórez, S. García-Granda, M. A. Llorca J. Am. Chem. Soc. 1998, 120, 12129.





Esquema 4



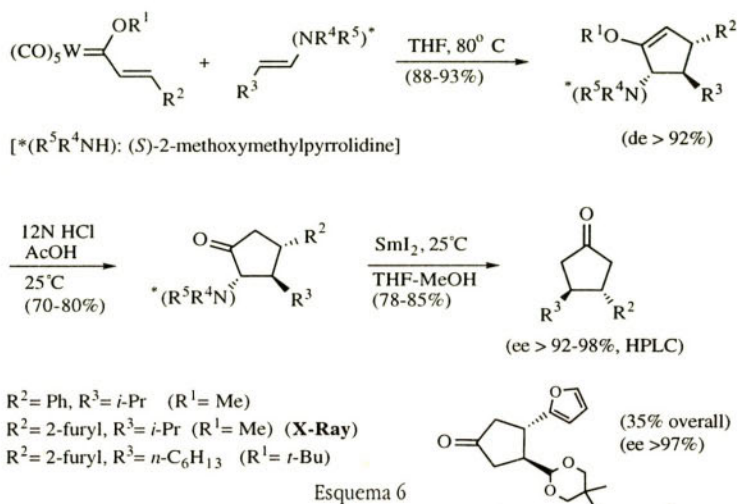
Esquema 5

#### 4. Reacciones de complejos alquénil carbeno de Fischer con enaminas: carbociclación [3+2]

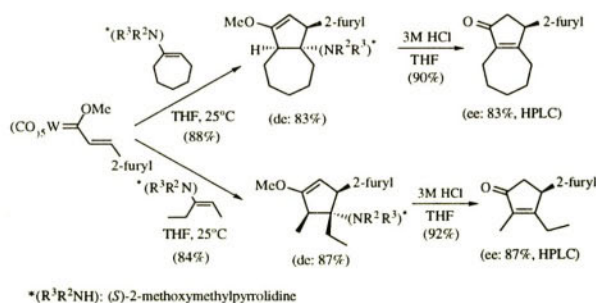
El doble enlace carbono-carbono de los complejos carbeno de Fischer  $\alpha,\beta$ -insaturados está especialmente activado frente a reactivos nucleófilos (ver apartados 2 y 3). Esta característica electrófila se demuestra de una forma más evidente en su reacción con otro tipo de nucleófilos más suaves, como por ejemplo enaminas.<sup>5</sup> La reacción de alquénil carbenos de Fischer con enaminas conduce a derivados de ciclopenteno, si bien esta ciclación [3+2] da lugar a regioisómeros distintos dependiendo de la naturaleza de la enamina.

<sup>5</sup> J. Barluenga, M. Tomás, A. Ballesteros, J. Santamaría, C. Brillet, S. García-Granda, A. Piñera-Nicolás, J. T. Vázquez J. Am. Chem. Soc. 1999, 121, 4516.

Así, las enaminas derivadas de aldehídos producen 5-amino-1-alcoxyciclopentenos a través de un proceso que incluye: i) adición-1,4 al alquénil complejo, ii) formación de un ciclohexenometalaciclo, iii) eliminación reductora del fragmento metálico (Esquema 6). Los productos se pueden transformar finalmente en ciclopentanonas con rendimientos excelentes y elevados excesos enantioméricos cuando se usan enaminas derivadas de la (S)-2-metoximetilpirrolidina como auxiliar quiral.



A su vez, las enaminas derivadas de cetonas, enaminas derivadas de 3-pentanona, cicloheptanona y ciclooctanona, reaccionan con alquénil carbenos en un proceso [3+2] para generar los regioisómeros 4-amino-1-alcoxyciclopentenos. En este caso el proceso supone una adición-1,2 al carbono carbénico, seguido de una migración-1,2 de  $\text{M}(\text{CO})_5$  y eliminación reductora del metal (0) (Esquema 7).



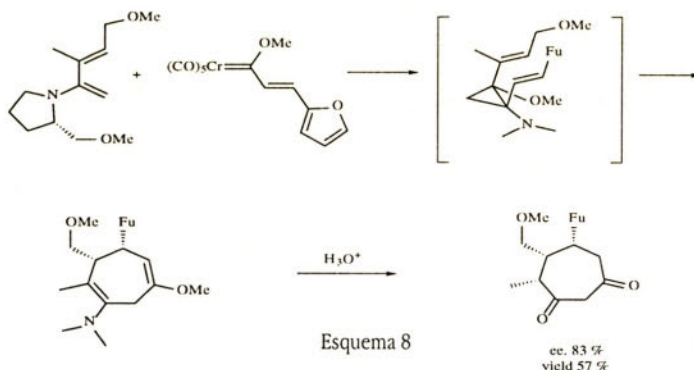
Esquema 7

Por el contrario, las enaminas derivadas de ciclopentanona reaccionan en hexano a temperatura ambiente para dar lugar al cicloadducto biciclo[3.2.1]cicloheptano en forma de sal de imo-

nio-pentacarbonilmetal anión, a través de una doble adición por las dos posiciones  $C\alpha$  y  $C\alpha'$  de la enamina (Esquema ). Este compuesto es suficientemente estable para ser aislado y caracterizado y puede transformarse posteriormente en [3.2.1]cicloheptenonas por hidrólisis, o sufrir una ciclopropanación intramolecular para generar el sistema tricíclico tensionado de tipo semibulvaleno por simple calentamiento en THF. La reversibilidad del proceso queda puesta de manifiesto cuando se agita el complejo en diclorometano.

## 5. Reacciones de carbociclación y heterociclación [4+3] de complejos alquénil y alquínil carbeno de Fischer.

Los complejos alquénil carbeno de Fischer son también sustratos adecuados para producir carbociclos de siete eslabones por reacción con 2-aminodienos sustituidos (Esquema 8).<sup>6</sup> Esta ciclación de tipo [4+3] tiene lugar igualmente con 2-aminodienos enantioméricamente puros dando lugar a cicloheptanodionas con altos rendimientos y excelente diastereoselectividad y enantioselectividad.



El proceso análogo de herociclación tiene lugar al hacer reaccionar alquénil y alquínil carbenos de Fischer con diferentes 1-azadienos. En concreto, 1-azadienos simples<sup>7</sup> y 4-amino-1-azadienos<sup>8</sup> se adicionan a alquénil y alquénil carbenos de Fischer, respectivamente, para generar derivados de azepina con rendimientos excelentes y en condiciones de reacción extremadamente suaves. Estos dos procesos transcurren por una primera adición 1,2 del resto imínico del azadieno al carbeno, generando la especie sobre la que tiene lugar una migración 1,2 del fragmento metalpentacarbonilo que fuerza el cierre al anillo de azepina; la especie zwitteriónica así formada (en el primer caso detectada por RMN y en el segundo aislada y caracterizada por difracción de

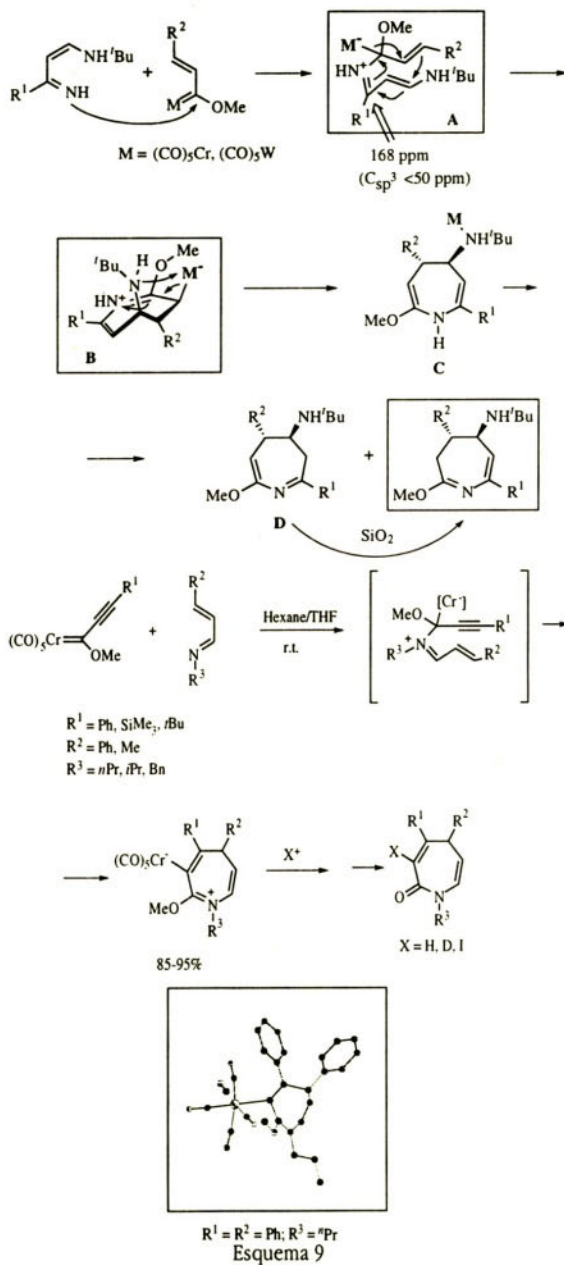
<sup>6</sup> J. Barluenga, F. Aznar, A. Martín, J. T. Vázquez J. Am. Chem. Soc. 1995, 117, 9419.

<sup>7</sup> J. Barluenga, M. Tomás, E. Rubio, J. A. López-Pelegrín, S. García-Granda, P. Pertierra J. Am. Chem. Soc. 1996, 118, 695.

<sup>8</sup> J. Barluenga, M. Tomás, A. Ballesteros, J. Santamaría, F. López-Ortiz, R. J. Carbajo, S. García-Granda, P. Pertierra Chem. Eur. J. 1996, 2, 88.

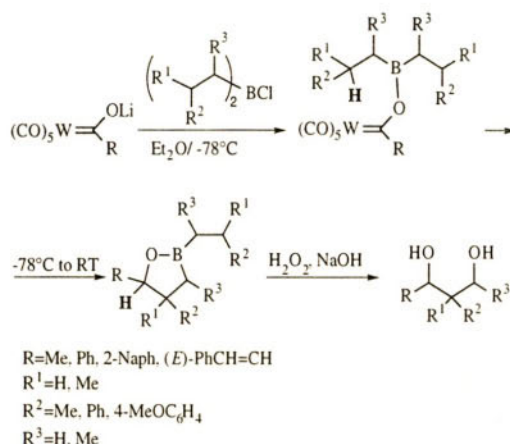


rayos X) evoluciona finalmente por eliminación reductora hacia los productos finales (Esquema 9)



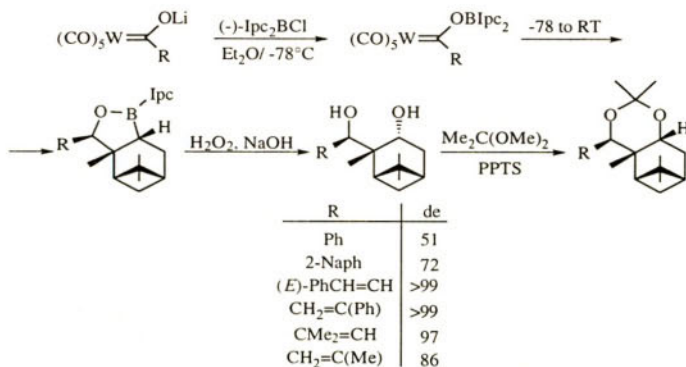
## 6. Reacciones de inserción intramolecular en enlaces C-H.

La modificación de alcoxicarbenos en los correspondientes dialquilboroxicarbenos por reacción de la sal de litio a clorodialquilboranos conduce a una reacción novedosa de inserción del carbono carbénico en un enlace C-H del alquilborano.<sup>9</sup> La oxidación final con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y NaOH del oxaborolano formado da lugar a 1,3-dioles (Esquema 10).



Esquema 10

La versión diastereoselectiva de esta reacción se consiguió con facilidad utilizando los correspondientes dialquilboranos quirales comerciales derivados de terpenos. El proceso, tal y como se ve en el Esquema 11, tiene lugar con un alto grado de selectividad.

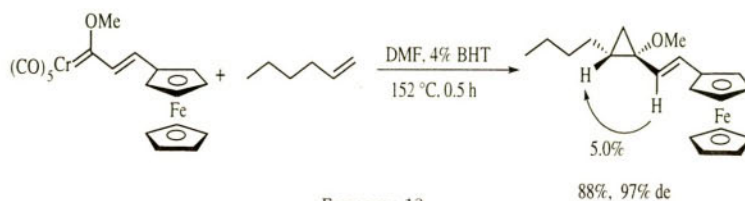


Esquema 11

<sup>9</sup> J. Barluenga, F. Rodríguez, J. Vadecard, M. Bendix, F. J. Fañanás, F. López-Ortiz J. Am. Chem. Soc. 1996, 118, 6090.

## 7. Ciclopropanaciones diastereoselectivas

Una de las reacciones más atractivas de los compuestos de naturaleza carbénica es la ciclopropanación de alquenos. La reacción de ciclopropanación de alquenos deficientes en densidad electrónica con complejos carbénico de Fischer es eficiente en cuanto al rendimiento, pero presenta como principales problemas el de la pobre selectividad con que transcurre, así como la falta de reactividad de alquenos no activados. Nosotros hemos descrito que el uso de complejos carbénico  $\alpha,\beta$ -insaturados, sustituidos en la posición  $\beta$  con el fragmento ferroceno, induce una elevada diastereoselectividad en dicha reacción de ciclopropanación (Esquema 12).<sup>10</sup> El proceso presenta una gran generalidad, permitiendo la ciclopropanación de alquenos no activados, e incluso una alta regio y quimioselectividad, como se desprende de los resultados recogidos en la tabla.



**Tabla.** Ciclopropanación de alquenos electrónicamente neutros

alkene	product	yield (%)	de (%)
		40	89
		61	83
		65	90
		45	-
		44	82
		62	-

<sup>10</sup> J. Barluenga, A. Fernández-Acebes, A. A. Trabanco, J. Flórez J. Am. Chem. Soc. 1997, 119, 7591.





# LOS MATERIALES MOLECULARES ORGÁNICOS EN EL CAMPO DE LA ÓPTICA NO LINEAL

**M. Blanca Ros<sup>1</sup>**

*Química Orgánica.*

*Facultad de Ciencias.*

*Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón.*

*Universidad de Zaragoza - C.S.I.C. 50009-Zaragoza.*

Este trabajo ofrece una introducción a los aspectos teóricos básicos de los fenómenos ópticos no lineales y una revisión de las diferentes aproximaciones estructurales que están siendo utilizadas en el diseño de nuevos materiales moleculares orgánicos con propiedades ópticas no lineales. Dependiendo del tipo de efectos ópticos buscados, de segundo o de tercer orden, los requisitos estructurales microscópicos y macroscópicos son diferentes, lo que ha obligado al desarrollo de diferentes estrategias en el campo de la ingeniería de estos materiales.

*Keywords* : fotónica, óptica no lineal, materiales moleculares orgánicos.

## 1. Introducción

El campo de la fotónica, y como una parte de ella, de la óptica no lineal, ha emergido como una nueva frontera de la ciencia y de la tecnología desarrollando la imaginación de científicos e ingenieros de todo el mundo.

La fotónica es la tecnología que utiliza los fotones, en lugar de los electrones, para adquirir, guardar, procesar y transmitir información. Está siendo considerada como la tecnología del siglo XXI ya que, *a priori*, propone importantes ventajas frente a la electrónica. La más importante es la de una mayor velocidad de respuesta, ya que un fotón se mueve más rápidamente que un electrón. Asimismo ofrece la ausencia de interferencias eléctricas y magnéticas. Pero además, permite nuevas aplicaciones que son impensables para sistemas electrónicos, por ejemplo como sensores contra láseres.

---

<sup>1</sup> Teléfono 976 762 277. Fax 976 761 209. E-mail: bros@posta.unizar.es.

El origen de estas nuevas propiedades y posibilidades radica en la interacción de la luz con la materia. Como sucede en los denominados **materiales ópticos no lineales** esta interacción es tal que las propiedades del material cambian de tal forma que los nuevos fotones que llegan al material "*lo ven*" diferente. Conforme la luz atraviesa la materia, su campo eléctrico interacciona con las cargas del material modificando su distribución, provocando por ello cambios significativos en las propiedades de propagación de la radiación incidente: frecuencia, fase, polarización o trayectoria.

La capacidad de manipular la luz de esta manera tiene importantes aplicaciones tecnológicas en el procesamiento de señales ópticas, obtención de láseres de frecuencia variable, filtros ópticos modificables o almacenamiento de datos ópticos. Sin embargo, para controlar la luz de esta forma, se ha de disponer de materiales que permitan la modulación o combinación de los fotones, con una magnitud y velocidad de respuesta adecuadas para que estos procesos ópticos puedan ser controlados y de interés. Por lo tanto, el desarrollo de la óptica no lineal, como parte de la fotónica, requiere el esfuerzo y la colaboración de físicos, ingenieros y químicos.

## 2. Aspectos teóricos

Como en otros campos de la Ciencia de Materiales la aportación de nuevos y mejores materiales pasa por el conocimiento del origen del fenómeno y sus raíces estructurales. De esta forma, el químico podrá ofrecer sus mejores aportaciones tanto en el diseño como en la síntesis de nuevos productos.

Los procesos ópticos no lineales de interés tecnológico son el resultado de la interacción del campo electromagnético intenso de un láser y determinados materiales. Pero la pregunta clave es: ¿por qué dicha interacción tiene tales efectos?

Para comenzar a contestar a dicha pregunta se ha de considerar cualitativamente lo que sucede a nivel microscópico (átomos o moléculas) y a nivel macroscópico (material).

El campo eléctrico de la luz (**E**) interacciona con las cargas de un átomo o molécula produciendo una fuerza (**F**) ( $\mathbf{F} = q \cdot \mathbf{E}$ , donde  $q$  es la carga). Esta fuerza inducida, variable con el tiempo, provoca una polarización de la densidad electrónica de los átomos o moléculas que se traduce en la aparición de dipolos inducidos ( $\mu$ ), independientemente de que esa molécula tenga o no momento dipolar permanente.

Para campos eléctricos de baja intensidad el desplazamiento de cargas de la posición de equilibrio es proporcional a la intensidad del campo aplicado. Si el campo aplicado oscila con alguna frecuencia, entonces la polarización variará con la misma frecuencia y fase si la respuesta es instantánea. Todo ello se puede expresar mediante la siguiente ecuación:

$$\text{Polarización} = \mu(\omega) = \alpha_i(\omega) \cdot \mathbf{E}(\omega)$$

donde  $\alpha_{ij}$  es el tensor de la polarizabilidad lineal a frecuencia  $\omega$ .



Si en lugar de considerar una molécula aislada consideramos el material, la polarización a nivel macroscópico en este caso se puede expresar mediante la ecuación :

$$P(\omega) = \chi_{ij}(\omega) \cdot E(\omega)$$

donde  $\chi_{ij}(\omega)$  se conoce como la susceptibilidad lineal del material.

Los materiales que se comportan de esta forma son denominados *materiales ópticos lineales*. En ellos, el movimiento de carga provoca la reemisión de radiación a la frecuencia de oscilación, es decir, a la frecuencia de la radiación incidente. Sin embargo, la polarización causa cambios en la velocidad de propagación de la luz incidente, generando en ellos fenómenos ópticos típicos atribuidos a diferencias de índice de refracción (refracción, birrefringencia, etc).

Por el momento, hemos considerado sólo aquellas especies químicas o materiales cuya polarización es proporcional al campo eléctrico aplicado. Sin embargo, cuando un material es sometido a la acción de un campo eléctrico de alta intensidad, como el de un láser, el material puede ser polarizado de tal forma que su polarizabilidad puede cambiar. Así, su polarización inducida no es una función lineal con el campo eléctrico aplicado, es asimétrica, ya que depende de la dirección de desplazamiento de la nube electrónica. Esta polarización no lineal da lugar a efectos ópticos no lineales y a nivel microscópico y macroscópico puede expresarse mediante las siguientes ecuaciones respectivamente:

$$\mu = \mu_0 + \alpha_{ij} \cdot E + \beta_{ijk} \cdot E \cdot E + \gamma_{ijkl} \cdot E \cdot E \cdot E + \dots$$

donde  $\mu_0$  es el momento dipolar intrínseco molecular,  $\alpha_{ij}$  es la polarizabilidad lineal y los términos de orden superior  $\beta_{ijk}$  y  $\gamma_{ijkl}$ , son las llamadas hiperpolarizabilidades de primer y segundo orden respectivamente, y

$$P = P_0 + \chi_{ij}(1) \cdot E + \chi_{ijk}(2) \cdot E \cdot E + \chi_{ijkl}(3) \cdot E \cdot E \cdot E + \dots$$

donde  $P_0$  es la polarización intrínseca del material y  $\chi(n)$  son los coeficientes de susceptibilidad que son tensores de orden  $n+1$ .

Los términos más allá de  $\alpha_{ij} \cdot E$  y  $\chi(1) \cdot E$  son no lineales en  $E$  y son los responsables de los efectos ópticos no lineales de diferente orden. Como efectos de segundo orden se pueden citar la generación de segundo armónico (SHG), rectificación óptica (OR) o el efecto electroóptico también conocido como efecto Pockels (EOPE). Algunos de los efectos generados por los términos de tercer orden son: generación del tercer armónico (THG), generación de segundo armónico inducido por campos eléctricos (EFISH) o efecto electroóptico Kerr (EOKE).

Como puede observarse, la polarización no lineal a ambos niveles, molecular y de material, son tanto más importantes cuanto más intenso es el campo aplicado. Por este motivo, antes de la invención del láser se habían descrito muy pocos ejemplos de efectos ópticos no lineales. En realidad, todos los materiales pueden exhibir efectos ópticos no lineales a ciertos niveles; sin embar-

go, su consideración en el campo de la óptica no lineal está determinada por la magnitud de su actividad. Dicha actividad está gobernada por los diferentes coeficientes no lineales que son propios de la molécula ( $\beta, \gamma, \dots$ ) y del material ( $\chi(2), \chi(3), \dots$ ). Los parámetros microscópicos determinados hasta la fecha están en el rango de  $10^{-27}$  a  $10^{-36}$  esu mientras que los relativos al material son del orden de  $10^{-6}$  a  $10^{-12}$  esu. No obstante, la bibliografía recoge la bondad de materiales en la generación de fenómenos de segundo orden utilizando diferentes parámetros:  $E_{II}$ , coeficientes  $d_{ijk}$ ,  $d_{ijk}$  o  $r_{ijk}$ . En estos casos, sus magnitudes oscilan entre  $10^{-2}$  a  $10^2$  pm/V, algunos de ellos en el rango de los requeridos para su aplicabilidad ( $> 30$  pm/V).

### 3. Materiales para Óptica No Lineal

La investigación en el área de la óptica no lineal se ha desarrollado principalmente sobre los denominados efectos ópticos no lineales de segundo y de tercer orden. Ambos dan lugar a aplicaciones ópticas diferentes y tienen requerimientos estructurales distintos.

Los primeros fenómenos ópticos no lineales se describieron con sales inorgánicas (KDP,  $\text{LiNbO}_3$ ), teniendo su continuidad en semiconductores. Sin embargo, en la última década, las moléculas y los materiales moleculares orgánicos se han ido abriendo camino, siendo en la actualidad una de las líneas más activas en el desarrollo de nuevos materiales ópticos no lineales. Una de las principales razones de este avance se fundamenta en las inigualables posibilidades de diseño que las estructuras orgánicas ofrecen frente a los materiales inorgánicos.

No obstante, los requerimientos técnicos para disponer de un material de interés son muchos y no fáciles de conciliar. Junto a una alta respuesta óptica no lineal molecular (hiperpolarizabilidades de primer y segundo orden,  $\beta$  y  $\gamma$  respectivamente), los materiales viables deben ser (i) altamente transparentes, para permitir la transmisión de luz con las menores pérdidas, (ii) tener buena procesabilidad y resistencia mecánica que posibilite su disponibilidad en diferentes formas (películas, fibras, etc.), (iii) presentar una amplia estabilidad al aire y a la humedad y (iv) mostrar una estabilidad térmica ante usos prolongados.

La conjunción de todos estos requisitos, así como, la complejidad de los experimentos ópticos no lineales han condicionado claramente la forma de trabajar en la búsqueda de nuevos materiales. Según se trate de materiales para fenómenos de segundo orden o el objetivo se centre en efectos de tercer orden y según se persigan avances a nivel molecular o se pretendan realmente materiales con posibilidades prácticas.

### 4. Materiales moleculares para aplicaciones ópticas no lineales de segundo orden

#### 4.a. *Diseño molecular*

El primer paso en el diseño de materiales moleculares orgánicos que generen fenómenos ópticos no lineales de segundo orden pasa por un adecuado diseño a nivel molecular.



No linealidades ópticas de segundo orden grandes están relacionadas con estructuras altamente polarizables de forma asimétrica y la eficacia de una molécula en ser polarizada asimétricamente lo está con su primera hiperpolarizabilidad ( $\beta$ ). Por ello, las moléculas orgánicas con sistemas electrónicos  $\pi$ -deslocalizados que separan grupos de diferente afinidad electrónica (electrodadores y electroaceptores) (Fig. 1) para provocar la asimetría, han sido los más extensamente estudiadas como estructuras onl-foras (también llamadas cromóforos, aunque en la práctica la absorción en el visible limita seriamente la aplicabilidad).

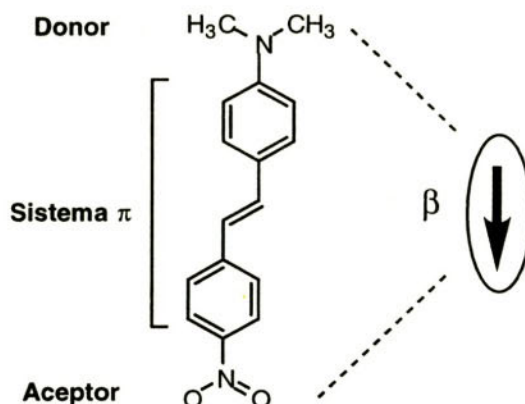


Figura 1. Sistema Dador- $\pi$ -Aceptor

Junto a trabajos puramente experimentales que combinan la síntesis con la caracterización física de las moléculas (b), se ha desarrollado un importante número de trabajos teóricos que han permitido alcanzar significativos avances en el conocimiento de la relación entre la estructura química y la actividad óptica no lineal a nivel molecular. Todo ello ha permitido establecer que factores como resonancia, fortaleza del carácter dador y aceptor de los grupos terminales, longitudes de enlace alternantes, reducción de aromaticidad, etc., son útiles en la modulación de b. No obstante, en la ardua búsqueda de onl-foros con hiperpolarizabilidades moleculares cada vez mayores, el diseño de nuevas estructuras dador-p-aceptor ha buscado nuevas alternativas.

Por un lado, citaremos la incorporación de compuestos de coordinación, donde la presencia de átomos metálicos incorporan nuevas posibilidades estructurales y electrónicas de difícil acceso con moléculas totalmente orgánicas.

Por otra parte, hay que considerar las interesantes perspectivas para estructuras donde la transferencia de carga no se limita a una geometría lineal. Así se han desarrollado sistemas dador-p-aceptor bidimensionales o las conocidas como estructuras octupolares (Fig.2). Estas últimas, a pesar de no presentar momento dipolar, exhiben b distintas de cero ya que este parámetro está compuesto por una parte vectorial y otra octupolar.

El interés por estos nuevos diseños estructurales no se limita a nivel molecular sino que se extiende a sus atractivas posibilidades y ventajas a nivel macroscópico.



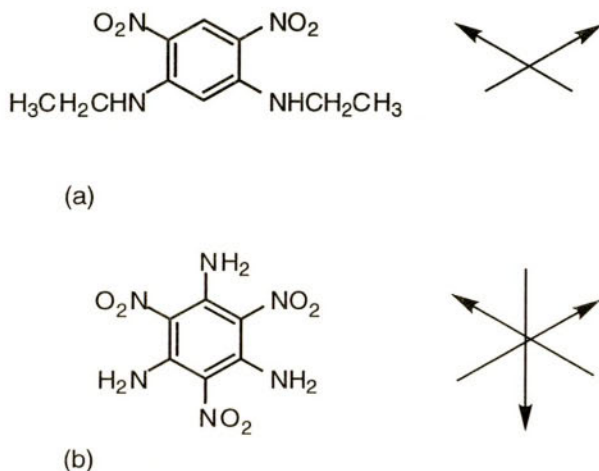


Figura 2. Ejemplos de nlo-foros bidimensionales (a) y octupolares (b).

#### 4.b. Ingeniería de los materiales

Las aplicaciones tecnológicas basadas en efectos ópticos no lineales requieren la utilización de materiales, no de moléculas aisladas. Por ello el siguiente paso a considerar en la búsqueda de este tipo de productos es la obtención de los materiales propiamente dichos. Es decir, de agregar esas moléculas con alta polarizabilidad asimétrica de tal forma que, además de permitir la manifestación de efectos ópticos no lineales, cumplan los requisitos de procesabilidad y estabilidad ya mencionados.

Uno de los principales requisitos estructurales a nivel macroscópico para la consecución de efectos de segundo orden se puso de manifiesto en los primeros trabajos de diseño de estos materiales. Así se comprobó experimentalmente que disponer de moléculas con  $b$  grande no asegura la respuesta óptica no lineal del material. Los fenómenos ópticos no lineales de segundo orden sólo se manifiestan en materiales con susceptibilidades  $\chi(2)$  diferentes de cero, por ello su organización macroscópica deberá ser no centrosimétrica.

Este hecho, unido a los requisitos de estabilidad y procesabilidad de cualquier material, ha influido muy significativamente en la forma de trabajar a nivel de diseño. Por ello, se han seguido distintas estrategias de trabajo con el objetivo de ordenar no centrosimétricamente las estructuras activas ópticamente (onl-foros).

En el marco de los sólidos cristalinos, desafortunadamente, el 75 % de las moléculas aquirales orgánicas sintetizadas con fines ópticos cristalizan en sistemas centrosimétricos y por ello, no han mostrado actividad óptica no lineal alguna.

Para paliar este problema, investigadores del campo han propuesto la introducción de quiralidad y/o la formación de puentes de hidrógeno como elementos que aseguren y/o promue-

van las organizaciones macroscópicas deseadas. Mientras que la primera garantiza la cristalización en uno de los 21 grupos de cristalización no centrosimétricos, la segunda puede determinar especiales interacciones que definan la estructura tridimensional del cristal. Por otra parte, también en el campo de los monocristales, el trabajo con sales orgánicas ha dado lugar a parámetros ópticos no lineales de interés, modulables en función del contraíón utilizado.

Razones fundamentalmente de procesamiento de los materiales en forma de láminas finas o de fibras han activado el desarrollo de otros tipos de aproximaciones de muy diferentes características.

Una de ellas es la de los materiales de intercalación. En ellos se confina a la molécula activa en los canales o cavidades de la matriz limitando su orientación y movilidad (Fig. 3).

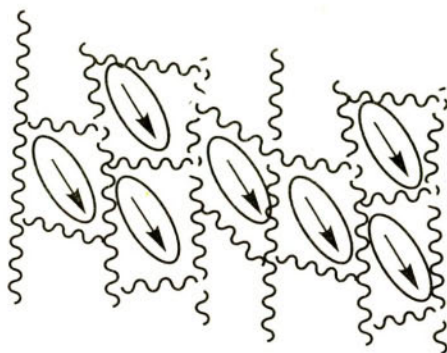


Figura 3. Representación esquemática de un material no lineal de intercalación

Las matrices utilizadas son de muy diferente naturaleza y morfología (zeolitas, sílice, ciclodextrinas, etc.). Entre los diferentes procedimientos de preparación, el proceso sol-gel está siendo uno de los que más interés está suscitando.

El diseño de onl-foros con una parte estructural hidrófoba y otra hidrófila ha permitido obtener películas Langmuir-Blodgett (películas LB) tanto monocapa (Fig. 4) como multicapa (tipo Z o Y) con respuestas de generación de segundo armónico nada desdeñables, incluso con moléculas centrosimétricas.

Una de las limitaciones de este tipo de organizaciones macroscópicas es la estabilidad de la orientación. Así, como alternativa "covalente" a las películas LB están las macroestructuras covalentes intrínsecamente no centrosimétricas por su procedimiento de preparación (Fig. 5). La estructura multicapa se va creando mediante una secuencia de reacciones que generan estructuras alternantes de onl-foro con un alto grado de orden.

Sin embargo, en el momento actual, los polímeros constituyen los materiales orgánicos con mayores realidades y posibilidades en el campo de los dispositivos ópticos no lineales. Una prueba de ello es el hecho de que un porcentaje muy alto de la investigación en esta vía, es desarrollado por industrias. Este hecho se debe a que en comparación con otros tipos de materiales, éstos ofrecen ventajas tanto a nivel puramente óptico, como económico y de procesamiento.

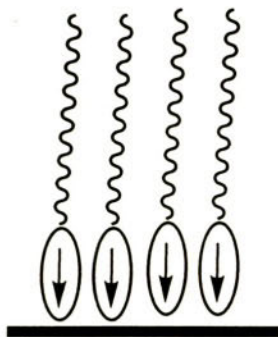


Figura 4. Representación esquemática de una película LB de tipo monocapa

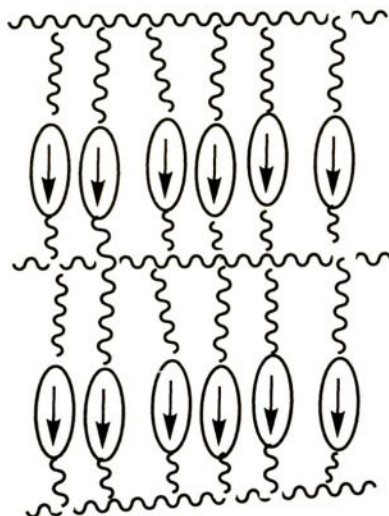


Figura 5. Representación esquemática de una macroestructura covalente

Desde el punto de vista estructural, están siendo objeto de estudio tanto los polímeros de cadena principal, como de cadena lateral o los materiales reticulados (Fig.6).

Uno de los aspectos que justifican su utilización es la posibilidad no sólo de procesado en forma de fibras o películas, sino necesariamente el hecho de poder orientar no centrosimétricamente las estructuras onl-foras. Mediante la aplicación de intensos campos eléctricos, proceso denominado como "poling", el polímero puede ser orientado macroscópicamente a temperaturas superiores a la temperatura de transición vítrea y conservar dicha orientación tras su enfriamiento al estado vítreo.



El diseño de polímeros para óptica no lineal ha de considerar no sólo la estructura ópticamente activa sino también el resto de la cadena polimérica ya que ella determinará propiedades como Tg, estabilidad, procesabilidad o transparencia óptica.

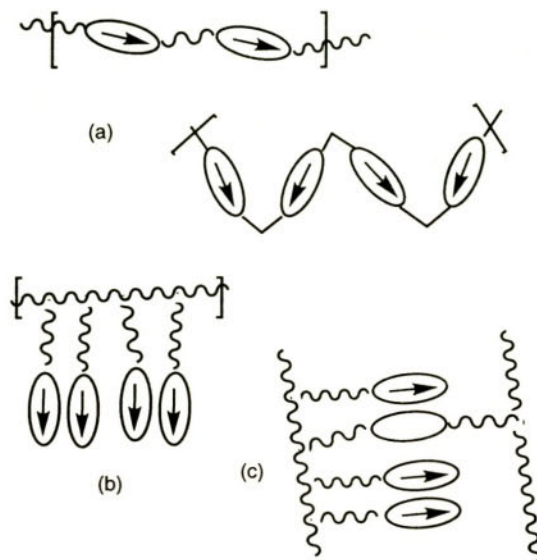


Figura 6. Representación esquemática de diferentes polímeros (a) de cadena principal, (b) de cadena lateral y (c) reticulados

En el campo de los polímeros y la óptica no lineal es obligado citar un tipo de materiales que está atrayendo una enormemente atención: los polímeros fotorrefractivos.

El efecto fotorrefractivo se puede definir como una modulación espacial del índice de refracción debida a la redistribución de carga en un material óptico no lineal. Este tipo de materiales son especialmente útiles en procesos de escritura y lectura (hologramas).

Desde el punto de vista del diseño y debido a los procesos implicados, este tipo de materiales deben incorporar junto con estructuras onl-foras (ONL), generadores, transportadores y atrapadores de carga. Todo ello reunido formando un material estable y procesable, lo que ha dado lugar a diferentes tipos de sistemas, entre ellos materiales de naturaleza compuesta (composites).

Por último, citaré un tipo de materiales que en los últimos años se están utilizando como una herramienta de gran utilidad en la consecución de ordenaciones macroscópicas: los cristales líquidos. Este estado de agregación de la materia, intermedio entre el sólido y el líquido, ofrece ordenaciones macroscópicas no centrosimétricas en algunas de sus mesofases o bien permite su consecución mediante su característica fluidez.

Tanto en su vertiente de bajo peso molecular como en polímeros, el diseño estructural de la especie activa está condicionado por el tipo de mesofase. Así, la mesofase SmC\* (cristales líquidos

ferroeléctricos) exige onl-foros con alta hiperpolarizabilidad transversal y moléculas quirales, mientras que la mesofase nemática se utiliza fundamentalmente para ordenar onl-foros con b longitudinal (Fig. 7). Como una tercera alternativa, el cristal líquido puede ser inactivo ópticamente pero actuar como matriz ordenadora del onl-foro.

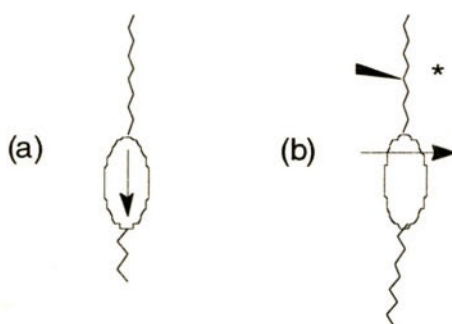


Figura 7. Representación esquemática de un onl-foro nemático (a) y de un onl-foro esméctico quiral (b)

En la búsqueda de nuevos materiales para la generación de efectos de segundo orden, la elección de una u otra estrategia va a estar determinada por muchos factores ya que todas ellas presentan pros y contras. Por otra parte, cada vez son más comunes los ejemplos de combinaciones diferentes estrategias, aportando cada una de ellas sus particularidades.

## 5. Materiales para óptica no lineal de tercer orden

La óptica no lineal de tercer orden ha experimentado un desarrollo mucho menor que la de segundo orden, si no a nivel de la fenomenología, sí a nivel de diseño de nuevos materiales.

Este hecho se debe en parte a que no tiene requisitos estructurales a nivel macroscópico que limiten su manifestación y que hayan obligado a la búsqueda de estrategias alternativas de trabajo.

A nivel microscópico, los estudios estructura-actividad sistemáticos son relativamente escasos y los factores que generan  $\chi^{(3)}$  grandes no están muy claramente establecidos. Se propone que aspectos como la existencia de dobles enlaces conjugados con estructuras dadoras yceptoras en los extremos también favorecen  $\chi^{(3)}$  elevadas, pero en la magnitud de este parámetro no influye la presencia de momentos dipolares permanentes. Asimismo, se ha comprobado que factores estructurales que favorecen la conductividad eléctrica, también contribuyen a altos valores de los coeficientes de tercer orden.

Todo ello queda reflejado en la variedad de estructuras recogidas en la bibliografía que exhiben efectos de tercer orden. Desde sistemas aromáticos heterocíclicos, ftalocianinas, cianinas, de-

rivados del tetratíafulvaleno, etenoditiolatos metálicos, a complejos de transferencia de carga como el pireno/TCNQ o fullerenos.

En realidad, hay pocos trabajos que contengan la medida directa de  $g$  para moléculas pequeñas; el grueso de las publicaciones se ha concentrado fundamentalmente en la caracterización de polímeros, proporcionando la efectividad macroscópica  $\chi(3)$ . En ellos, el polímero bien se utiliza como simple matriz dispersadora, bien actúa como estructura onl-fora.

En esta última línea, el poliacetileno fue uno de los primeros polímeros estudiados en el campo de la óptica no lineal de tercer orden, encontrando este tipo de polímeros hidrocarbonados su continuidad con los polidiacetilenos. La introducción de heteroátomos fue posterior, centrándose en estructuras poliarilénicas o en los interesantes polímeros escalera ("ladder polymers").

Esta revisión ha querido reflejar que los compuestos orgánicos han ofrecido y siguen ofreciendo unas enormes posibilidades de diseño de nuevos materiales con propiedades ópticas no lineales. Diseño que no sólo ha de atender a incrementar la respuesta óptica sino que también debe considerar todos aquellos factores que permitan que la molécula sintetizada, que el material preparado, tengan más futuro que ser el objeto de una publicación y/o haber contribuido al avance en el conocimiento de la relación estructura-actividad óptica no lineal. Que sea un material con aplicaciones tecnológicas reales.

No obstante, son muchos los pasos que hay que dar y los problemas que resolver desde la molécula sobre el papel hasta el dispositivo que nos hace la vida más fácil y agradable. Y en este camino la colaboración de todos, físicos, químicos, ingenieros estamos abocados al intercambio de conocimientos y al entendimiento si se quiere avanzar.

## 6. Referencias bibliográficas

### *Libros, monografías y capítulos de libros :*

- *Introduction to nonlinear optical effects in molecules & polymers*. P. N. Prasad y D. J. Williams. Wiley Interscience. New York. (1991).
- *Chem. Rev.* Vol. 94, (1994). Número monográfico dedicado a óptica no lineal en muy diferentes aspectos.
- Metal-containing materials for nonlinear optics. S. R. Marder. En *Inorganic materials*. Ed. D.W. Bruce & D. O'Hare. John Wiley and Sons. Chichester.
- Chromophores for nonlinear optical materials. R.G. Denning, En *Spectroscopy of new materials*. Cap. 1. Ed. R.J.H. Clark & R.E. Hester. John Wiley and sons. (1993).

### *Artículos de revisión :*

- J. Zyss, *Nonlinear Optics*, 1, 3 (1991).
- M. Eich, *Ber. Bunsenges. Phys.*, 97, 1261 (1993).



- S. R. Marder et al., *Adv. Mater.*, 5, 804 (1993).
- D. S. Dudis et al., *Adv. Mater.*, 6, 248 (1994).
- S. Shi, *Contemporary Physics*, 35, 21 (1994).
- T. J. Marks et al., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 34, 155 (1995).
- N. J. Long, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 34, 21, (1995).
- L. R. Dalton et al., *Adv. Mater.*, 7, 519 (1995).
- Y. Zhang, *Adv. Mater.*, 8, 111 (1996).

# PELÍCULAS DE LANGMUIR-BLODGETT: FORMACIÓN Y ESTABILIDAD

**Fernando Fernández Lázaro**

*Área de Química Orgánica,  
Departamento de Ciencia y Tecnología de Materiales,  
Universidad Miguel Hernández,  
Avda. del Ferrocarril s/n, 03202 Elche (Alicante)*

La experiencia del hombre con películas de aceite sobre agua se remonta a la antigüedad. La primera noticia que se conoce sobre este tema fue escrita en caracteres cuneiformes sobre una tabla de arcilla durante la época Hammurabi (siglo XVIII a. de C.), y narra como los babilonios predecían el futuro viendo la dispersión de una gota de aceite sobre una superficie acuosa. Aristóteles, Plinio el Viejo y Plutarco, por otro lado, mencionan el efecto calmante del aceite sobre el mar embravecido. Como muchos otros fenómenos naturales, fue observado, utilizado en algunos casos ( parece ser que la aplicación técnica mas antigua de las monocapas orgánicas lo constituye el arte de impresión japonés denominado *sumi-nagashi*, que data del siglo VIII d. de C.), pero no estudiado, y mucho menos aún comprendido.

El primer estudio científico acreditado data de 1774 y se debe a Benjamin Franklin, quien observó que una cucharadita de aceite era capaz de expandirse sobre una superficie acuosa de aproximadamente medio acre (unos 2000 m<sup>2</sup>).

Fue Agnes Pockels, en 1891, la primera en describir un método para manipular capas de aceite sobre agua que permitía realizar medidas cuantitativas, y Lord Rayleigh, en 1899, el primero en sugerir que estas capas tenían el espesor de una molécula.

Basándose en el modelo de Pockels, Langmuir diseñó una balanza, que lleva su nombre, con la que realizar los estudios sobre monocapas. Demostró que las películas tenían el grosor de una molécula, y que éstas se hallaban orientadas en la interfase aire-agua con la parte polar inmersa en el agua. También fue capaz de transferir estas monocapas a sustratos sólidos.

Posteriormente, Katherine Blodgett consiguió formar multicapas sobre sustratos sólidos por sucesiva deposición de monocapas. Habían nacido las *Películas de Langmuir-Blodgett* ("LB Films").

En los últimos 20 años se ha disparado el interés por estas películas, debido a las posibilidades tecnológicas que estas multicapas organizadas a nivel molecular pueden ofrecer, tanto en electrónica molecular, como en optoelectrónica y fotónica.

## 1. Formación de capas ultrafinas ordenadas por la técnica de Langmuir-Blodgett

### 1.1. Películas de Langmuir ("Langmuir Films")

Las películas de Langmuir son monocapas moleculares insolubles ordenadas depositadas sobre una interfase gas-líquido. El caso más habitual es que dicha interfase sea aire-agua, aunque para productos solubles en agua se han descrito películas de Langmuir depositadas sobre interfaces aire-mercurio o aire-glicerina. También se han descrito interfaces agua-aceite.

La elección del agua como subfase viene dada por el valor excepcionalmente alto, si se compara con otros disolventes, de la *tensión superficial*. Ésta es la fuerza debida a atracciones moleculares no compensadas (enlaces de hidrógeno en el caso del agua) que tiende a atraer a las moléculas de la superficie hacia el interior del líquido y, por lo tanto, a minimizar el área superficial.

El estudio de las monocapas se realiza en la denominada *cubeta Langmuir* (en inglés "Langmuir trough", o mas frecuentemente "trough"). Esta cubeta consiste básicamente en una piscina hecha de un material hidrófobo (*p.ej.* teflón) y rellena con la subfase (agua), una barrera móvil (hecha del mismo material que la piscina, y que se desplaza sobre la superficie comprimiendo las moléculas presentes) y un sistema que mide los cambios de *presión superficial*.

La *presión superficial*,  $\Pi$ , también denominada *tensión superficial diferencial*, es igual a la reducción de la tensión superficial del líquido puro (subfase) debida a la monocapa:

$$\Pi = \gamma_0 - \gamma$$

en donde  $\gamma_0$  es la tensión superficial del líquido puro y  $\gamma$  la tensión de la superficie cubierta por la película. Ésta es la propiedad más comúnmente medida de las monocapas insolubles.

Cuando una sustancia anfifila (esto es, una sustancia cuyas moléculas poseen dos partes en su estructura bien diferenciadas, una hidrófila y otra hidrófoba) se disuelve en un disolvente orgánico no miscible con el agua, y esta disolución se deposita gota a gota sobre la superficie del agua, la disolución se extiende cubriendo todo el área disponible. Al evaporarse el disolvente las moléculas del compuesto anfifilo quedan atrapadas en la interfase, aleatoriamente dispersas pero, dada su naturaleza, inequívocamente orientadas: la zona hidrófila inmersa en el agua, y la zona hidrófoba apuntando en dirección contraria (Figura 1).

Debido a la dispersión por toda la interfase, las distancias intermoleculares son grandes y, por tanto, las interacciones intermoleculares mínimas, se habla entonces de un "gas bidimensional".

Este es el momento que se aprovecha para hacer entrar en acción a la barrera móvil. Esta se desplaza sobre la superficie de la subfase reduciendo el área disponible por las moléculas, lo que



conlleva a que éstas se aproximen y surjan interacciones entre ellas (Figura 2). La consecuencia última de estas interacciones es el ordenamiento de las moléculas en la interfase aire-agua, formando la denominada película de Langmuir, una película continua, densa y compacta que posee una estructura reticular, bidimensional y ordenada.

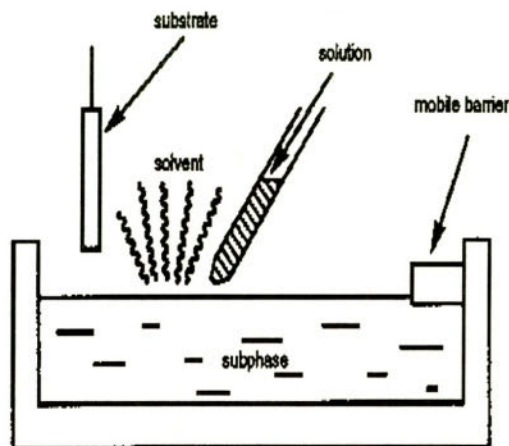


Figura 1. *Etapa de Dispersión*

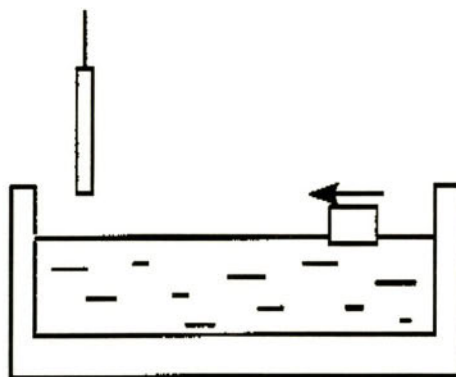


Figura 2. *Etapa de Compresión*

Las crecientes interacciones intermoleculares producen una disminución de la tensión superficial o, lo que es lo mismo, un aumento de la presión superficial. La representación de ésta

última en función del área de subfase disponible por cada molécula a temperatura constante se denomina *isoterma de compresión* o *isoterma de presión superficial/área por molécula*.

En la Figura 3 se halla representada una isoterma típica. En ella se observan cuatro zonas diferenciadas:

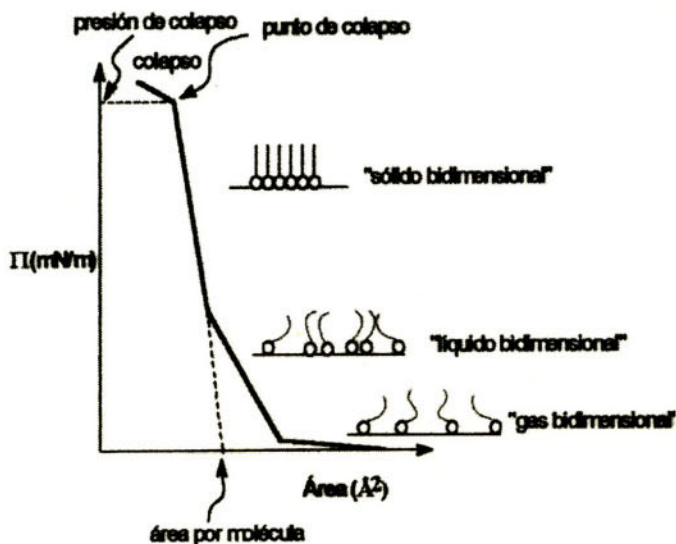


Figura 3. Isoterma de Compresión

- Una primera línea horizontal correspondiente al estado de "gas bidimensional".
- Una línea de pendiente suave que caracteriza al "líquido bidimensional"; aquí la proximidad de las moléculas provoca la aparición de interacciones moleculares, sin embargo éstas son débiles y la monocapa puede seguir comprimiéndose con relativa facilidad.
- Una línea de pendiente más acusada, propia de una nueva fase, el "sólido bidimensional"; ahora las interacciones son tan fuertes, que la compresibilidad se ve drásticamente reducida.
- Una línea de pendiente cero, la zona de colapso; la monocapa no puede resistir la presión y la estructura se derrumba.

Si se extrapola la recta correspondiente al "sólido bidimensional" hasta presión cero, el punto de corte con el eje de abscisas define el área por molécula para el caso hipotético de una monocapa en la que las moléculas se encontrasen en un empaquetamiento compacto.

Otras propiedades de las monocapas susceptibles de ser medidas son el potencial superficial, la viscosidad superficial y las propiedades ópticas (absorción, fluorescencia, elipsometría,...). Su estructura también puede ser estudiada usando microscopía de ángulo de Brewster y difracción de rayos X.

## 1.2. Películas de Langmuir-Blodgett ("Langmuir-Blodgett Films", "LB Films")

Las *películas de Langmuir-Blodgett* son sucesiones de monocapas moleculares superpuestas entre sí de manera ordenada y depositadas sobre un sustrato sólido.

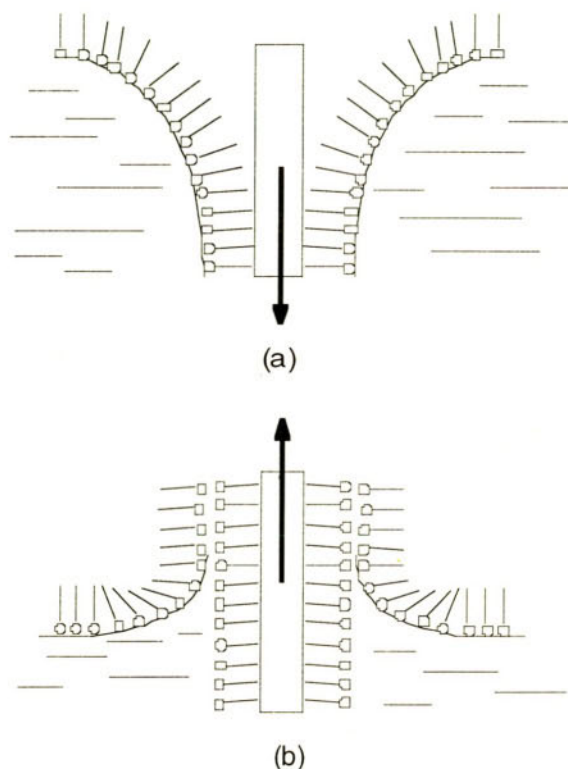


Figura 4. *Transferencia sobre un sustrato hidrófobo: (a) Inmersión, (b) Emersión*

El método más habitual de transferir monocapas a un sustrato sólido consiste en formar una película de Langmuir, y comprimirla hasta llegar al estado de "sólido bidimensional". Llegado este punto, se sumerge lentamente el sustrato sólido en el agua perpendicularmente a la interfase, mientras se mantiene constante la presión superficial; de esta manera se va transfiriendo una monocapa sobre el sustrato (supuesto que éste es hidrófobo) a medida que éste se va sumergiendo en la subfase (Figura 4). De la misma manera, durante la emersión se deposita una segunda monocapa sobre la anterior. Sucesivos ciclos de inmersión/emersión originan una multicapa ordenada compuesta por un número controlado de monocapas: el control humano sobre estructuras estratiformes nanométricas.



Todos los parámetros involucrados son empíricos: la presión superficial a la que se realiza la transferencia, el tipo de sustrato y la velocidad con que este se mueve (que dependerá de la rapidez con que se drene el agua retenida entre la monocapa depositada y el sustrato).

Los sustratos pueden dividirse en dos grandes grupos: hidrófilos (vidrio, cuarzo, fluoruro de calcio, ...) e hidrófobos (oro, seleniuro de zinc, vidrio silanizado, ...). El empleo de un tipo de sustrato u otro dependerá de la tendencia de la monocapa a depositarse (elección entre hidrófilos e hidrófobos), y sobre todo del empleo que se vaya a hacer de la película LB (estudios ópticos: vidrio, cuarzo; estudios IR:  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{ZnSe}$ , Si, Ge; microscopía de efecto túnel: Au; dispositivos electrónicos: óxido de estaño e indio).

Dependiendo del sustrato, del tipo de molécula que forma la monocapa y de las condiciones se pueden producir tres tipos diferentes de películas LB (Figura 5):

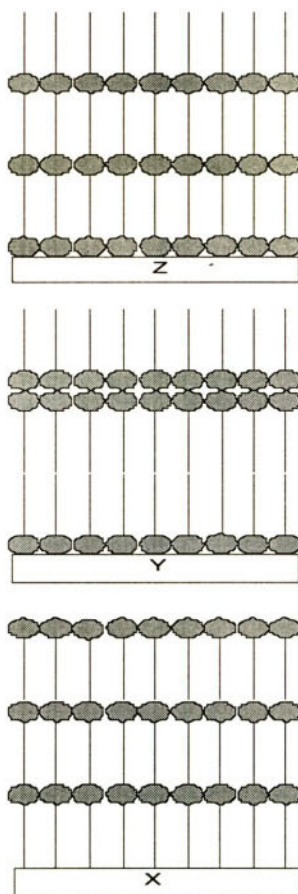


Figura 5. *Diferentes tipos de películas LB*

- Tipo X: la deposición se produce sólo durante los procesos de inmersión del sustrato.
- Tipo Y: cada vez que el sustrato atraviesa la interfase se deposita una monocapa.
- Tipo Z: sólo se depositan monocapas cuando el sustrato emerge de la subfase.

La calidad de la transferencia viene indicada por un parámetro denominado *coeficiente de transferencia* o *tasa de transferencia* ( $\rho$ ).

$$\rho = \frac{A_v \times a}{\pi S}$$

donde  $A_v$  es la distancia recorrida por la barrera móvil durante la transferencia,  $n$  el número de monocapas transferidas,  $a$  el ancho de la cuba y  $S$  la superficie del sustrato. En otras palabras, se trata de la relación entre la disminución del área ocupada por la monocapa en la interfase agua-aire y la superficie útil del sustrato. Como es evidente, el valor de  $\rho$  oscila entre cero y uno.

Además, la técnica de Langmuir-Blodgett permite la preparación de *películas mixtas* y *películas alternas* (Figura 6). Las primeras contienen dos o más tipos de moléculas por monocapa, y se preparan a partir de una disolución que contiene una mezcla de sustancias que se distribuyen en la subfase de forma homogénea. Las películas alternas consisten en capas sucesivas de dos o más moléculas que se transfieren alternativamente.

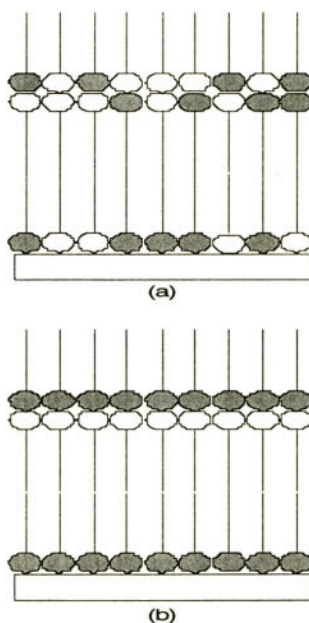


Figura 6. (a) Películas mixtas; (b) Películas alternas

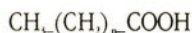
La estructura de las películas de Langmuir-Blodgett puede estudiarse por: IR, UV-vis, elipso-metría, difracción de rayos X, difracción de neutrones, difracción de electrones, microscopía electrónica, espectroscopía Raman, microscopía de efecto túnel, microscopía de fuerza atómica, resonancia de espín electrónico, ...

## 2. Estructura molecular y formación de películas

### 2.1. Moléculas anfífilas

Como ya se ha comentado, el requisito básico que han de cumplir las moléculas para formar monocapas estables en la interfase es que sean anfífilas: han de presentar zonas hidrófilas e hidrófobas claramente diferenciadas. Sin embargo, la influencia que ejercen cada una de estas zonas sobre las propiedades globales de la molécula han de estar compensadas. Así, la molécula de metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) presenta una zona hidrófila (el grupo  $-\text{OH}$ ) y otra hidrófoba (el radical  $\text{CH}_3$ ), sin embargo, la zona hidrófila ejerce un efecto tan intenso, que es capaz de anular el efecto hidrófobo del grupo  $\text{CH}_3$  convirtiendo al metanol en un líquido miscible con el agua en todas proporciones. Luego para que una molécula anfífila forme monocapas estables ha de presentar un *balance hidrofilia-hidrofobia* adecuado. En general, la zona hidrófoba ha de ser lo suficientemente grande para compensar el carácter hidrófilo de la zona polar, y así asegurar la insolubilidad de la molécula en la subfase acuosa. Debido a que la zona polar presenta por tanto un tamaño mucho menor que el resto de la molécula también se le denomina *cabeza polar*:

Las moléculas de comportamiento mejor conocido, por haber sido las más estudiadas, son los ácidos grasos, que son ácidos carboxílicos de cadena larga (y que reciben ese nombre por ser constituyentes de las grasas):



La cabeza polar (el grupo  $-\text{COOH}$ ) ejerce interacciones muy fuertes con el agua, lo que le confiere un carácter muy hidrófilo. Por ello, la longitud de la cadena (esto es, el valor de  $n$ ) juega un papel fundamental para asegurar un balance hidrofilia-hidrofobia aceptable: mientras que el ácido mirístico ( $n = 12$ ) tiene una solubilidad en agua (a  $20^\circ\text{C}$ ) de  $0,02 \text{ g/l}$ , el ácido esteárico ( $n = 16$ ) tiene una solubilidad en agua de  $0,00029 \text{ g/l}$ , lo que se traduce en que las monocapas de ácido esteárico serán mucho más estables en la interfase que las de ácido mirístico.

Por otra parte, la variación en las condiciones de la subfase puede alterar drásticamente el balance hidrofilia-hidrofobia para un compuesto determinado. Por ejemplo, el aumento del pH de la subfase ionizará a la totalidad de los grupos  $-\text{COOH}$ , transformándolos en grupos  $-\text{COO}^-$  mucho más hidrófilos y, por lo tanto, aumentando la solubilidad de la molécula. En este ejemplo hay un segundo factor a tener en cuenta. Para aumentar el pH es necesario añadir una base a la subfase, lo que implica que ahora en la subfase habrá iones metálicos cargados positivamente que



interaccionarán electrostáticamente con el grupo  $\text{—COO}^-$ . En general, la presencia de iones alcalinos ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ , ...) en la subfase aumenta la solubilidad de los carboxilatos; los iones divalentes ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ , ...) originan sales insolubles estables en la interfase, y los iones trivalentes ( $\text{Al}^{3+}$ , ...) originan películas estables, pero demasiado rígidas para ser transferidas (concentraciones de iones  $\text{Al}^{3+}$  tan bajas como  $10^{-3}$  M impiden la transferencia de la monocapa).

El balance hidrofilia-hidrofobia, y por tanto la estabilidad de la monocapa, va a depender del carácter hidrófilo de la cabeza polar, cuanto mayor sea éste mayor tendrá que ser la longitud de la cadena hidrocarbonada. Los alcoholes de cadena larga, de fórmula general  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ , presentan una cabeza polar menos hidrófila. Forman monocapas cuando  $n > 11$ , aunque en este tipo de compuestos la principal causa de inestabilidad de la monocapa es la evaporación de las moléculas, debido a su menor punto de ebullición cuando se les compara con ácidos de peso molecular análogo. El comportamiento de la monocapa es, en general, independiente del pH y de la presencia de pequeñas concentraciones de sales en la subfase.

Las aminas de cadena larga, de fórmula general  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{NH}_2$ , forman monocapas cuyo comportamiento depende del pH, pues su solubilidad aumenta a valores de pH inferiores a 7 (por transformación de la cabeza polar en  $\text{—NH}_3^+$ ). El comportamiento de estas monocapas se ve afectado por la presencia de aniones; así, las monocapas de aminas protonadas están estabilizadas por la presencia de aniones divalentes ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ , ...).

Los ésteres, las amidas y los nitrilos de cadena larga originan monocapas con un comportamiento independiente del pH y de la presencia de pequeñas concentraciones de sales en la subfase.

En cuanto a la influencia de la cadena hidrocarbonada hidrófoba en la estabilidad de la monocapa, ésta no se limita sólo al efecto de la longitud de la cadena en la determinación del balance hidrofilia-hidrofobia. La estructura molecular de dicha cadena juega también un papel esencial en la estabilidad de la monocapa. La presencia de "irregularidades" que afecten a la forma de la molécula conduce a una disminución del grado de empaquetamiento de la monocapa, lo que a su vez se traduce en un aumento del área por molécula y en una disminución de la estabilidad de la monocapa. Por ejemplo, la presencia de ramificaciones en la cadena o de dobles enlaces con geometría *cis* altera profundamente las propiedades de la monocapa. Así, el punto de colapso del ácido 2-etilpalmítico es de 30 mN/m, el del ácido oleico es de 25 mN/m y el del ácido esteárico es  $> 55$  mN/m. La presencia de dobles enlaces con geometría *trans* supone un grado menor de distorsión de la estructura con respecto al compuesto saturado lineal y, por consiguiente, se originarán monocapas con una estabilidad intermedia.

Evidentemente, además de la naturaleza del "grupo perturbador", su posición también influye en el efecto que ejerce sobre la estabilidad de la monocapa. Por ejemplo, un doble enlace con geometría *cis* al final de la cadena hidrocarbonada conduce a un grado menor de ruptura del empaquetamiento de la monocapa.

La capacidad para originar un núcleo hidrófobo en la molécula no está restringida exclusivamente a la presencia de cadenas hidrocarbonadas. Los anillos aromáticos o heteroaromáticos también pueden utilizarse como fuente de hidrofobia para asegurar la estabilidad de la monocapa, aunque en general presentan un carácter hidrófobo menor que la cadena hidrocarbonada de igual

número de átomos de carbono. Sin embargo, su presencia permite un aumento del grado de empaquetamiento molecular en la película y un aumento de su estabilidad térmica.

El caso más extremo de empleo de moléculas aromáticas en la preparación de películas lo constituyen las porfirinas y las ftalocianinas (Figura 7). Las moléculas anfífilas derivadas de estos compuestos originan películas muy estables química y térmicamente con buena adhesión al sustrato. La existencia de fuertes interacciones p-p entre los anillos aromáticos permite un buen empaquetamiento, pero también provoca que estas moléculas presenten una fuerte tendencia a autoorganizarse y formar multicapas en la interfase, hecho que debe ser evitado por lo que supone de pérdida de información sobre la estructura de las películas. En estos compuestos se ha observado que la naturaleza del metal central influye en el área por molécula y en la calidad de las películas, aunque todavía no existe una explicación al respecto.

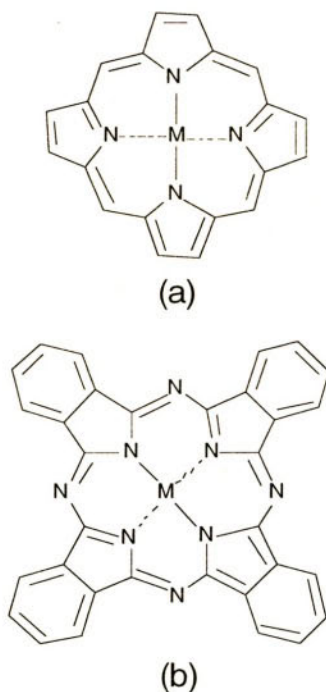


Figura 7. (a) Porphirina; (b) Ftalocianina

Un aspecto interesante de los anfífilos que presentan más de una cabeza polar, por ejemplo anillos aromáticos con varios sustituyentes, es la posibilidad de originar, en función de su estructura (sus sustituyentes), diferentes disposiciones en la interfase y, por ende, en las multicapas LB. Los compuestos aromáticos que tengan una distribución simétrica alrededor del anillo de grupos muy hidrófilos y que presenten débiles interacciones  $\pi$ - $\pi$  se orientarán paralelamente a la interfase. Por el contrario, aquellos anillos que presenten interacciones p-p importantes, y grupos poco



hidrófilos o dispuestos de forma asimétrica alrededor del anillo tenderán a disponerse perpendicularmente a la interfase.

También se han preparado películas de Langmuir y de Langmuir-Blodgett de fulerenos (Figura 8) y sus derivados. El  $C_{60}$  origina películas de Langmuir constituidas por multicapas, que se depositan por la técnica de Langmuir-Blodgett con bajas tasas de transferencia; ésta se consigue mejorar formando películas mixtas con ácidos grasos (como por ejemplo el ácido araquídico). Los fulerenos sustituidos hidrófobos forman también multicapas en la interfase, pero su transferencia a sustratos sólidos por la técnica LB es mucho más fácil. Los derivados anfífilos del  $C_{60}$  originan monocapas estables en la interfase, que pueden ser transferidas sin dificultad sobre sustratos sólidos.



Figura 8.  $C_{60}$  Fulereo

## 2.2. Polímeros anfífilos

Existen dos estrategias a seguir cuando se desea preparar multicapas de polímeros por la técnica LB. La primera consiste en dispersar el polímero en una interfase y preparar una película de Langmuir-Blodgett por la técnica habitual. La segunda posibilidad consiste en dispersar un monómero, formar con él las películas de Langmuir y Langmuir-Blodgett y, posteriormente, polimerizar.

Los polímeros pueden ser dispersados en una interfase aire-agua exactamente en la misma forma que las moléculas discretas anteriormente comentadas. Se originarán monocapas estables si existen suficientes grupos hidrófilos para permitir la dispersión, pero insuficientes para provocar la solubilidad. Las transiciones de fase en las correspondientes películas de Langmuir son muy suaves. También se pueden formar películas mixtas de polímeros y moléculas discretas o de diferentes polímeros.

La formación de películas LB a partir de monocapas en la interfase puede ser difícil por problemas de rigidez o de viscosidad. Por ejemplo, algunas películas son tan rígidas, que al introducir el sustrato se forma un agujero en la monocapa. Para que se originen películas de Langmuir estables que puedan formar películas LB de forma satisfactoria sería conveniente que el polímero presentase grupos hidrófilos distribuidos por la cadena principal de forma regular y a intervalos cortos, de manera que se originen películas con una estructura bien definida. Debido a la baja so-



lubilidad intrínseca de los polímeros, se pueden originar monocapas estables con cadenas hidrófobas más cortas que en el caso de las moléculas discretas.

La segunda posibilidad anteriormente comentada, formación de la película LB de un monómero y posterior polimerización, permite salvar los obstáculos surgidos en la transferencia de polímeros a sustratos sólidos. Sin embargo, este método no está exento de inconvenientes. Usualmente la reacción de polimerización viene acompañada de una aproximación de las moléculas, y esto puede provocar la ruptura de la estructura, salvo que se produzca una reorientación de las moléculas capaz de compensar el acortamiento de distancias.

Los tres ejemplos más estudiados han sido la polimerización de dobles enlaces ( $\text{RCH}=\text{CHR}'$ ), la polimerización de diacetilenos conjugados ( $\text{RC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CR}'$ ) y la polimerización de epóxidos.

Este último caso es particularmente interesante desde el punto de vista estructural, porque la polimerización no viene acompañada por un cambio de volumen, ni de estructura de la película. La pérdida de volumen por aproximación y unión de las moléculas se ve compensada por el aumento de volumen originado en la apertura del epóxido.

### 2.3. Moléculas no anfífilas

Con excepción de las moléculas que presentan fuerte tendencia a la autoorganización por interacciones  $\pi-\pi$  (como las porfirinas, las ftalocianinas y los fullerenos), las moléculas que carecen de carácter anfífilo no pueden, en principio, formar películas de Langmuir o de Langmuir-Blodgett. Por un lado, las moléculas hidrófobas no pueden ser dispersadas o no forman monocapas estables, y por otro, las moléculas hidrófilas se disuelven en la subfase.

En el caso de los materiales hidrófobos se recurre a formar películas mixtas. Para ello se mezcla el material en cuestión con una molécula anfífila, y se dispersa en la interfase la disolución de ambas moléculas. Dependiendo de las interacciones entre estas dos moléculas, las películas mixtas serán homogéneas o heterogéneas. Las *películas mixtas homogéneas* surgen cuando existe una interacción atractiva entre los dos componentes de la película que da origen a una estructura supramolecular. Un ejemplo lo constituiría el complejo formado entre un carotenoide hidrófobo y una ciclodextrina anfífila.

Las *películas mixtas heterogéneas* surgen cuando no existen interacciones entre ambas moléculas: la molécula hidrófoba se limita a situarse estadísticamente entre las moléculas del compuesto anfífilo. Ejemplos son el  $\beta$ -caroteno y algunos oligotiofenos que, mezclados con ácido araquídico, forman monocapas estables en la interfase que se pueden transferir sobre sustratos sólidos. En este tipo de películas se corre el riesgo de la formación de dominios, esto es, la formación de zonas segregadas conteniendo un tipo de molécula.

Las moléculas hidrófilas de carácter iónico, y por tanto solubles en agua, pueden formar monocapas estables en la interfase y películas LB por medio del *método semi-anfifílico*. Para ello se disuelve la molécula iónica en la subfase, y luego se dispersa en la interfase la molécula anfífila. Por

ejemplo, si la molécula iónica contiene grupos  $\text{-NH}_3^+$ , se puede usar un ácido graso como molécula anfifila (y a la inversa, si la molécula soluble contiene grupos  $\text{-COO-}$  se puede usar una amina de cadena larga). Ambas moléculas interaccionarán formando el correspondiente carboxilato de amonio en la interfase, luego se trata de una película mixta homogénea. Esta agrupación supra-molecular forma monocapas estables y puede ser transferida sobre sustratos sólidos sin variación de la geometría local.

## Bibliografía

1. I. Langmuir, *Science* **1936**, 84, 379.
2. G.L. Gaines Jr., *Insoluble Monolayers at Liquid-Gas Interfaces* (Ed.: I. Prigogine); John Wiley & Sons, Inc., New York, **1966**.
3. G.G. Roberts, *Adv. Phys.* **1985**, 34, 475.
4. I. Ledoux, D. Josse, P. Fremaux, J.P. Piel, G. Post, J. Zyss, T. McLean, R.A. Hann, P.F. Gordon, S. Allen, *Thin Solid Films* **1988**, 160, 217.
5. *Langmuir-Blodgett Films*, (Ed.: G.G. Roberts); Plenum Press, New York, 1990.
6. B. Tieke, *Adv. Mater.* **1990**, 2, 222.
7. A. Ulman, *An Introduction to Ultrathin Organic Films. From Langmuir-Blodgett to Self-Assembly*; Academic Press, San Diego, **1991**.
8. F. Grunfeld, K. Hatley, *International Laboratory* **1992**, 16.
9. H. Vennen, *Hoechst High Chem Magazin* **1994**, 15, 50.
10. M.C. Petty, *Langmuir-Blodgett Films. An Introduction*; Cambridge University Press, Cambridge, **1996**.





# CARACTERIZACIÓN DE LAS PELICULAS DE LANGMUIR-BLODGETT

**María Luz Rodríguez Méndez**

*Dpto. de Química Inorgánica.*

*E.T.S. Ingenieros Industriales.*

*P.º del Cauce s/n. 47011 Valladolid. Universidad de Valladolid*

*Tfno. 983-423540. e-mail: mluz@dali.eis.uva.es*

## **Abstract**

Las propiedades físicas de las películas de Langmuir-Blodgett dependen en gran medida de la organización de sus unidades moleculares. Por esta razón es de gran importancia disponer de técnicas instrumentales capaces de proporcionar un conocimiento sobre la estructura de los films. En estas páginas se describen algunos de los métodos más utilizados en la caracterización de las películas de Langmuir-Blodgett.

## **1. Introducción**

Las nuevas tendencias tecnológicas, especialmente en el campo de la electrónica molecular, requieren el desarrollo de métodos que permitan construir dispositivos cada vez más pequeños, en los que sea posible controlar las propiedades de los materiales utilizados. Esta necesidad, ha dado lugar a un creciente interés por la preparación de las denominadas películas delgadas, en especial de aquellas películas formadas a partir de compuestos orgánicos.

Las películas delgadas se pueden preparar mediante diferentes técnicas que proporcionan películas de diversas composiciones y espesores.

Entre estos métodos destaca la técnica de Langmuir-Blodgett (LB) [1-5] que permite la preparación de películas organizadas, donde es posible controlar el orden y el espesor a nivel molecular, determinando de este modo las propiedades macroscópicas del material.

Las propiedades macroscópicas de las películas delgadas confieren a estos sistemas un gran potencial de aplicación en diversos campos vinculados a la Física, la Química y la Biología [6-15], pero es importante insistir en que las propiedades físicas están íntimamente relacionadas con la

microestructura. Por tanto, antes de estudiar la reactividad química y las propiedades físicas de una película LB, es necesario conocer la organización de sus unidades moleculares.

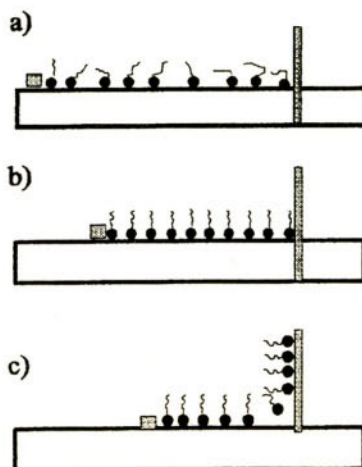


Figura 1. Preparación de películas LB (a) Dispersión; (b) Compresión; (c) Transferencia

## 2. Técnica de Langmuir-Blodgett. Generalidades.

La técnica de Langmuir-Blodgett consiste básicamente en preparar multicapas de moléculas sobre un soporte sólido, a partir de monocapas ordenadas previamente formadas en la superficie de una subfase líquida [1-4]. Las películas LB se forman dispersando una disolución de la molécula formadora de la película (normalmente una sustancia anfifílica) en una superficie acuosa con la que se ha llenado una balanza de LB. Tras la evaporación del disolvente, las moléculas se comprimen por medio de una barrera que se desplaza por la superficie del agua. Tras la compresión, las moléculas se encuentran orientadas en la interfase aire-agua dando lugar a una monocapa ordenada que recibe el nombre de monocapa de Langmuir. Una vez formada esta monocapa en la superficie acuosa, es posible transferir la monocapa a un sustrato sólido por inmersión de un sustrato sólido perpendicularmente a la superficie acuosa. Sucesivas inmersiones permiten obtener multicapas de espesor controlado (Figura 1).

## 3. Caracterización de las películas de Langmuir-Blodgett

Debido al alto grado de orden que se puede lograr en las películas LB, y puesto que la estructura del film influye en las propiedades macroscópicas del material, es importante disponer de técnicas de caracterización que proporcionen información acerca de la estructura de las pelí-

culas. A continuación vamos a revisar algunas de las técnicas que se vienen utilizando para la caracterización de las películas LB.

En general, se puede asumir que la estructura de la monolapa en la subfase acuosa se mantiene cuando la monolapa se transfiere a un sustrato sólido, por tanto, comenzaremos describiendo algunas técnicas que permiten caracterizar las monolapas de Langmuir, es decir, las monolapas formadas en la subfase acuosa, y a continuación describiremos algunas técnicas capaces de analizar la estructura de las monolapas de Langmuir-Blodgett, o lo que es lo mismo, las películas formadas una vez que las monolapas han sido transferidas al sustrato sólido.

### 3.1. Caracterización de las monolapas de Langmuir en la subfase acuosa

#### Monolapas de Langmuir. Isotermas

Cuando una solución de una sustancia anfifílica, por ejemplo un ácido graso disuelto en un disolvente orgánico como cloroformo, se coloca en la superficie del agua, la solución, se extiende y rápidamente cubre todo el área disponible (Figura 2).

El disolvente orgánico se evapora rápidamente, mientras que las moléculas quedan en la superficie de la subfase formando una monolapa, tal y como dicta su naturaleza anfifílica, es decir los grupos polares inmersos en el agua, y las colas hidrofóbicas fuera de la superficie en un orden aleatorio. Las moléculas tienden a ocupar toda la superficie de la subfase, de modo que la distancia entre las moléculas es grande. Las interacciones entre moléculas son pequeñas y se dice entonces que forman un "gas bidimensional". Bajo estas condiciones la superficie de la monolapa tiene relativamente poco efecto en la tensión superficial del agua.

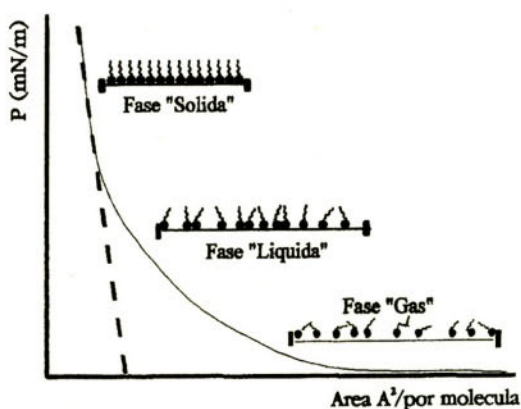


Figura 2. Isotermas: comportamiento general



Tras la evaporación del disolvente las moléculas se comprimen gracias a una barrera que se desplaza sobre la superficie de la subfase. Al reducir el área de la superficie disponible por la monocapa, las moléculas se aproximan unas a otras y comienzan a aparecer interacciones entre ellas. Como consecuencia de estas interacciones, las moléculas se ordenan en la interfase aire-agua formando una monocapa de Langmuir. Las interacciones moleculares dan lugar a un aumento en la tensión superficial que puede ser cuantificado mediante un sensor especial.

La representación de la presión superficial en función del área de superficie de agua disponible por cada molécula se denomina isoterma, ya que los experimentos se realizan a temperatura constante, o bien "Isoterma presión superficial/área por molécula", y es el indicador más importante de las propiedades de una monocapa de un material determinado [16]. En la Figura 2 se observa una isoterma típica de un ácido graso [17]. En ella se pueden diferenciar varias regiones:

i) Una primera línea horizontal en la que las moléculas están relativamente lejos unas de otras (gas bidimensional).

ii) A medida que el área superficial se hace más pequeña, la presión superficial comienza a aumentar, esto se debe a que las moléculas se van comprimiendo, y las interacciones entre las colas hidrofóbicas van aumentando formando un "líquido bidimensional". Llegado a un punto el crecimiento se hace lineal con una pendiente más abrupta que se asocia a la compresibilidad de la monocapa y que viene definida por la ecuación

$$c = -1/A(\underline{\Omega A}/\underline{\Omega}^{\square})_{T,P_n}$$

iii) A presiones más altas se produce un cambio en la pendiente de la recta que se debe de nuevo a un cambio de fase en el que el líquido bidimensional pasa a un estado denominado "sólido bidi-mensional". La compresibilidad de esta zona "sólida" también es constante, pero más pequeña que la anterior. Si esta segunda porción lineal de la isoterma se extrapola hasta presión cero, el corte con las abscisas proporciona el valor del área por molécula para el caso hipotético de una monocapa en la que las moléculas se encontrasen en un empaquetamiento compacto.

iv) Si se continúa la compresión, se produce el fenómeno del colapso molecular y la compresibilidad se hace infinita. El colapso se debe a que las capas moleculares se montan unas encima de otras, formándose capas desordenadas.

La forma de las isotermas es principalmente un reflejo de dos tipos de interacciones: las existentes entre la monocapa de Langmuir y la subfase acuosa, y las interacciones intermoleculares en la propia monocapa. También depende de varios factores propios de las condiciones de experimentación [18]. La forma de la isoterma también depende del tipo de molécula. Es importante resaltar que la formación de monocapas no se reduce a las moléculas anfífilas estándar; de hecho la investigación actual va dirigida a la preparación y estudio de monocapas y multicapas preparadas a partir de moléculas como las porfirinas [19] o las ftalocianinas [8, 20-22], moléculas rígidas discoideas que poseen orbitales pi fuera del plano de la molécula. La organización de estas moléculas en la superficie de una subfase se atribuye a las interacciones hidrofóbicas entre orbitales pi de distintas moléculas, si bien el proceso no es bien conocido. La Figura 3 muestra la isoterma de una

ftalocianina, en la que se observa un área residual de  $0.7 \text{ nm}^2/\text{molécula}$  [21], valor mayor que el valor de  $0.22 \text{ nm}^2/\text{molécula}$ , obtenido para un ácido graso típico como el ácido esteárico [3].

A partir de las isotermas también se puede determinar el ordenamiento más probable de las moléculas en el agua. Tomemos como ejemplo el caso anterior de la ftalocianina. Se trata de una molécula plana, aproximadamente cuadrada de  $12\text{\AA}$  de lado, por tanto, el área de la molécula es de  $12 \times 12 = 144\text{\AA}^2$ . Si las moléculas se dispusiesen paralelas a la superficie, su área residual debería ser de  $144\text{\AA}^2$ , pero en nuestros resultados encontramos un área menor. A partir de este dato y otras experiencias y/o cálculos, se llega a la conclusión de que las moléculas se disponen perpendiculares a la superficie, pero inclinadas un cierto ángulo [22].

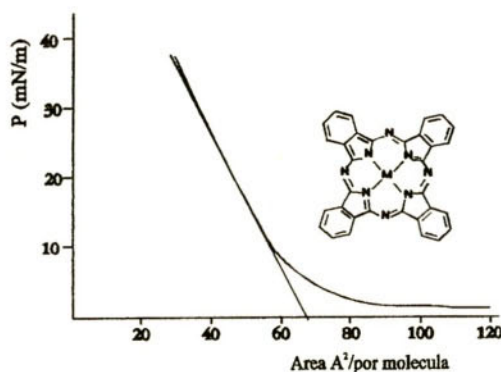


Figura 3. Isoterma correspondiente a una diftalocianina. Cálculo del Área por molécula

### Potencial superficial

La medida de las propiedades eléctricas de la interfase aire/agua también puede proporcionar información sobre la naturaleza de las fases presentes y de las transiciones de fase. Una técnica muy útil consiste en medir las variaciones del *potencial superficial*  $DV$  al comprimir la monocapa [16,23]. Este parámetro es la diferencia de potencial producida en un punto inmediatamente por encima de la superficie de la subfase cuando se introduce una monocapa. La interpretación de estos resultados es difícil ya que los efectos de la monocapa sobre la superficie del agua son desconocidos; también son complejos los efectos de interacción dipolo-dipolo entre las moléculas del compuesto. Por tanto los cambios de potencial relativos al agua pura, se deben tanto a la estructura molecular de la monocapa como a los cambios inducidos por la monocapa en la superficie del agua. Las medidas de potencial son especialmente interesantes cuando se quiere comparar sustancias parecidas.

### Otras técnicas

La estructura de las monocapas en la interfase aire-agua se ha estudiado también por otros métodos como la microscopía de ángulo de Brewster (BAM) [24]. En ésta técnica un láser se en-



foca sobre la superficie de la monocapa en agua, y se registran los cambios en la reflectividad durante la compresión. La difracción de Rayos X es difícil de aplicar a las monocapas en la superficie del agua, sin embargo, es posible hacer medidas de difracción dirigiendo el haz de rayos X a ángulos de incidencia muy bajos [25].

La existencia de posibles dominios en la monocapa se puede analizar mediante microscopía de fluorescencia [26], introduciendo fluoróforos, menos solubles en la fase ordenada que en la desordenada, de manera que al microscopio la fases ordenadas se verán diferenciadas frente a las fases desordenadas.

### 3.2. Caracterización de películas de Langmuir-Blodgett

Una vez caracterizada la monocapa formada en la subfase acuosa mediante una isoterma, se utilizan los datos proporcionados por estas gráficas para transferir la monocapa a un sustrato sólido formando las denominadas películas de Langmuir-Blodgett. Para caracterizar las películas una vez transferidas, se utilizan diversas técnicas como la elipsometría, la difracción de Rayos X, la difracción de electrones, microscopía túnel, FTIR, etc. [2-3]. Vamos a describir a continuación algunos de los métodos utilizados en el estudio de las monocapas de Langmuir Blodgett.

#### Elipsometría

Entre las técnicas más utilizadas para el estudio de los films LB se encuentra la elipsometría que permite medir el espesor de las películas [27]. Esta técnica se basa en el hecho de que la luz monocromática polarizada plana (láser HeNe), al incidir sobre la superficie de los metales, se polariza elípticamente, produciéndose cambios en la amplitud y en la diferencia de fase del campo eléctrico de la luz (Figura 4). Si se comparan los cambios producidos tras la reflexión en una superficie metálica, con los cambios producidos en una superficie metálica recubierto de una película LB, es posible correlacionar los parámetros medidos (amplitud y diferencia de fase) con el espesor y las constantes ópticas de la película.

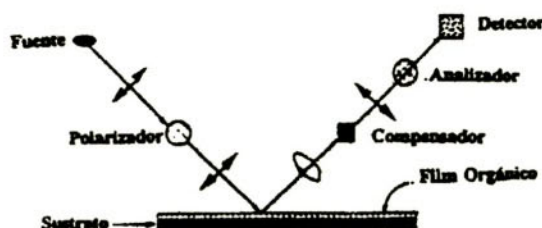


Figura 4. Descripción esquemática de un elipsómetro; Luz no polarizada; O Luz elípticamente polarizada; luz polarizada plana



## Difracción de Rayos X

La Difracción de Rayos X es un interesante método para caracterizar estructuralmente las películas orgánicas. Cuando un haz de Rayos X incide sobre un material, una parte de él se refleja especularmente de modo que el ángulo de incidencia es igual al ángulo de reflexión. La condición para la aparición de máximos en la radiación reflejada sigue la ley de Bragg.

$$n\lambda = 2d_{\text{hkl}} \sin \theta$$

A través del estudio de las direcciones de los haces emergentes es posible calcular la estructura reticular y, del análisis de sus intensidades, establecer la densidad electrónica en la celdilla unidad y así, conjuntamente, obtener la estructura molecular del compuesto.

Sin embargo, en el caso de las películas LB las cosas se complican; los Rayos X son muy penetrantes y se necesita una cierta cantidad de monocapas para tener datos significativos. Además, para el estudio de las multicapas LB, es necesario utilizar Difracción de Rayos X de ángulos bajos ( $2\theta < 6^\circ$ ) (SAXS). Recordemos que esta técnica es utilizada cuando los periodos a medir son relativamente grandes. En una multicapa LB de una sal de un ácido graso (por ejemplo estearato de cadmio). La distancia entre los planos  $d_{001}$  es aproximadamente 5 nm. Según la ley de Bragg, si se utilizan Rayos X con una longitud de onda de 0.154 nm, el ángulo de difracción aparecerá a  $2\theta = 1^\circ$ . Un ejemplo del uso de diferentes técnicas de Rayos X puede encontrarse en el trabajo de Rieutord [28] que utiliza tres experimentos diferentes para determinar la estructura de un film LB. Las informaciones que suministra esta técnica son: espaciados d entre monocapas, posible inclinación de la molécula respecto a la dirección normal al film, grosor de la asociación de multicapas, densidad electrónica en superficie y perfil de densidades en la dirección normal.

La mayor parte de los trabajos se han realizado en ácidos grasos [29,30] y en ésteres [31] de cadena larga, sin embargo, también se han realizado muchos trabajos en compuestos aromáticos [32] y polímeros [33]. En el caso más simple de sales de ácidos grasos, la dispersión de los rayos X debido a los hidrógenos y a los carbonos es muy pequeño comparado con el producido por los iones de metales pesados, por tanto, el espaciamiento (perpendicular a la película) medido corresponde a la distancia entre planos que contienen los iones metálicos. Los trabajos citados muestran que el espaciado entre iones metálicos es aproximadamente el doble del espesor de una monocapa sencilla, confirmando que la conformación de los films de ácidos grasos es cabeza-cabeza, cola-cola (tipo Y) [30].

La Figura 5 muestra el difractograma de una película formada por 43 monocapas de una sal de un ácido graso. Como se puede observar la reflexión de primer orden observada tiene un ángulo de incidencia cercano a 1 grado.

En una película tipo Y el espaciado  $d_{001}$  es igual a la distancia entre planos polares, es decir 2 monocapas, y eso es lo que se observa en los experimentos de difracción de Rayos X (Figura 6)

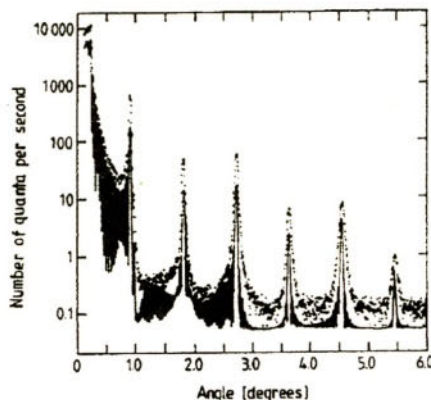


Figura 5. Difractograma de un LB de octadecanoato de manganeso (43 monocapas) [30]

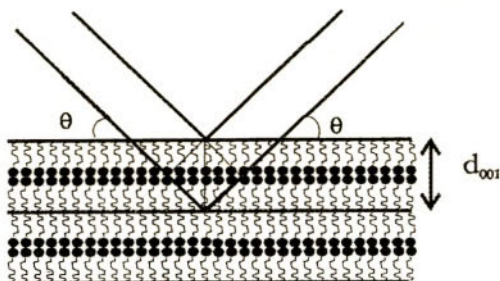


Figura 6. Reflexión de Bragg de planos LB de un ácido graso

Los estudios de rayos X se realizan normalmente en películas con un gran número de capas, pero si se utilizan películas con un número pequeño de monocapas ( $< 20$  capas), a menudo se observan máximos secundarios entre las reflexiones de Bragg. La intensidad y la posición angular de estos picos depende del número exacto de monocapas depositadas [30]. En otros casos, los resultados (espaciados  $d$ ) obtenidos por rayos X son significativamente menores que los esperados a partir de la longitud de la cadena, indicando que las moléculas están colocadas de forma inclinada en la monocapa. El ángulo de inclinación depende del tipo de molécula y de las condiciones de transferencia. Por ejemplo, los ácidos grasos (al contrario que las sales de ácidos grasos), siempre presentan una estructura inclinada [31].

### Difracción de neutrones

La difracción de neutrones también se ha utilizado para determinar la estructura y el espesor de los films LB especialmente cuando los films están altamente ordenados [34], ya que la reflexión de neutrones es muy sensible al cambio de índice de refracción de un material. Presenta ciertas

ventajas en relación a la localización de átomos ligeros y el inconveniente de la necesidad de disponer de un reactor nuclear.

### Difracción de electrones

Es una técnica muy útil para estudiar la estructura de los films, comparada con la difracción de Rayos X o de neutrones; la interacción con la materia es más fuerte, y solo unas capas atómicas son suficientes para tener resultados. El haz de electrones está muy colimado, lo que hace posible detectar detalles muy pequeños (defectos, etc.) La desventaja es que hay que trabajar en vacío y por ello las muestras deben ser estables en estas condiciones [35].

### Microscopía electrónica

En esta técnica, un haz de electrones procedente de un filamento de tungsteno, se enfoca mediante lentes electromagnéticas a una superficie de 50-150 Å. El haz de electrones de alta energía se refleja en la superficie de forma que una parte de su energía es capaz de arrancar electrones de los átomos. Estos son los electrones secundarios (de menor energía) y son los que se usan en este método. Cuando el haz secundario choca contra la superficie, los electrones se recombinan con los iones de la superficie, y como consecuencia, se liberan fotones. Estos fotones son la base de la microscopía, y la imagen (el contraste), es el resultado de las diferencias de fase entre los fotones provenientes de diferentes zonas. Su aplicación se suele restringir a la visualización de la superficie y estudiar su morfología (dominios, defectos, etc.).

Esta técnica se ha utilizado para caracterizar films de Langmuir-Blodgett, si bien la mayor parte de los trabajos se reducen a presentar las imágenes obtenidas [36]. La microscopía de transmisión requiere una preparación muy laboriosa de las muestras, además algunos compuestos subliman a la baja presión en la cámara de muestra lo que representa una complicación adicional.

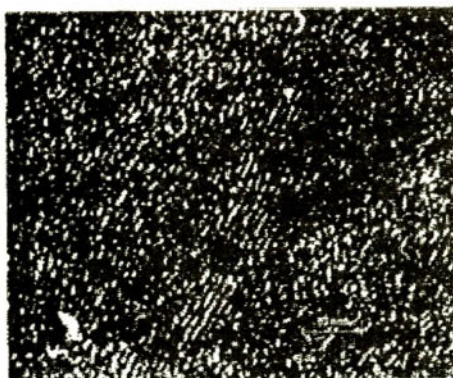


Figura 7. Imagen de microscopía electrónica de una monocapa de Pc/Cu



La Figura 7 muestra la imagen de TEM de una monocapa del tetraterbutil ftalocianinato de cobre (PctCu). En ella se observan dominios con diferentes orientaciones en los que las líneas de las moléculas están bien ordenadas, pero en otras zonas la alineación no es muy buena por lo que esta película se puede considerar una matriz amorfa que contiene zonas orientadas.

### Espectroscopía Infrarroja por transformada de Fourier

La espectroscopía de infrarrojo tiene un gran poder para determinar la orientación de los grupos funcionales de una película LB respecto a la superficie del sustrato ya que la intensidad  $I_i$  de una banda de absorción vibracional  $i$  depende de la magnitud dinámica y de la orientación del momento dipolar  $M_i$  con respecto al vector del campo eléctrico  $E$  [37].

i) En los experimentos de transmisión, el haz de IR es normal a la superficie, por tanto, el vector campo eléctrico  $E$  está orientado paralelamente al plano de la superficie. En esas condiciones, se pueden estudiar las vibraciones activas que están en el plano de la superficie, y por tanto, se puede estudiar la orientación lateral de las moléculas en la dirección paralela a la superficie.

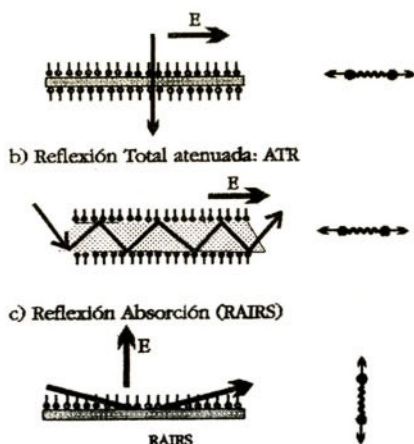


Figura 8. Diagrama de (a) Transmisión, (b) ATR y (c) RAIR

El problema inicial con los experimentos de transmisión era la débil sensibilidad conseguida, debido a la pequeña cantidad de material en un film LB. Este problema se solucionó utilizando la técnica de ATR (Atenuated Total Reflection). Este método se basa en el hecho de que cuando la radiación infrarroja penetra en una lamina de alto índice de refracción (como el Germanio) se produce una reflexión interna múltiple (en condiciones de reflexión total). Esta reflectancia múltiple origina una onda evanescente que se escapa débilmente de la superficie del cristal y penetra en la muestra, que se encuentra íntimamente unida al cristal, pudiéndose registrar un espectro de la muestra. Los espectros obtenidos mediante transmisión y ATR son semejantes excepto que en el

segundo caso la intensidad es mucho mayor. La técnica permite además registrar separadamente los espectros de las polarizaciones s y p (de la luz incidente) que incide sobre el cristal en el que se deposita el film (Figura 8.a). La relación  $D=A_s/A_p$  (donde D es la razón dicróica entre la absorción de luz polarizada s  $A_s$  y la absorción de la luz polarizada p  $A_p$ ), permite conocer la orientación de las vibraciones. Por ejemplo, en el caso de un ácido graso todo trans, la tensión del  $-CH_2$  es paralela a la superficie, por tanto se observará un D muy alto.

En los experimentos de reflexión absorción ó IR de ángulos bajos (RAIR), (Figura 8.b), el haz de IR se hace incidir con un cierto ángulo al sobre la superficie de un film depositado sobre una superficie metálica. Debido al cambio de fase del campo eléctrico asociado al fenómeno de la reflexión en el metal, la única componente resultante del campo eléctrico E será la orientada normalmente a la superficie del sustrato. Por consiguiente solamente se observarán aquellas vibraciones moleculares con momento dipolar con componentes en aquella dirección. En estas condiciones, la espectroscopia RAIR ofrece la posibilidad de observar selectivamente vibraciones moleculares perpendiculares a la superficie, mientras que las vibraciones paralelas serán inactivas en RAIR y activas en IR por transmisión. El uso conjunto de técnicas como transmisión, ATR y RAIRS proporciona muchos datos a cerca de la estructura de los films LB. Gracias a estas técnicas y a la difracción de Rayos X se ha establecido que los ácidos grasos se colocan perpendiculares a la superficie del sustrato con un ángulo de inclinación de entre  $8^\circ$  y  $25^\circ$  [38]. También se ha utilizado este tipo de espectroscopia las para el estudio de monocapas de distintos compuestos [39].

En la Figura 9 se muestran espectros IR de la octa-terc-butil diftalocianina de praseodimio obtenidos mediante diferentes técnicas. En el espectro RAIR se puede observar la disminución de intensidad de la banda a  $727\text{ cm}^{-1}$  (vibración fuera del plano de la molécula) con respecto al espectro de transmisión, indicando que esta vibración se encuentra paralela a la superficie y que por tanto, las moléculas se encuentran orientadas perpendicularmente a ella [40]

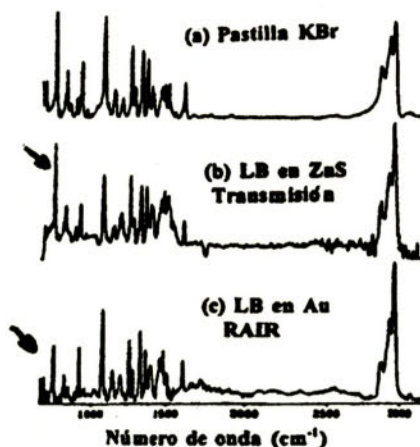


Figura 9. Espectros IR de ZrPc: (a) Transmisión en pastilla de KBr; (b) Transmisión de un film LB (84 monocapas) depositado en ZnS; (c) RAIR de un film LB (18 monocapas) depositado sobre Au

## Espectroscopías Raman

Con la espectroscopía Raman podemos obtener información similar, sobre la estructura, orientación y conformación de las películas, que con IR ya que se trata de una espectroscopía vibracional. El principal problema de esta técnica es la débil eficiencia del fenómeno (de cada  $10^6$  fotones incidentes, solo 1 está asociado a la dispersión Raman) problema que se incrementa por la pequeña cantidad de materia de una película LB.

Cuando un haz de luz es dispersado por una molécula o una partícula, la mayor parte de la luz se dispersa con la misma frecuencia que la luz incidente (Raileigh scattering), sin embargo, una pequeña parte se dispersa inelásticamente con una frecuencia diferente del haz incidente. Este débil componente es el scattering Raman (RS) [41]. Cuando la excitación se realiza a la misma frecuencia que una transición electrónica real de la molécula, se obtiene el efecto Raman Resonante (RRS) [42].

La aplicación de la espectroscopía Raman a películas delgadas se produjo con el descubrimiento de la Espectroscopía Raman Amplificada en Superficie (SERS) en 1974, mediante la cual pueden obtenerse reforzamientos de la señal de hasta un millón de veces si la muestra se deposita en una superficie metálica rugosa (por ejemplo islotes de plata).

El efecto Raman amplificado en superficie se interpreta como un reforzamiento del campo electromagnético local, consecuencia de la excitación de plasmones superficiales en islotes metálicos de determinada geometría.

Por otra parte, si este efecto de amplificación producido por una superficie rugosa metálica, se combina con un fenómeno Raman Resonante, los dos factores de amplificación se multiplican; esta técnica se conoce como Raman Resonante amplificado en superficie (SERRS) y se obtiene en moléculas adsorbidas en superficies activas en SERS que son cromóforas a la longitud de onda de la excitación utilizada.

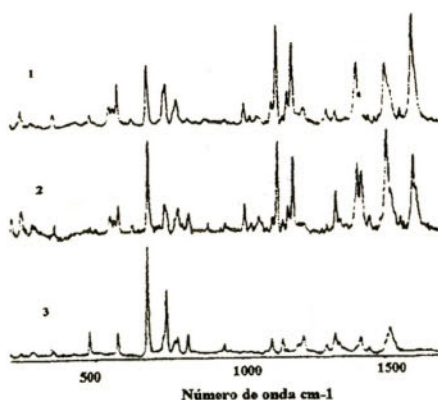


Figura 10. SERS y SERRS de un film LB de diftalocianina de Disprosio. Líneas excitatrices: (1) 488nm; (2) 514.5nm; (3) 647.1nm



La utilización de las técnicas de amplificación (SERS y SERRS) es especialmente interesante en moléculas como las ftalocianinas que por absorber intensamente en la zona de 660nm pueden ser estudiadas mediante Raman Resonante (SERRS) utilizando como fuente de excitación una radiación láser de color rojo [43].

En la Figura 10 se muestra el espectro SERRS de una monocapa de diftalocianina de disprosio depositada en oro, obtenida utilizando como fuente de excitación la línea de 488 nm y 514.5 nm (SERS) y 647.1 nm (SERRS).

### Microscopía SPM (Scanning Probe Microscope)

SPM es un término genérico para denominar a una familia de técnicas, no destructivas, con similares subcomponentes y diferentes sondas (y fundamentos físicos asociados a la medida) [44]. Las más conocidas son la microscopía de efecto túnel (STM) [45,46] y la microscopía de fuerza atómica (AFM) [47,48] que pueden utilizarse para obtener imágenes directas de una superficie a escala de nanómetros. Estas técnicas constituyen uno de los avances analíticos más importantes de las últimas décadas.

A diferencia de la microscopía tradicional, óptica o electrónica, estas técnicas basan su resolución en una afilada punta metálica (tip) que realiza un barrido de la superficie y actúa como sensor de la geometría superficial de la muestra. Tres características distinguen esta microscopía: gran resolución, obtención de imágenes tridimensionales y posibilidad de operar en diferentes ambientes (vacío, aire, líquidos). Estas características han permitido alcanzar amplificaciones de hasta  $10^8 \times$ , lo cual significa que podemos "visualizar" entornos atómicos o moleculares.

Mientras que el STM registra los solapamientos de la densidad de estados local entre el tip y el sustrato, el AFM mide las fuerzas interatómicas entre un tip unido a un vástago flexible y la superficie de la muestra. La imagen en AFM se obtiene midiendo la respuesta elástica de las moléculas a la fuerza ejercida por el tip.

La primera técnica requiere muestras eléctricamente conductoras y la segunda puede operar indistintamente en materiales conductores o aislantes. La figura 11 muestra los esquemas de los dos tipos de microscopía.

Mediante STM se pueden obtener resoluciones horizontales y verticales menores de 0.3 nm y 0.02 nm respectivamente. Además las energías de los electrones son menores de 3 eV de modo que no se produce degradación de las películas como en otros métodos.

Los primeros experimentos de STM en películas LB no eran muy reproducibles y se publicaron multitud de artefactos. El problema reside en que las películas LB de ácidos grasos muestran regiones aislantes a través de las cuales la corriente túnel debe pasar. Estas dificultades se evitan mediante el AFM. Para evitar dañar las películas al desplazar el tip sobre la superficie hay que tener cuidado y limitar la fuerza ejercida por la punta sobre la superficie. Esto se consigue mediante el denominado AFM de modo no contacto en el que la fuerza aplicada es menor, de modo que se evita el daño a la superficie, aunque hay una cierta pérdida de resolución.

Las fuerzas que se usan en AFM van desde  $10^{-6}$  N en aire a  $10^{-11}$  N en medios líquidos.

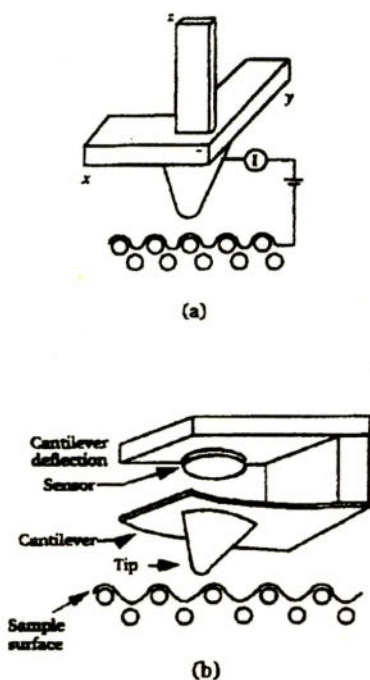


Figura 11. Principio de operación (a) STM (b) AFM

La Figura 12 muestra una imagen de AFM de una película LB de 12 monocapas de ácido n-eicosanoico depositada sobre silicio e la que se pueden llegar a observar la disposición de las moléculas en la superficie de la monocapa.

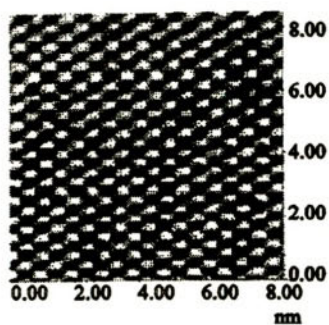


Figura 12. Imagen de AFM con resolución molecular de 12 monocapas de ácido eicosanoico [tomado de ref. 2]

## Referencias

- [1] A. Ullman, *An introduction to Ultrathin Organic films*. Academic Press, Boston, MA, 1991
- [2] M.C. Petty. LB films. *An introduction*. Cambridge University Press, 1996.
- [3] G.G. Roberts, *Langmuir-Blodgett films*, Plenum Press, New York, 1990.
- [4] J.A. Zasadzinski, R. Viswanathan, L. Madsen, J. Garnaes, D.K. Schwartz. *Science*, 263 (1994) 1726.
- [5] H. Tachibana, M. Matsumoto, *Adv. Mat.* 5 (1993) 796.
- [6] B. Tieke, *Adv. Mat.* 2 (1990) 222.
- [7] B. Tieke *Adv. Mat.* 3 (1991) 532.
- [8] W. Snow, W.R. Barger in *Phthalocyanines: Properties and Applications*. C.C. Leznoff and A.B.P. Lever Eds. VCH Publishers Inc. (1989) pp.341.; M.L. Rodríguez-Méndez, J. Souto, R.Aroca, J.A. de Saja, *sensors and Actuators B*, 18 (1994) 89; J. Souto, J.A. de Saja, M.L. Rodríguez-Méndez, R. Aroca, *Sensors and Actuators* 15 (1993) 306; J. Souto, M.L. Rodríguez, J.A. De Saja, *Int. J Electronics*, 76 (1994) 763.
- [9] S. Mukhopadhyay, C. Hogart, *Adv. Mat.* 6 (1994) 162.
- [10] J.D. Swalen et al. *Langmuir*, 3 (1987) 932.
- [11] G.M. Whitesides, J.P. Mathias, C.T. Seto, *Science*, 254 (1991) 1312.
- [12] H. Cakovic, H.P. Schwengers, J. Springer, A. Lachewsky, H. Ringsdorf, *J. Membr. Sci.*, 26 (1986) 63.
- [13] K. Heckmann, C. Strobl, S. Bauer, *Thin Solid Films*, 99 (1983) 265.
- [14] M.M. Nicholson in *Phthalocyanines. Properties and Applions*. Vol 3 (1993) pp70.
- [15] M.L. Rodríguez-Méndez, J. Souto, R. Aroca, J.A. de Saja, *J Mat. Sci.* (Accepted)
- [16] G.L. Gaines, *Insoluble Monolayers at Liquid-Gas Interfaces*, Wiley-Interscience, New York-London, Sidney (1966).
- [17] W.D. Harkins, T.F. Young, E. Boyd, *J. Chem. Phys.*, 8 (1940) 954.
- [18] J.F. Baret, H. Hasmonay, J.L. Firpo, J.J. Dupin, M. Dupeyrat, *Chem. Phys. Lipids*, 30 (1982) 177.
- [19] R. Jones, R.H. Tredgold, A. Hoorfar, P. Hodge, *Thin Solid Films*, 113 (1994) 115.
- [20] S. Baker, M.C. Petty, G.G. Roberts, M.V. Twigg, *Thin Solid Films*, 99 (1983) 53; E. Ortí, J.L. Brédas, *J Chem. Phys.*, 92 1228; E. Ortí, J.L. Brédas, *J Am. Chem. Soc.*, 114 (1992) 8669; J.A. Duró, Teis Doctoral. Universidad Autónoma de Madrid 1993.
- [21] I. Gobemado-Mitre, R. Aroca, J.A. de Saja, *J Mol. Struct.*, 293 (1993) 315.; P. Albouy, *J Phys. Chem.*, 98 (1984) 8543.; M.L. Rodriguez, R. Aroca, J.A. de Saja, *Chem. Mat.*, 4 (1992) 1017; M.L. Rodríguez, R. Aroca, J.A. de Saja, *Chem. Mat.*, 5 (1993) 933.
- [22] M.L. Rodríguez-Méndez, R. Aroca, J.A. de Saja, *Spectrochim. Acta*, 49A (1993) 965.; E. Jhonson, R.Aroca, *Langmuir*, 8 (1992) 3137.
- [23] D.M. Taylor, G.F. Bayes, *Phys. Rev. E.*, 49 (1994) 1439; D.M. Taylor, O.N. Oliveira, H. Morgan, *J Colloid. Interf. Sci.*, 139 (1990) 508;



- [24] S. Henar, J. Meunier, *Rev. Sci. Instrum.*, 62 (4) (1991) 936; D. Harif, D. Möbius, *Phys. Chem.*, 95 (12) (1991) 4950; H. M. McConnell, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 41 (1991) 441; C.M. Knobler, *Adv. Chem. Phys.*, 77 (1990) 398; H. Möhwald, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 41 (1991) 441; S.X. Ji, C.Y. Fan, F.Y. Ma, X.C. Chen, L. Jiang, *Thin Solid Films*, 242 (1994) 16.
- [25] F. Leveiller et al, *Ibid.* 252 (1991) 1532.; M.L. Schlossman *Phys. Rev. Lett* 66 (1991) 1599.; D.K. Swartz, M.L. Schlossman, P.S. Pershan, *J Chem. Phys.* 96 (1992) 2356.; K. Kjaer, J. Als-Nielsen, C.A. Helm, L.A. Laxhuber, H. Möhwald, *Phys. Rev. Lett.* 58 (1987) 2224.
- [26] S. Henon, J. Meunier, *Rev. Sci. Instrum.*, 62 (1991) 936.; D. Hönig, G.A. Overbeck, D. Möbius, *Adv. Mat.* 4 (1992) 419.; S. Siegel, D. Hönig, D. Vollhardt, D. Möbius, *J Phys. Chem.* 96 (1992) 8157.
- [27] R.M.A. Azzam, N.M. Bashara: *Ellipsometry and Polarized Light*, North Holland, Amsterdam (1977).; D.E. Aspnes, *Appl. Surf. Sci.* 22/23 (1985) 792.
- [28] F. Rieutord, J.J. Benattar, L. Bosio, *J Phys.*, 47 (1986) 1249; *Ibid.*, 47 (1986) 1849.
- [29] G.L. Clark, R.R. Sterret, P.W. Leppla, *J Am. Chem. Soc.*, 57 (1935) 330.; Y.M. Lvov, L.A. Feigin, *Stud. Biophys.*, 112 (1986) 22 1. P. Fromherz, U. Oeelschl ägel, W. Wilke, *Thin Solid Films*, 159 (1988) 42 1.
- [30] M. Pomerantz, A. Segmüller, *Thin Solid Films*, 68 (1980) 33; J.M. Mikrut, P. Dutta, J.B. Ketterson, R.C. MacDonald, *Phys. Rev. B*, 48 (1993) 14479.
- [31] J. Reiche, U. Pietsch, H.P. Fink, H. Lemmeryinen, *Acta Polymer*, 43 (1992) 206; D.G. Whiten, *J Am. Chem. Soc.*, 96 (1985) 865; P. Tippman-Krayer, R.M. Kenn, H. Möhwald, *Thin Solid Films*, 210 (1992) 577; M.C. Shih, J.B. Peng, K.G. Huang, P. Dutta, *Langmuir*, 9 (1993) 776;.
- [32] P.A. Albouy, M. Schaub, G. Wegner, *Acta Polymer*, 45 (1994) 210; P.A. Albouy, *J Phys. Chem.*, 98 (1994) 8543
- [33] R.H. Tredgold, A.J. Vickers, A. Hoorfar, P. Hodge, E. Kohsdhel, *J Phys. D*, 18 (1985) 113
- [34] M.R. Buhaenko, M.J. Grundy, R.M. Richardson, S.J. Roser, *Thin Solid Films*, 159 (1988) 253; R.M. Nicklow, M. Pomerantz, A. Segmüller, *Langmuir*, 23 (1981) 1081.
- [35] E. Havinga, J. de Wael, *Rec. Trav. Chim.*, 56 (1937) 375.; A. Bonnerot, P.A. Chollet, H. Frisby, M. Hoclet, *Chem. Phys.*, 97 (1985) 365; S. Garoff, H. Deckmann, H.W. Dunsmuir, M.S. Alvarez, J.M. Bloch, *J Physique*, 47 (1986) 710.
- [36] J.R. Fryer, *Mol Cryst. Liq. Cryst.*, 137 (1986) 49; P. Fromherz, C. Kemper, E. Maass, *Thin Solid Films*, 159 (1988) 405.
- [37] N.B. Colthrup, L.H. Daly, S.E. Wiberly, *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, 3rd. Ed.; Academic Press, New York, 1990
- [38] R.G. Greenler *J. Chem. Phys.*, 44 (1966) 310; M.D. Porter, T.B. Bright, D.L. Aliara, C.E.D. Chidsey, *J Am. Chem. Soc.*, 110 (1988) 6136.
- [39] P.J. Lukes, M.C. Petty, Y. Yarwood, *Langmuir* 8 (1992) 3043; S. Tareshita, K. Nakatsu, y. oza-ki, T. Mochida, T. Araki, K. Iriyama, *Langmuir*, 8 (1992) 3051.
- [40] J. Souto, R. Aroca, J.A. de Saja, *J Raman Spectrosc.*, 22 (1991) 349; J. Souto, L. Tornilova, R. Aroca, J.A. de Sa a, *Langmuir*, 8 (1992) 942.;

- [41] D.A. Long, *Raman Spectroscopy*, McGraw Hill, New York, 1977.
- [42] W. Siebrand, M.Z. Zgierski, in *Excited States*, Vol. 4, E.C. Lim. Ed. Acad. Press, London, 1979, p.1.; R.J.H. Clark, B. Stewart, *Struct. Bonding*, 38, (1979) 1.; D.L. Rousseau, J.M. Friedman, P.F. Williams, in *Raman Spectroscopy of Gases and Liquids*, Vol. 1 1, of *Topics in Current Physics*, A. Weber, Ed., Springer Verlag (1979), 203.
- [43] R. Aroca, G.J. Kovacs, *J. Molec. Struct.*, 174 (1988) 53.; U. Gubathakurta-Ghosh, R. Aroca, R.G. Gunther, *Makromol. Chem., Makromol. Symp.*, 52 (1991) 15.; R.E. Clavijo, D. Battisti, R. Aroca, G.J. Kovacs, C.A. Jennings, *Langmuir*, 8 (1992) 113; C.A. Jennings, G.J. Kovacs, R. Aroca, *Langmuir*, 9 (1993) 2151.
- [44] S.N. Magonov, M. Whangbo, *Adv. Mat.*, 6 (1994) 355.
- [45] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.*, 49 (1982) 57; G. Binnig, H. Rohrer, *Angew. Vhem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 606; G. Binnig, C.F. Quate, C. Gerber, *Phys. Rev. Lett.*, 56 (1986) 930.
- [46] P.K. Hansma, J. Tersoff, *J. Appl. Phys.* 61 (1987) R1; J. Behm, N. Garcia, H. Rohrer, *Scanning Tunneling Microscopy and Related Methods*, 1990; R. Wiesendanger, H. J. Güntherodt, *Scanning Tunneling Microscopy III*, (1992); D. Bonnell, *Scanning Tunneling Microscopy: Theory and Application*, (1993); J. Tersoff, D.R. Hamman, *Phys. Rev. B*, 31 (1985) 805.
- [47] D. Rugar, P.K. Hansma, *Phys. Today*, 43 (1990) 23.; M. Radmacher, R.W. Tillman, M. Fritz, H. Gaub, *Science*, 257 (1992) 1900;
- [48] L.F. Chi, M. Anders, H. Fuchs, R.R. Johnston, H. Ringsdorf, *Science*, 259 (1993) 213; H. Fuchs, *J. Mol. Struct.*, 292 (1993) 29.; L.F. Chi, H. Fuchs, R.R. Johnston, H. Ringsdorf, *Thin Solid Films*, 242 (1994) 15 1.





# FOTOQUÍMICA EN EL INTERIOR DE ZEOLITAS. HACIA EL CONTROL SUPRAMOLECULAR DE REACCIONES FOTOQUÍMICAS

**Hermenegildo García**

*Instituto de Tecnología Química  
y Departamento de Química,  
Universidad Politécnica de Valencia,  
Apartado 22012, 46071 Valencia,  
e-mail: hgarcia@qim.upv.es*

## **Resumen**

La incorporación de especies orgánicas en el interior de los vacíos rígidos y regulares que define la red cristalina de las zeolitas permite conseguir variar de una forma controlada sus propiedades moleculares. En primer lugar, el efecto más notable es la posibilidad de tener muestras de zeolitas conteniendo intermedios de reacción tales como carbocationes o cationes radicales indefinidamente estables incluso en suspensión en medios que inmediatamente destruirían la especie si no estuviera protegida por la red de la zeolita. En la presentación se comentará en detalle la variación de las propiedades fotofísicas y fotoquímicas tras la encapsulación.

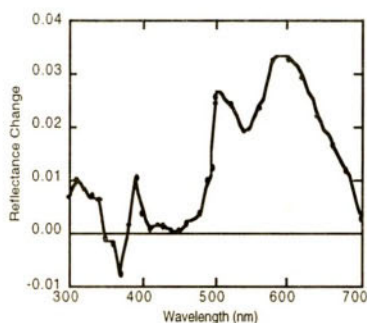
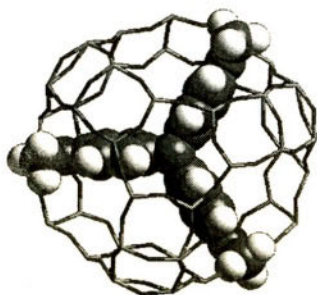
**Palabras clave:** Zeolitas, Cationes radicales, Carbocationes, Complejos metálicos, Fotoquímica.

En los orígenes, la Fotoquímica Orgánica estudió las transformaciones que tienen lugar en medios homogéneos donde los procesos que ocurren están principalmente determinados por los grupos funcionales presentes en el sustrato. Idealmente la influencia del medio en estos casos es escasa (Fotoquímica Molecular). Sin embargo, para conseguir control sobre la fotoreactividad resulta evidente que la interacción sustrato-medio es una herramienta valiosa.

En la Fotoquímica Supramolecular, la selectividad de la fotorreacción se produce a partir de la combinación de cuatro efectos generales: i) control de la conformación y movilidad del estado fundamental, ii) confinamiento de los intermedios de reacción generados en una cavidad de reac-

ción restringida, iii) polaridad del medio; y iv) interacciones específicas del sustrato con centros activos presentes en el material hospedador. En los primeros tres casos el medio juega un papel pasivo sin alterar el mecanismo original de la fotorreacción, mientras que en (iv) el material hospedador tiene un papel activo dando lugar a nuevos procesos fotoquímicos.

Entre los sistemas supramoleculares aplicados en Fotoquímica, las zeolitas han mostrado ser una de las matrices sólidas más versátiles y nuestro grupo ha venido describiendo fenómenos supramoleculares por incorporación de huéspedes orgánicos en zeolitas que corresponden a alguno de los cuatro efectos generales anteriormente indicados.



Las zeolitas son una familia muy amplia de aluminosilicatos cristalinos microporosos, la mayoría de ellos sintéticos. Dependiendo de la estructura de la zeolita, varía la geometría de los microporos cuyas dimensiones están en el rango de los tamaños moleculares. Es en estos espacios interiores donde tiene lugar la reacción fotoquímica. El número de zeolitas actualmente descritas es superior a 300, pero este continúa creciendo debido a que la síntesis de nuevos materiales mesoporosos es un área de investigación muy activa. Por ello es posible escoger de entre una serie muy diversa de geometrías (uni-, bi- and tridireccionales con diferentes tamaños, dimensiones y conectividad) el material que mejor se ajuste para provocar el efecto deseado. Entre las muchas propiedades interesantes de las zeolitas como medio, está la de ser transparentes a las radiaciones de  $\lambda > 240$  nm. Ello permite obtener espectros de UV-vis del huésped alojado en su interior y la irradiación de estos sustratos sin interferencia alguna de la matriz de zeolita.

En la presentación se comentarán algunos resultados obtenidos por nuestro grupo recientemente.<sup>1</sup> A modo de ejemplo, se ha sintetizado por ship-in-a-bottle una serie de cationes tritilio en el interior de la zeolita Y (Figura), lo que ha permitido estudiar su fotofísica, caracterizar por destello láser sus estados excitados y su empleo como sensibilizadores heterogéneos.<sup>2</sup> Así la libertad conformacional de los anillos aromáticos hace que en disolución exista un rápido y efi-

<sup>1</sup> Scaiano, J. C.; García, H., Intrazeolite Photochemistry: Towards the Control of Molecular Photochemistry, *Acc. Chem. Res.* **en prensa**.

<sup>2</sup> Cano, M. L.; Corma, A.; Fornés, V.; García, H.; Miranda, M.; Baerlocher, C.; Lengauer, C., Triarylmethyl cations Encapsulated within Zeolite Supercages, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11006-11013.

ciente mecanismo de desactivación de los estados excitados por balanceo de estos anillos alrededor del orbital  $p_z$  desocupado del centro catiónico. Como consecuencia, no ha sido posible detectar en disolución estados excitados (bien singlete o triplete) de la mayoría de estos cationes. En la mayoría de los el decaimiento emisivo (fluorescencia) de estos estados excitados es tan poco eficiente a temperatura ambiente que se considera que no existe. En claro contraste, la inmovilización que supone la inclusión de estos carbocationes en la matriz rígida de la zeolita desactiva el mecanismo no emisivo y alarga enormemente las vidas medias de sus estados excitados. Ello permite su detección y caracterización.





# FTALOCIANINAS: SUBUNIDADES PARA LA PREPARACIÓN DE MATERIALES MOLECULARES

**Gema de la Torre,  
Purificación Vázquez  
y Tomás Torres**

*Departamento de Química Orgánica (C-I),  
Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma de Madrid,  
28049-Madrid, Spain*

## Resumen

El diseño, la síntesis y la caracterización física y estructural de materiales moleculares y polímeros basados en derivados de ftalocianina (Pc) con propiedades conductoras y ópticas, así como el estudio de sus aplicaciones tecnológicas, son los objetivos principales de nuestro grupo de investigación en la Universidad Autónoma de Madrid.

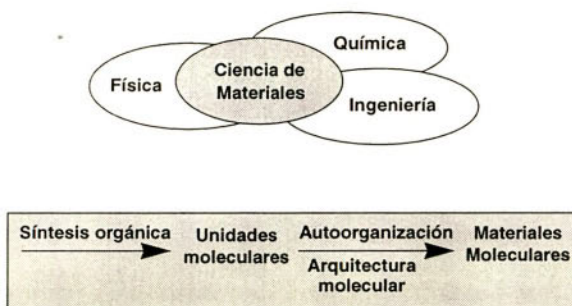
Las modificaciones estructurales de las ftalocianinas permiten la modulación de sus parámetros y propiedades físicas dentro de un amplio rango. Concretamente, se ha abordado la racionalización del efecto de la extensión de la conjugación en ftalocianinas y análogos sobre las propiedades conductoras y ópticas. Otra meta importante es extender la investigación de las propiedades ópticas no lineales (NLO) de tercer orden de las ftalocianinas a las de segundo orden, principalmente al diseño, síntesis y estudio de derivados octupolares de ftalocianina, con objeto de aumentar la variedad de simetrías moleculares y ofrecer parámetros adicionales para la optimización de la respuesta no lineal. Por otro lado, la organización en arquitecturas supramoleculares de los "bloques de construcción" basados en derivados de ftalocianina selectivamente funcionalizadas es otro de los objetivos fundamentales. Metaloftalocianinas anfífilas y asimétricas, subftalocianinas y hemiporfirinas han sido organizadas en forma de cristales líquidos moleculares o poliméricos, en películas finas (de Langmuir-Blodgett, spin-coated, evaporadas) y en películas SAM (self assembled monolayers). Actualmente se están preparando también derivados ftalocianínicos para su integración en sistemas sol-gel y para ser anclados a polioxometalatos inorgánicos, con el fin de preparar materiales con propiedades conductoras, ópticas o magnéticas, o que presenten simultáneamente más de una de las propiedades mencionadas.

## 1. Introducción

Los Materiales Moleculares<sup>1</sup> están constituidos por unidades de origen orgánico o metalorgánico que pueden ser sintetizadas individualmente y organizadas en una segunda etapa en algún

<sup>1</sup> (a) T.J. Marks, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 857. (b) J.S. Miller, *Adv. Mater.* **1990**, 2, 98. (c) *Ibid.* **1993**, 5, 587. (d) *Ibid.* **1993**, 5, 671. (e) A. Kraft, A. C. Grimsdale, A. B. Holmes, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, 37, 402.

tipo de fase condensada (cristal-líquido, película fina...). Estos materiales presentan propiedades eléctricas, ópticas y magnéticas no convencionales. Entre las características más notables de este tipo de materiales destacan la facilidad de procesamiento de las moléculas individuales, la modificación de las propiedades observadas por diseño molecular a través de síntesis orgánica convencional y la posibilidad de correlacionar las características estructurales de estos sistemas complejos con las propiedades que presentan.



Así por ejemplo, los materiales moleculares de tipo conductor poseen importantes ventajas sobre los materiales inorgánicos convencionales, tales como menor peso, versatilidad, capacidad de modulación, etc., y por ello han recibido una particular atención en los últimos años dirigida a sus aplicaciones tecnológicas<sup>2,3,4</sup>. Sin embargo, muchos miembros de la actual generación de sustancias con características conductoras, como por ejemplo poliacetilenos, politiofenos y polímeros relacionados, presentan severas limitaciones con respecto al control a nivel supramolecular de la estructura química<sup>2</sup>. Además, el dopado oxidativo en estos productos conduce usualmente a compuestos inestables que no pueden ser fácilmente procesados. Por estas razones la investigación en conductores orgánicos se ha concentrado recientemente en el desarrollo de sistemas que presenten propiedades conductoras<sup>2</sup> o semiconductoras intrínsecas<sup>3,4</sup> sin dopado externo. Por otra parte, y dado que los métodos disponibles para el procesamiento de estos materiales son limitados, existe un gran interés en disponer de compuestos semiconductores solubles en disolventes orgánicos que permitan la producción de películas finas (films o coatings). En definitiva, el desarrollo de materiales eléctricamente activos a nivel molecular es necesario para muchas aplicaciones tecnológicas, como dispositivos electrónicos, células fotovoltaicas, materiales para registro láser, sensores de gases, etc.

<sup>2</sup> (a) P. Bäuerle, *Adv. Mater.* **1993**, *5*, 879 y bibliografía allí citada. (b) M. S. Vollmer, F. Wüthner, F. Effenberger, P. Emele, D. U. Meyer, T. Stimpfig, H. Port, H. C. Wolf, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 260.

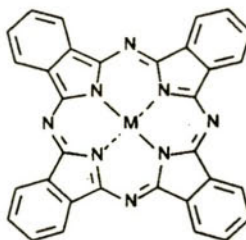
<sup>3</sup> H. Schultz, H. Lehmann, M. Rein, M. Hanack, *Structure and Bonding* **74**, Springer-Verlag, Heidelberg, **1991**, p.41.

<sup>4</sup> (a) J. Simon, J.-J. André, *Molecular Semiconductors*, Springer-Verlag, Berlín, **1985**. (b) J. Simon, J.-J. André, M. Maitrotin, *Molecular Electronics*, Ed. M. Borissov, World Scient. Pub., Singapore, **1987**. (c) P. Turek et al. *J. Amer. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5119.



Por otra parte, del creciente desarrollo de las tecnologías fotónicas ha surgido la necesidad de fabricar materiales ópticos no lineales (NLO) altamente efectivos cuyas propiedades son de gran importancia en campos aplicados<sup>5</sup>. Así, durante los últimos años, ha crecido extraordinariamente el interés en materiales orgánicos, moleculares y polímeros para aplicaciones NLO<sup>6,7</sup>, debido a los grandes coeficientes ópticos no lineales que presentan. Los materiales orgánicos ofrecen importantes ventajas sobre los inorgánicos en este área, incluyendo tiempos de respuesta inferiores a los picosegundos, bajas pérdidas, pequeñas constantes dieléctricas y el potencial de ser procesados en guías de onda<sup>8</sup>. Algunas de las aplicaciones de los materiales orgánicos son el almacenamiento óptico de datos con alta densidad, holografía, conjugación de fase, convertidores de frecuencia y generadores de segundo y tercer armónico. Actualmente, dispositivos basados en polímeros electroópticamente activos están comenzando a entrar en el mercado americano<sup>5</sup>. Mención aparte merecen los limitadores ópticos que están recibiendo una gran atención por sus diversas aplicaciones<sup>7</sup>.

Las *ftalocianinas* (Pcs) (**1**)<sup>9</sup> se han investigado con detalle durante muchos años, especialmente con respecto a sus propiedades como colorantes en tintes y pinturas. Sin embargo, en los últimos 20 años la química de las ftalocianinas ha sufrido un resurgimiento, basado en que estos compuestos y muchos de sus derivados presentan propiedades físicas no convencionales de gran interés para la aplicación en ciencia de materiales. Por ello el interés en las ftalocianinas se ha extendido rápidamente de la investigación básica a campos aplicados, tales como células fotovoltaicas, electrocromismo, almacenamiento óptico de datos, colorantes para láseres, cristales líquidos, sensores químicos y fotosensibilizadores para terapia fotodinámica<sup>9</sup>.



1

Las ftalocianinas son actualmente derivados de gran interés científico y tecnológico, ya que pueden ser aplicados en la fabricación de dispositivos electrónicos u optoelectrónicos como consecuencia de las propiedades semiconductoras<sup>10</sup> y ópticas no lineales<sup>7</sup> que poseen. La relevancia de las ftalocianinas radica en su variedad, la flexibilidad de su arquitectura y en su excepcional es-

<sup>5</sup> R. Dagani, *C & EN* **1996**, March 4, 22.

<sup>6</sup> T. Verbiest, S. Houbrechts, M. Kauranen, K. Clays, A. Persoons, *J. Mater. Chem.* **1997**, 7, 2175.

<sup>7</sup> (a) *Nonlinear Optics of Organic Molecules and Polymers*, (Eds. H. S. Nalwa, S. Miyata), CRC Press, Boca Ratón, FL **1997**. (b) G. de la Torre, P. Vázquez, F. Agulló-López, T. Torres, *J. Mater. Chem.* **1998**, 8, 1641-1683.

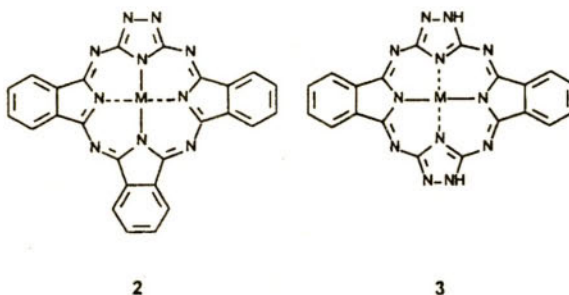
<sup>8</sup> S. R. Marder, J. Perry, *Adv. Mater.* **1993**, 5, 804 y bibliografía allí citada.

<sup>9</sup> (a) *Phthalocyanines. Properties and Applications* Vols. 1-4 (Eds. C. C. Leznoff, A. B. Lever), VCH Publishers, Inc., Cambridge, **1989**, **1993** and **1996**. (b) M. Hanack and M. Lang, *Chemtracts-Organic Chemistry*, **1995**, 8, 131.

<sup>10</sup> "Intrinsic Molecular Semiconductors: Electronics and Iono-electronics Finalities" J. Simon and T. Toupance in *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Vol. 10 (Eds. D.N. Reinhoudt), Pergamon, Exeter, **1996**.

tabilidad. Estas poseen un sistema electrónico aromático bidimensional de 18 electrones  $\pi$ , sobre el cual pueden llevarse a cabo múltiples modificaciones, tanto en el propio macrociclo, introduciendo por ejemplo más de 70 átomos metálicos o no metálicos diferentes (metaloftalocianinas), o introduciendo una gran variedad de grupos funcionales en la periferia <sup>11</sup>.

Además, la sustitución formal de una o más unidades isoindólicas por otro heterociclo da lugar a los análogos de ftalocianina. Las propiedades físico-químicas de las ftalocianinas pueden ser alteradas significativamente por modificación de sus subunidades moleculares. Así por ejemplo, la versatilidad en la preparación de ciertos análogos como las triazoloftalocianinas (**2**)<sup>12</sup> y las triazoloheimpofirazinas (**3**)<sup>13</sup>, estrechamente relacionadas con las ftalocianinas, proporciona la oportunidad de variar la estructura electrónica a través de modificaciones en el ligando y cambios de metal. Las ftalocianinas pueden ser también polimerizadas de manera mono- y bidimensional. Todos estos cambios facilitan la modulación de los parámetros electrofísicos dentro de un amplio rango, lo que permite consecuentemente la variación a medida del comportamiento eléctrico y óptico de estos compuestos.



Por otro lado, las ftalocianinas pueden presentar distintos tipos de fases condensadas, tales como monocristales, cristales líquidos, películas de Langmuir-Blodgett, entre otros. Este hecho re-

<sup>11</sup> M. Hanack, H. Heckmann and R. Polley in *Methods of Organic Chemistry (Houben-Weyl)*, Ed. E. Schaumann, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1998**, vol. E9d, p. 717.

<sup>12</sup> (a) F. Fernández-Lázaro, A. Sastre, T. Torres, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 1525. (b) B. Cabezón, S. Rodríguez-Morgade, T. Torres, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 1872. (c) B. Cabezón, F. Fernández-Lázaro, M.V. Martínez-Díaz, S. Rodríguez-Morgade, A. Sastre, T. Torres, *Synth. Met.* **1995**, *71*, 2289. (d) F. Armand, M.V. Martínez-Díaz, B. Cabezón, P.A. Albouy, A. Ruaudel-Teixier, T. Torres, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1673. (e) T. Torres, F. Fernández-Lázaro, *Patente Española* N° P9202185, **1992**. (f) T. Torres, B. Cabezón, S. Rodríguez-Morgade, *Patente Española* N° P9401179, **1994**. (g) F. Armand, B. Cabezón, M. V. Martínez-Díaz, A. Ruaudel-Teixier, T. Torres, *J. Mater. Chem.* **1997**, *7*, 1741. (h) F. Armand, O. Araspín, A. Barraud, B. Cabezón, T. Torres, *Synth. Met.* **1997**, *84*, 879. (i) M. Nicolau, B. Cabezón, T. Torres, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *190-192*, 231. (j) Beatriz Cabezón, *Tesis Doctoral*, Universidad Autónoma de Madrid, **1997**.

<sup>13</sup> (a) Fernández-Lázaro, F.; de Mendoza, J.; Mó, O.; Rodríguez-Morgade, S.; Torres, T.; Yañez, M.; Elguero, J. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II* **1989**, 797. (b) F. Fernández-Lázaro, S. Rodríguez-Morgade, T. Torres, *Synth. Met.* **1994**, *62*, 281. (c) F. Fernández-Lázaro, W. Schäfer, T. Torres, *Liebigs Ann.* **1995**, 495. (d) S. Rodríguez-Morgade, T. Torres, *Inorg. Chim. Acta* **1995**, *230*, 153. (e) G. de la Torre, T. Torres, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 6446. (f) F. Fernández-Lázaro, T. Torres, B. Hauschel, M. Hanack, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 563.



sulta extremadamente importante ya que permite la organización de las ftalocianinas en arquitecturas supramoleculares que presentan propiedades a nivel macroscópico y mejora el procesamiento de estas moléculas con vistas a su incorporación en dispositivos moleculares.

Si bien el trabajo realizado en el área de las propiedades conductoras de las ftalocianinas ha sido amplio<sup>3,9</sup>, mucho menos extenso ha sido el llevado a cabo en el campo de sus propiedades ópticas no lineales (NLO). La deslocalización electrónica entre el metal central y los ligandos ftalocianínicos contribuye a la obtención de grandes coeficientes NLO<sup>7</sup>. Además, la diversidad de átomos metálicos que pueden ser introducidos en la cavidad central, algunos con varios estados de oxidación, permite la modulación de las interacciones de transferencia de carga. El principal problema para el estudio de estos materiales reside en las dificultades sintéticas que se presentan a la hora de preparar ftalocianinas solubles en disolventes orgánicos, especialmente cuando éstas se intentan diseñar para presentar una propiedad NLO determinada. Así por ejemplo, la preparación de ftalocianinas carentes de centro de simetría con sustituyentes dadores y aceptores sobre la misma molécula capaces de generar el segundo armónico (SHG) es un proceso difícil, ya que no existen métodos generales regioselectivos para la síntesis de ftalocianinas asimétricas<sup>9,11</sup>.

Mención aparte merecen las aplicaciones de las ftalocianinas como materiales activos en diferentes tipos de sensores. Estos compuestos interaccionan con gases tóxicos, induciendo un cambio en las propiedades conductoras y ópticas de las ftalocianinas que puede ser detectado convenientemente<sup>14</sup>. Así, las propiedades eléctricas de las metaloftalocianinas varían tras ser expuestas a gases tales como dióxido de nitrógeno o amoníaco. Este fenómeno ha conducido al desarrollo de detectores de gases que utilizan ftalocianinas como componente químico sensitivo. Los inconvenientes que dificultan la aplicación práctica de sensores de gases conductimétricos basados en estos materiales son la falta de selectividad, los largos periodos de respuesta y, particularmente, un pobre comportamiento a temperatura ambiente. Sin embargo, se han descrito ftalocianinas anfífilas depositadas por el método de Langmuir-Blodgett que presentan excelente sensibilidad y selectividad frente a vapores, por ejemplo, de dióxido de nitrógeno<sup>15c,e</sup>.

Por otra parte los denominados sensores ópticos basados en moléculas orgánicas están siendo actualmente objeto de especial atención. Los sensores ópticos son unos de los más adecuados para su utilización como dispositivos en medios donde se necesita un buen aislamiento eléctrico y un tamaño reducido. Su uso se basa en las variaciones de las propiedades de absorción o de emisión de luz de ciertos reactivos químicamente sensibles cuando están en contacto con el compuesto que se analiza. Usualmente, el reactivo deberá tener un elevado coeficiente de absorción y emisión de fluorescencia con un razonable rendimiento cuántico<sup>15f</sup>. Dentro de este campo las ftalocianinas, y sus homólogos inferiores las subftalocianinas, son compuestos muy apropiados ya que

<sup>14</sup> (a) J. D. Wright, *Prog. Surface Sc.* **1989**, *31*, 1. (b) A. W. Snow and W. R. Barger, in *Phthalocyanines. Properties and Applications*, Vol. 1 (Eds. C. C. Leznoff, A. B. P. Lever), VCH Publishers, Inc., Cambridge, 1989, p 341. (c) S. Mukhopadhyay, C. A. Hogart, *Adv. Mater.* **1994**, *6*, 162. (d) J. Souto, R. Aroca, J. A. de Saja, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 8998. (e) J. Souto, M. L. Rodríguez, J. A. de Saja, R. Aroca, *Int. Electronics* **1994**, *76*, 763. (f) T. R. E. Simpson, D. A. Russell, M. J. Cook, A. B. Horn and S. C. Thorpe, *Sensors & Actuators B* **1995**, *29*, 353. (g) B. Schöllhorn, J. P. Germain, A. Pauly, C. Maleysson, J. P. Blanc, *Thin Solid Films* **1998**, *326*, 245.

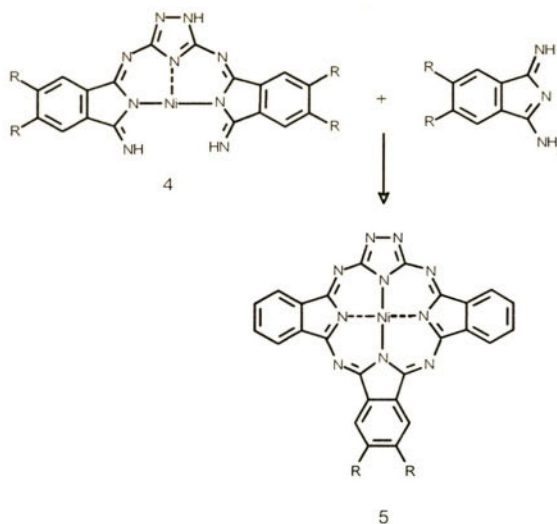


poseen una intensa absorción en el visible (banda Q) y, con los metales adecuados en el interior de la cavidad, buena fluorescencia de emisión.

En todas las áreas mencionadas aún se requiere un considerable esfuerzo sintético especialmente dirigido a la preparación de ftalocianinas adecuadamente funcionalizadas para formar fases condensadas organizadas en arquitecturas supramoleculares, como pueden ser las ftalocianinas anfífilas para la preparación de películas finas de Langmuir-Blodgett o ftalocianinas sustituidas para su polimerización o anclaje a polímeros. La síntesis orgánica aparece aquí como especialidad llave entre el diseño molecular y el estudio de las propiedades de los materiales basados en ftalocianinas, permitiendo la realización de procesos iterativos de optimización de la propiedad física gracias a la versatilidad de los métodos sintéticos.

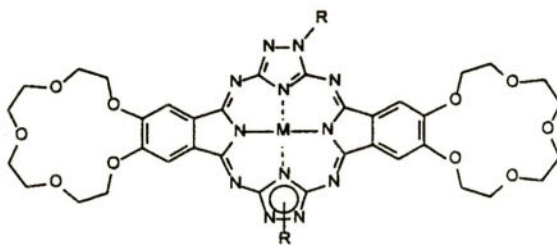
## 2. Resultados

El objetivo prioritario de nuestra investigación es el diseño, la síntesis, la caracterización física y estructural, la ingeniería, y el estudio de las propiedades y aplicaciones tecnológicas de ftalocianinas y análogos.



Así, se han llevado a cabo alteraciones estructurales formales sobre el anillo de ftalocianina encaminadas a mejorar las propiedades eléctricas y ópticas de estos compuestos. Una de ellas ha sido la incorporación en la estructura de una subunidad de 1,2,4-triazol para dar lugar a las denominadas *triazoloftalocianinas*<sup>12</sup> (2), que son sistemas isoelectrónicos con las ftalocianinas intrínsecamente asimétricos. La síntesis de estos derivados puede llevarse a cabo por condensación de

3,5-diamino-1,2,4-triazol y una 1,3-diiminoisoindolina convenientemente sustituida en las proporciones adecuadas, en presencia de una sal metálica actuando como plantilla<sup>12a,i</sup>. Estos compuestos también pueden ser preparados empleando una ruta por pasos a través de un intermedio abierto de tres unidades de tipo **4**, lo que permite la introducción de isoindoles diferentemente sustituidos en la triazoloftalocianina final **5**<sup>12b</sup>. Así, se ha procedido a la funcionalización periférica de estos derivados con el fin de obtener compuestos solubles en disolventes orgánicos y facilitar su procesabilidad. Dado el carácter polar del anillo de triazol, basta con sustituir adecuadamente el resto de los anillos de isoindol para acceder a sistemas anfífilicos, aunque también se ha incrementado el carácter polar del anillo de triazol por alquilación de esta subunidad generando una carga positiva real<sup>12j</sup>. Las triazoloftalocianinas convenientemente sustituidas obtenidas han sido organizadas en películas finas empleando la técnica de Langmuir-Blodgett<sup>12c,d,g</sup>. Las películas LB de derivados de tipo **5** han sido ensayadas como detectores conductimétricos de gases<sup>12h</sup>, habiéndose encontrado buenas respuestas de sensibilidad y selectividad en ciertos casos, por ejemplo frente al dióxido de nitrógeno.

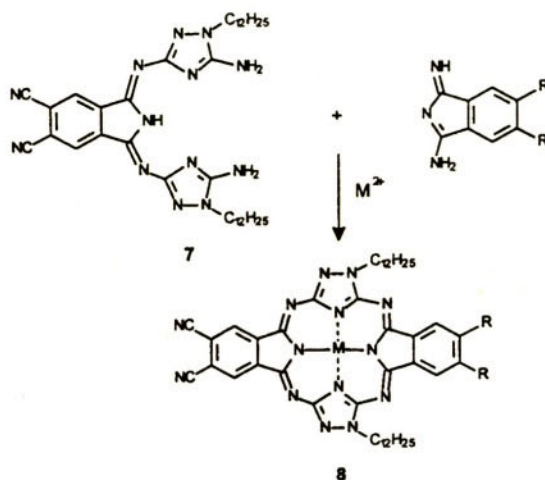
**6**

Se han preparado otros análogos de ftalocianina en los cuales dos unidades de isoindol han sido formalmente reemplazadas por dos anillos de 1,2,4-triazol (**3**)<sup>13</sup>. Este derivado, denominado *triazolohemiporfirazina*, es un sistema no aromático de 20 electrones  $\pi$  en el cual la conjugación no se extiende por todo el macrociclo sino que es fundamentalmente local. Su síntesis se lleva a cabo por condensación cruzada de 1,3-diiminoisoindolina y 3,5-diamino-1,2,4-triazol. Debido a la baja solubilidad de la triazolohemiporfirazina y de sus complejos metálicos, se han introducido sustituyentes lipófilos en los anillos isoindólicos, en los triazólicos, o en ambos (**6**). Se ha puesto de manifiesto que, mientras que la sustitución N-triazólica es determinante para la obtención de compuestos solubles, la sustitución en los isoindoles resulta ser insuficiente para asegurar una buena solubilidad. El inconveniente de emplear triazoles N-sustituidos es que se obtienen mezclas de regioisómeros difíciles de separar.

Las triazolohemiporfirazinas dopadas oxidativamente presentan valores de conductividad que las sitúan dentro del rango semiconductor<sup>13b</sup>. Hemiporfirazinas como las representadas en

6 poseen además propiedades de agregación<sup>15</sup> y ópticas no lineales<sup>16</sup>. La obtención de derivados funcionalizados periféricamente, solubles en disolventes orgánicos, ha permitido la organización de las triazolohemiporfirazinas en películas de Langmuir-Blodgett<sup>17</sup> y en fases líquido-cristalinas<sup>18</sup>, forzándose en ambos casos el apilamiento de los metalomacrociclos. También se han preparado polímeros de hemiporfirazina de hierro utilizando ligandos puente<sup>19</sup>.

Siguiendo una estrategia sintética por pasos, se han preparado triazolohemiporfirazinas sustituidas en los anillos de triazol y con diferente sustitución isoindólica, aisladas como un único regioisómero (8)<sup>13e</sup>. Estos derivados han mostrado interesantes propiedades de organización en películas de Langmuir-Blodgett y ópticas no lineales<sup>20</sup>.



En el caso de las ftalocianinas, también se ha conseguido la formación de estructuras apiladas por sustitución del anillo aromático con cadenas altamente ramificadas (9)<sup>21</sup>. Estos derivados son altamente solubles en disolventes orgánicos y forman cristales líquidos discóticos con meso-

<sup>15</sup> F. Fernández-Lázaro, A. Sastre y T. Torres, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 419.

<sup>16</sup> (a) M.A. Díaz-García, I. Ledoux, F. Fernández-Lázaro, A. Sastre, T. Torres, F. Agulló-López y J. Zyss, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 4495. (b) M.A. Díaz-García, I. Ledoux, F. Fernández-Lázaro, A. Sastre, T. Torres, F. Agulló-López y J. Zyss, *MCLC S&T, Sect. B: Nonlinear. Opt.* **1995**, *10*, 101.

<sup>17</sup> (a) S. Pfeiffer, C. Mingotaud, C. Garrigou-Lagrange, P. Delhaes, A. Sastre y T. Torres, *Langmuir* **1995**, *11*, 2705. (b) F. Fernández-Lázaro, M.A. Díaz-García, A. Sastre, P. Delhaes, C. Mingotaud, F. Agulló-López y T. Torres, *Synth. Met.* **1998**, *93*, 213.

<sup>18</sup> (a) O. Fernández, G. de la Torre, F. Fernández-Lázaro, J. Barberá, T. Torres, *Chem. Mat.* **1997**, *9*, 3017.

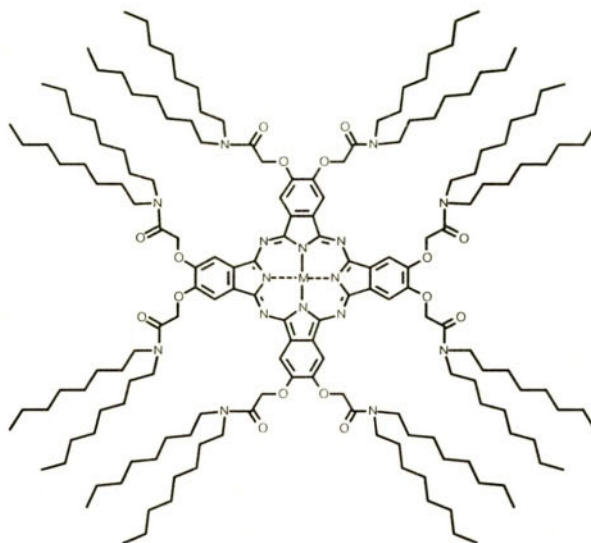
<sup>19</sup> O. Fernández-Rodríguez, F. Fernández-Lázaro, B. Cabezón, M. Hanack, T. Torres, *Synth. Met.* **1997**, *84*, 369.

<sup>20</sup> Gema de la Torre, *Tesis Doctoral*, Universidad Autónoma de Madrid, **1998**.

<sup>21</sup> (a) J. A. Duro, T. Torres, *Chem. Ber.* **1993**, 269. (b) J. A. Duro, G. de la Torre, T. Torres, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 8709. (c) J. A. Duro, G. de la Torre, J. Barberá, J. L. Serrano, T. Torres, *Chem. Mat.* **1996**, *8*, 1061.



fases columnares hexagonales<sup>22c</sup>. También presentan organización columnar en disolución en presencia de sales de metales alcalinos y alcalinotérreos<sup>22a,b</sup> y han podido ser procesados en forma de películas finas<sup>22</sup>, empleando la ya mencionada técnica de Langmuir-Blodgett. Estas ftalocianinas octasustituidas presentan propiedades ópticas no lineales de tercer orden a nivel microscópico<sup>23</sup> y macroscópico<sup>23</sup>.



9

Una meta importante de nuestro trabajo es extender la investigación de las propiedades ópticas no lineales de las ftalocianinas de tercer a segundo orden. Recientemente, se ha abordado la síntesis de ftalocianinas de tipo "push-pull" asimétricamente sustituidas por grupos dadores y aceptores en la misma molécula<sup>24</sup>. Este patrón de sustitución promueve una deslocalización de carga efectiva que conduce a sistemas altamente polarizables, especialmente diseñados para la obtención de altas respuestas ópticas no lineales de segundo orden<sup>25</sup>. Estas ftalocianinas se obtienen empleando diferentes métodos sintéticos, por condensación estadística de dos ftalonitrilos o 1,3-diiminoisindolinas<sup>25c,d</sup> diferentemente sustituidos o por reacción de expansión de anillo de una

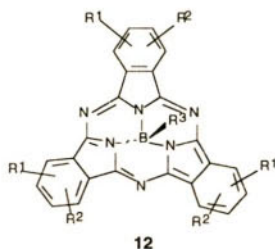
<sup>22</sup> (a) M.A. Díaz-García, J.M. Cabrera, F. Agulló-López, J.A. Duro, G. de la Torre, T. Torres, F. Fernández-Lázaro, P. Delhaes y C. Mingotaud, *Appl. Phys. Lett.* **1996**, *69*, 293. (b) S. Fouriaux, F. Armand, O. Araspin, A. Ruaudl-Teixier, E. M. Maya, P. Vázquez, T. Torres, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 16984. (c) M.A. Díaz-García, F. Fernández-Lázaro, G. de la Torre, E.M. Maya, P. Vázquez, F. Agulló-López y T. Torres, *Synth. Met.* **1997**, *84*, 923.

<sup>23</sup> M. A. Díaz, I. Ledoux, J. A. Duro, T. Torres, F. Agulló, J. Zyss, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 8761.

<sup>24</sup> (a) A. Sastre, T. Torres, M. Hanack, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 8501. (b) A. Sastre, B. del Rey, T. Torres, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 8591-8597. (c) G. de la Torre, T. Torres, *J. Phorphyrins Phthalocyanines* **1997**, *1*, 221. (d) G. de la Torre, J. García-Ruiz, T. Torres, *Eur. J. Org. Chem.*, **1999**, 2323.

<sup>25</sup> G. de la Torre, T. Torres, F. Agulló-López, *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 265.

subftalocianina con una 1,3-diiminoisindolina<sup>25a,b</sup>. Concretamente, se han preparado los derivados asimétricamente sustituidos de tipo **10**<sup>25c,d</sup> y **11**<sup>26</sup> que presentan un alto grado de conjugación en el plano y, por tanto, un mayor número de electrones polarizables. Se ha estudiado el efecto de la extensión de la conjugación en el plano y la influencia del tipo de metal central en las propiedades NLO<sup>27</sup>. Los derivados de tipo **10** y **11** poseen elevados coeficientes ópticos no lineales de segundo orden, siendo hasta ahora los más altos descritos en la bibliografía para este tipo de compuestos<sup>27,28b</sup>.



La preparación de subftalocianinas (**12**), con un marcado carácter octupolar, ha permitido aumentar la variedad de simetrías moleculares y ofrecer parámetros adicionales para la optimización de la respuesta no lineal. Las subftalocianinas son macrociclos aromáticos compuestos por tres unidades de isoindol que contienen un átomo de boro en su interior sustituido axialmente por un átomo de cloro. Estos compuestos se obtienen por reacción de los ftalonitrilos adecuadamente sustituidos en presencia de tricloruro de boro (III). Nosotros hemos preparado una serie de subftalocianinas sustituidas con grupos dadores o aceptores de electrones altamente solubles en disolventes orgánicos. El interés de nuestro grupo en la preparación de subftalocianinas con sustitución isoindólica<sup>28</sup> radica tanto en la posibilidad de emplearlas como precursores para la síntesis de ftalocianinas asimétricas<sup>25a,b</sup>, como en sus fascinantes propiedades ópticas no lineales de segundo y tercer orden<sup>29,30</sup>. Estos compuestos, carentes de centro de simetría, exhiben pola-

<sup>26</sup> Eva Maya, *Tesis Doctoral*, Universidad Autónoma de Madrid, 1999.

<sup>27</sup> (a) A. Sastre, M. A. Díaz-García, B. del Rey, C. Dhenaut, J. Zyss, I. Ledoux, F. Agulló-López, T. Torres, *J. Phys. Chem.*, **1997**, *101*, 9773. (b) G. Rojo, G. de la Torre, J. García-Ruiz, I. Ledoux, T. Torres, J. Zyss, F. Agulló-López, *Chem. Phys.*, **1999**, *245*, 27.

<sup>28</sup> (a) M. Geyer, F. Plenzig, J. Rauschnabel, M. Hanack, B. del Rey, A. Sastre, T. Torres, *Synthesis* **1996**, 1139. (b) B. del Rey, T. Torres, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 5351. (c) T. Torres, A. Sastre, B. del Rey, *Patente Española* N° P9500117, **1995**. (d) C. Claessens, T. Torres, *Eur. J. Org. Chem.*, **2000**, 1603.

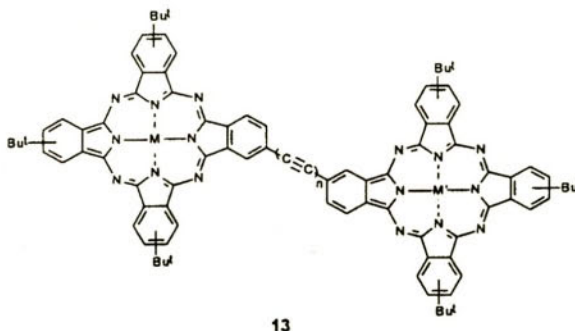
<sup>29</sup> (a) M. A. Díaz, F. Agulló-López, A. Sastre, T. Torres, W. E. Torruellas, G. I. Stegeman, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 14988. (b) A. Sastre, T. Torres, M. A. Díaz-García, F. Agulló-López, C. Dhenaut, S. Brasselet, I. Ledoux, J. Zyss, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2746. (c) G. Rojo, A. Hierro, M. A. Díaz-García, F. Agulló-López, B. del Rey, A. Sastre, T. Torres, *Appl. Phys. Lett.* **1997**, *70*, 1802. (d) B. del Rey, U. Keller, T. Torres, G. Rojo, F. Agulló-López, S. Nonell, C. Martí, S. Brasselet, I. Ledoux, J. Zyss, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 12808.

<sup>30</sup> B. del Rey, M. V. Martínez-Díaz, T. Torres, B. Agricole, C. Mingotaud, N. Cuvillier, G. Rojo, F. Agulló-López, *J. Mat. Chem.*, **1999**, *9*, 1521.

rizabilidades de segundo orden (SHG) comparables a las mayores descritas en la bibliografía para cromóforos orgánicos. Se ha observado una gran influencia de las características electrónicas de los sustituyentes en las respuestas ópticas no lineales<sup>30d</sup>.

Asimismo, se han sintetizado subftalocianinas con diferente sustitución axial, que se preparan por reacción de sustitución del átomo de cloro o bromo de la subftalocianina correspondiente por nucleófilos adecuados<sup>29a,31</sup>. Alguno de los derivados sustituidos axial- y/o periféricamente han sido organizados en películas finas por la técnica spin-coating<sup>30c</sup> o de Langmuir-Blodgett<sup>31</sup>.

Otro de los objetivos de nuestro grupo de trabajo es la racionalización del efecto de la extensión de la conjugación en ftalocianinas y análogos. Así, se han preparado derivados ftalocianínicos de naturaleza dímera o trímera. Una de las estrategias para la formación de dímeros es la unión de dos metalomacrociclos a través de enlaces acetilénicos sencillos o enlaces diínicos, como la representada en **13**<sup>31</sup>. Estos compuestos se obtienen por reacción de acoplamiento de una alquinoftalocianina con una haloftalocianina o por homoacoplamiento de los correspondientes alquinos, respectivamente. Estas rutas permiten acceder a derivados binucleares con diferente sustitución y con diferentes metales en cada uno de los metalomacrociclos que forman la molécula. Las características "push-pull" de este tipo de sistemas les convierte en derivados con interesantes propiedades ópticas no lineales de segundo orden, que están siendo actualmente objeto de estudio<sup>27</sup>. Además, la gran conjugación que presentan estos compuestos les confiere interesantes propiedades ópticas no lineales de tercer orden<sup>27</sup>. Por otro lado, los estudios electroquímicos realizados sobre estos compuestos indican la existencia de una comunicación electrónica entre los dos anillos de ftalocianina.



Con el ánimo de incrementar la dimensionalidad y la deslocalización electrónica de las moléculas para el estudio de sus propiedades NLO de tercer orden, se han preparado derivados binucleares fusionados ftalocianina-triazolohemiporfirazina (**14**)<sup>32</sup> o ftalocianina-ftalocianina (**15**)<sup>33</sup>. Los derivados heterobinucleares de tipo **14** se han preparado por reacción de condensa-

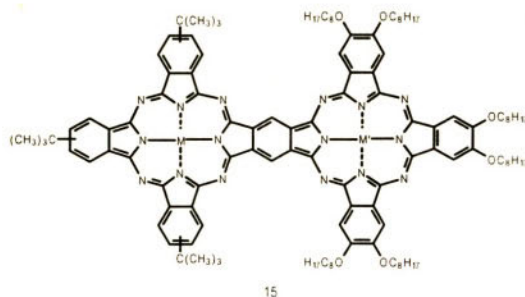
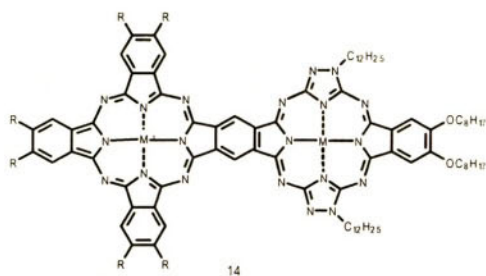
<sup>31</sup> (a) E. M. Maya, P. Vázquez, T. Torres, *Chem. Commun.* **1997**, 1175. (b) E. M. Maya, P. Vázquez, T. Torres, *Chem. Eur. J.*, **1999**, *5*, 2004.

<sup>32</sup> G. de la Torre, M. V. Martínez-Díaz, P. Ashton, T. Torres, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 8888.

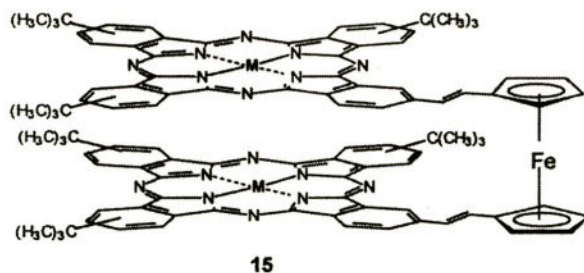
<sup>33</sup> G. de la Torre, M. V. Martínez-Díaz, T. Torres, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **1999**, *3*, 560.



ción estadística de una dicianotriazolohemiporfirazina **8** con un ftalonitrilo adecuadamente sustituido, en presencia de una sal metálica cuyo catión actúa como plantilla. De esta manera es posible acceder a sistemas homo- y heterodimetálicos con potenciales propiedades de transferencia electrónica. De la misma manera, se han preparado los derivados **15**, por reacción de condensación estadística entre una ftalocianina portadora de dos grupos ciano y un ftalonitrilo convenientemente sustituido. Las propiedades NLO de estos compuestos están siendo estudiadas en la actualidad.



También se ha llevado a cabo la preparación de ftalocianinas unidas a subunidades electroactivas (ferrocenos, quinonas, bipyridinas) con potenciales propiedades de transferencia electrónica. Concretamente, se han preparado diadas y triadas (**15**) basadas en unidades de ftalocianina y ferroceno que se encuentran unidas entre sí a través de espaciadores conjugados<sup>34</sup>.



<sup>34</sup> A. González, P. Vázquez, T. Torres, *Tetrahedron. Lett.* **1999**, *40*, 3263.

### 3. Perspectivas de futuro

Las aplicaciones tecnológicas de los materiales moleculares con propiedades ópticas son muy amplias y han sido mencionadas anteriormente. El interés de los sistemas ftalocianínicos preparados no sólo se centra en este tipo de propiedades sino también en otras tales como sus propiedades conductoras, magnéticas, electroquímicas y médicas (por ejemplo, fotosensibilizadores en la terapia fotodinámica, PDT) que podrían ser la base para variadas aplicaciones multisectoriales.

En cuanto a objetivos puramente sintéticos, se pretende desarrollar **métodos regioselectivos** de preparación de ftalocianinas y subftalocianinas y se prestará especial atención al diseño y síntesis de moléculas octupolares. A este respecto se analizará el **papel del metal central** como inductor de la geometría molecular.

Con el fin de preparar materiales moleculares con propiedades especialmente diseñadas, continuaremos desarrollando los aspectos de la organización en arquitecturas supramoleculares de "bloques de construcción" basados en ftalocianinas y análogos selectivamente funcionalizados. De este modo, se efectuará la síntesis de derivados macrocíclicos asimétricos para su incorporación sobre sustratos sólidos por fuerzas físicas, empleando las ya mencionadas técnicas de Langmuir Blodgett y spin-coating, o por uniones químicas covalentes, como las **películas SAM** (self assembled monolayers) y los sistemas **sol-gel**. Dentro de este apartado se seleccionarán como dianas ftalocianinas asimétricamente sustituidas y sistemas hemiporfirazínicos anfífilicos (sistemas LB), así como derivados sustituidos periféricamente por grupos tioles (SAM). De esta manera, sería posible acceder a dispositivos que funcionen como **sensores ópticos**. La detección de una especie por este método se basa en las características propiedades de absorción y emisión de las ftalocianinas y análogos, las cuales son modificadas por exposición de éstas a las especies para cuyo reconocimiento han sido diseñadas. Se pretende así la evaluación de la capacidad de estos materiales para la detección de gases tóxicos como amoníaco y dióxido de nitrógeno en el medio ambiente.

En lo que respecta a las propiedades ópticas no lineales, los esfuerzos se centrarán en la preparación de ftalocianinas o análogos de indio, titanio, cobalto y plomo que puedan presentar propiedades como **limitadores ópticos**, con perspectivas de aplicación de estos materiales como protectores de sensores, incluyendo el ojo humano. También se estudiará el potencial de las subftalocianinas para este fin.

Estudios prospectivos de otras propiedades físicas de los materiales avanzados ya preparados, relacionadas con las propiedades ópticas, también serán llevados a cabo. Por ejemplo, su aplicación como **fotosensibilizadores** en la terapia fotodinámica (PDT), para lo cual se pretende emplear subftalocianinas solubles en agua, en células fotovoltaicas y en procesos de **fotconductividad** y **transferencia electrónica**, para lo que se emplearán, entre otros, los derivados binucleares heterodimetálicos anteriormente mencionados. Finalmente, el anclaje de derivados ftalocianínicos a polioxometalatos inorgánicos, con objeto de acceder a materiales multipropiedad (óptica-magnética, conductora-magnética), entra también dentro de nuestros proyectos de futuro.





# APORTACIONES DE LA ESPECTROMETRÍA DE MASAS AL ESTUDIO DE MATERIALES MOLECULARES

**Jesús Orduna**

*Departamento de Nuevos Materiales Orgánicos,  
Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón, CSIC  
Facultad de Ciencias, Universidad de Zaragoza. E-50009 Zaragoza*

## Abstract

En este artículo se revisan los métodos de espectrometría de masas utilizados en el análisis de los componentes de materiales moleculares y se describe en mayor detalle las aportaciones en el campo de los tetra-*thiafulvalenos* en lo que se refiere a determinación estructural, estudio de la estabilidad de cationes radicales y estudio de la formación de complejos metálicos de éteres corona fusionados a tetra-*thiafulvalenos*.

Keywords: Mass Spectrometry, Tetra-*thiafulvalene*.

## 1. Introducción histórica

La espectrometría de masas (EM) es la técnica que proporciona la relación masa/carga de partículas gaseosas analizadas en alto vacío. Los primeros espectros de masas fueron realizados a principios del siglo XX por J.J.Thompson<sup>1</sup> y en años sucesivos se detectaron de manera precisa los isótopos de casi todos los elementos conocidos en aquel momento. El propio J.J.Thompson reconoció la posibilidad de analizar sustancias orgánicas mediante espectrometría de masas y desde entonces esta técnica se viene empleando de manera rutinaria en la determinación de masas moleculares y de la composición elemental a partir de la medida de masas exacta.

---

<sup>1</sup> J.J.Thompson, "Rays of Positive Electricity and Their Application to Chemical Analysis". Longmans, Green, London (1913).

El estudio detallado de las reacciones de fragmentación de los iones gaseosos se inicia en los años 60 mediante técnicas de "espectrometría de masas tandem"<sup>2</sup> que permiten la selección de iones de una determinada relación masa/carga y estudiar los fragmentos formados a partir de ellos de manera espontánea (iones metaestables<sup>3</sup>) o como consecuencia de la colisión con un gas (Disociación Inducida por Colisión<sup>4</sup>). En particular, los trabajos de F.W.McLafferty establecen reglas de fragmentación que permiten obtener importante información estructural a partir del espectro de masas. Resulta sorprendente que en la actualidad son escasas las publicaciones en las que se utiliza el espectro de masas para obtener información estructural diferente de la masa molecular exacta a pesar del número de iones fragmento que aparece en cualquier espectro de masas y de la posibilidad de realizar espectros de masas tandem con cualquier espectrómetro de alta resolución.

Los métodos clásicos de ionización permiten la formación de iones gaseosos por interacción de las moléculas de muestra en fase gaseosa con electrones rápidos (EI) o con iones gaseosos (CI) y presentan por lo tanto el inconveniente de poder ser utilizados únicamente en el estudio de sustancias volátiles. Durante los últimos 20 años se han desarrollado nuevos métodos de ionización que permiten la formación de iones gaseosos a partir de sustancias sólidas o en solución. Estos nuevos métodos de ionización se pueden clasificar en dos grandes grupos: *ionización-nebulización* y *ionización-desorción* (DI)<sup>5</sup>. Las técnicas de nebulización suponen la formación de iones a partir de micro-gotas de disolución por evaporación térmica (Termospray) evaporación de iones dentro de un campo eléctrico intenso (Electrospray) o reacción química con un gas ionizado (APCI). Por otra parte, la ionización-desorción consiste en el bombardeo de la muestra, situada en una matriz líquida o cristalina, mediante átomos rápidos (FAB) iones (LSIMS) fotones (MALDI) o fragmentos de fisión (PD). Estos nuevos métodos de ionización permiten el estudio de sustancias polares y de alto peso molecular tales como sales orgánicas, inorgánicas y organometálicas, polímeros y biopolímeros que no podían ser ionizadas por los métodos clásicos.

## 2. La espectrometría de masas y los materiales moleculares

La espectrometría de masas se utiliza principalmente en la caracterización de las moléculas que constituyen este tipo de materiales. A modo de ejemplo, se puede citar el estudio de

<sup>2</sup> K.L.Bush, G.L.Glish, S.A.McLuckei, "Mass Spectrometry/ Mass Spectrometry Techniques and Applications of Tandem Mass Spectrometry. VCH, New York (1988).

<sup>3</sup> R.G.Cooks, J.H.Beynon, R.M.Caprioli, G.T.Lester, "Metastable Ions" Elsevier, Amsterdam (1973).

<sup>4</sup> K.R.Jennings, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, **1**, 227 (1968). F.W.McLafferty, R.F.Bente III, R.Kornfeld, S.-C.Tsai, I.Howe, *J. Am Chem. Soc.*, **95** (1973) 2120.

<sup>5</sup> K.L.Bush, *J. Mass Spectrom.*, **30** (1995) 233.

porfirinas mediante EI<sup>6</sup> o MALDI<sup>7</sup>, ftalocianinas por FAB<sup>8</sup> y sus complejos metálicos mediante LSIMS<sup>9</sup>, FAB y MALDI<sup>10</sup> o la caracterización de clusters inorgánicos por MALDI<sup>11</sup> o LSIMS<sup>12</sup>.

En el campo de los fulerenos<sup>13</sup> la EM jugó un papel clave en la asignación de la estructura de C<sub>60</sub> y C<sub>70</sub> y posteriormente se ha utilizado en el estudio de sus reacciones en fase gas con acetona<sup>14</sup> o He<sup>15</sup>. La caracterización de fulerenos más complejos se realiza preferentemente por técnicas de ionización-desorción<sup>16</sup>.

En lo referente a la química supramolecular la EM se ha utilizado frecuentemente en el estudio de las interacciones entre éteres corona y cationes metálicos<sup>17</sup>. La determinación cuantitativa de las constantes de formación de los complejos metal-éter corona se ha determinado en disolución por FAB<sup>18</sup>, LSIMS<sup>19</sup> y Electrospray<sup>20</sup> y en fase gas mediante espectrometría de masas tandem<sup>21</sup>.

La determinación de la distribución de pesos moleculares en de polímeros sintéticos se puede realizar mediante técnicas de ionización desorción, principalmente FAB o LSIMS para polímeros polares de bajo peso molecular y MALDI para polímeros de alto peso molecular<sup>22</sup>.

Por último, en el campo de los conductores moleculares, se ha obtenido el espectro LSIMS del complejo TTF-TCNQ<sup>23</sup>, el TCNQ se ha estudiado con detalle<sup>24</sup> principalmente debido a su tendencia a atrapar radicales libres en fase gas<sup>25</sup> y se ha estudiado el esquema de fragmentación

<sup>6</sup> J.D.Laycock, J.A.Ferguson, R.A.Yost, J.Martin, E.Quirke, A.Rohrer, R.Ocampo, H.Callot, J. Mass Spectrom., 32 (1997) 978.

<sup>7</sup> M.J.Dale, K.F.Costello, A.C.Jones, P.R.R.Langridge-Smith, J. Mass Spectrom., 31 (1996) 590.

<sup>8</sup> M.-R.Lee, S.-T.Liou, R.-J.Cheng, J. Am. Soc. Mass Spectrom., 8 (1997) 62.

<sup>9</sup> J.B.Carlson, P.Vouros, J. Mass Spectrom., 31 (1996) 1403.

<sup>10</sup> Z.Shankai, Z.Feng, H.Weide, Y.Zhongping, W.Hanhui, Rapid Commun. Mass Spectrom., 9 (1995) 230.

<sup>11</sup> S.Martinovic, L.P.Tolic, D.Srzic, N.Kezele, D.Plavsic, L.Klasinc, Rapid Commun. Mass Spectrom., 10 (1996) 51.

<sup>12</sup> S.Uriel, K.Boubekeur, P.Batail, J.Orduna, E.Canadell, Inorg. Chem., 34 (1995) 5307. S.Uriel, K.Boubekeur, P.Batail, J.Orduna, Angew. Chem. Intl. Ed. Engl., 35 (1996) 1544.

<sup>13</sup> R.F.Curl, "Mass Spectrometric Studies of the Fullerenes" in "Buckminsterfullerenes", W.Edward Billups and Marco A. Ciufolini Editors, VCH, New York (1993).

<sup>14</sup> Z.Liu, G.Hao, X.Guo, S.Liu, Rapid Commun. Mass Spectrom., 9 (1995) 213.

<sup>15</sup> K.A.Caldwell, D.E.Giblin, C.S.Hsu, D.Cox, M.L.Gross, J. Am. Chem. Soc., 113 (1991) 8519.

<sup>16</sup> A.V.Cleempoel, R.Gijbels, M.Claeys, H.V.Heuvel, Rapid Commun. Mass Spectrom., 10 (1996) 1579.

<sup>17</sup> M.J.Vincenti, J. Mass Spectrom., 30 (1995) 925.

<sup>18</sup> G.Bonas, C.Bosso, M.R.Vignon, Rapid Commun. Mass Spectrom., 2 (1988) 88.

<sup>19</sup> D.Giraud, O.Laprévôte, B.C.Das, Org. Mass Spectrom., 29 (1994) 169.

<sup>20</sup> D.-S. Young, H.-Y.Hung, L.K.Liu, J. Mass Spectrom., 32, (1997) 4332. D.-S. Young, H.-Y.Hung, L.K.Liu, Rapid Commun. Mass Spectrom., 11 (1997) 769.

<sup>21</sup> S.Maleknia, J.S. Brodbelt, J. Am. Chem. Soc., 114 (1992) 4295.

<sup>22</sup> A.E.Ashcoft in "Ionization methods in Organic Mass Spectrometry" The Royal Society of Chemistry, Cambridge 1997. Pp 163-164.

<sup>23</sup> S.Kurono, T.Tani, T.Hirano, K.Tsujimoto, M.Ohashi, Org. Mass Spectrom., 27 (1992) 1365.

<sup>24</sup> H.Budzikiewicz, A.Poppe, Org. Mass Spectrom., 23 (1988) 338.



de derivados del DCNQI<sup>26</sup> y del TTF<sup>27</sup> A continuación describiré en detalle parte del trabajo realizado por nuestro grupo de investigación en la espectrometría de masas de derivados del TTF.

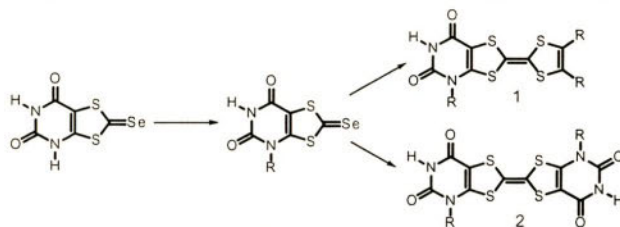
### 3. Caracterización de tetratíafulvalenos

La ionización por impacto electrónico, siendo el sistema más clásico y mejor conocido, resulta el método más adecuado para la ionización de la mayor parte de los tetratíafulvalenos conocidos. La conocida estabilidad de los cationes-radicales derivados de tetratíafulvaleno hace que los iones moleculares sean generalmente intensos, y el exceso de energía comunicado durante el proceso de ionización (70 eV mientras el potencial de ionización del tetratíafulvaleno es 6.7 eV) causa reacciones de fragmentación características de su estructura. Unicamente en el caso de derivados de alto peso molecular se hace necesario utilizar otros métodos de ionización (FAB, LSIMS etc.) que al ser menos energéticos proporcionan menos iones fragmento y por tanto menor información estructural.

En este apartado haré mención únicamente a problemas de caracterización que son de difícil solución utilizando otras técnicas y pueden ser resueltos de manera rápida e inequívoca mediante la espectrometría de masas.

#### 3.1. *Uracilos fusionados a Tetratíafulvalenos.*

Estos compuestos (**1** y **2**), que presentan interés en la preparación de conductores debido a la posibilidad de formar puentes de hidrógeno del tipo de los existentes en los ácidos nucleicos, fueron preparados por el grupo de O.Y.Neiland<sup>28</sup> de acuerdo al siguiente esquema de reacción.



**Esquema 1.** Síntesis de los compuestos **1** y **2**

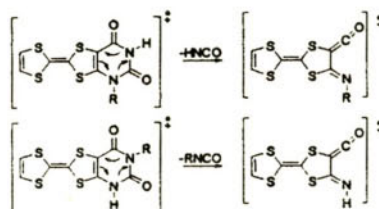
<sup>25</sup> C.N.McEwen, M.A.Rudat, J. Am. Chem. Soc., 101 (1979) 6470. C.N.McEwen, M.A.Rudat, J. Am. Chem. Soc., 103 (1981) 4343. C.N.McEwen, M.A.Rudat, J. Am. Chem. Soc., 103 (1981) 4355.

<sup>26</sup> N.Martín, C.Seoane, J.Garín, J.Orduna, Rapid Commun. Mass Spectrom., 9 (1995) 71.

<sup>27</sup> J.R.Andersen, H.Egsgaard, E.Larsen, K.Bechgaard, E.M.Engler, Org. Mass Spectrom., 13 (1978) 121. J.Garín, J.Orduna, S.Uriel, Rapid Commun. Mass Spectrom., 7 (1993) 587. R.Andreu, J.Garín, J.Orduna, M.Savirón, S.Uriel, Rapid Commun. Mass Spectrom., 7 (1993) 815. C.Rovira, J.Tarrés, M.Dias, J.Garín, J.Orduna, Rapid Commun. Mass Spectrom., 9 (1995) 276.

<sup>28</sup> O.Ya Neiland, V.Zh.Tilika, A.S.Edzhinya, Chem. Heterocycl. Comp., (1992) 945. O.Ya Neiland, V.Zh.Tilika, A.S.Edzhinya, Chem. Heterocycl. Comp., (1994) 1116.

A la vista del método de síntesis, la posición del grupo R resulta incierta, debido a que la alquilación de uracilos puede producirse tanto en el nitrógeno 1 como en el nitrógeno 3. La asignación hecha únicamente mediante estudios del espectro de absorción UV del anión de la selona de partida, no puede considerarse inequívoca y la baja solubilidad de los productos finales dificulta en gran medida el análisis por otras técnicas espectroscópicas. El estudio de la reacción de Retro Diels-Alder típica de espectro de masas de uracilos debe indicar de manera rápida y segura la posición del grupo alquilo (Esquema 2).



**Esquema 2.** Reacciones de fragmentación de uracilos sustituidos en las posiciones 1 (arriba) y 3 (abajo)

Efectivamente, el espectro de impacto electrónico de los derivados más sencillos muestra el pico debido a la pérdida de HNCO y confirma de esta manera la alquilación en la posición 1 del anillo de uracilo.

En aquellos casos en que la aparición de otros procesos de fragmentación con menor requerimiento energético, tales como reacciones de McLafferty u otras reacciones de Retro-Diels-Alder, impiden determinar la posición del grupo alquilo a partir del espectro de impacto electrónico, el espectro tandem de iones moleculares activados por colisión, al mostrar la fragmentación de iones con alto contenido energético, confirmó sin lugar a dudas la alquilación en la posición 1<sup>29</sup>.

### 3.2. Tetratiafulvalenos dihalogenados

A pesar de que la mayoría de los tetratiafulvalenos disustituidos se preparan mediante reacciones de acoplamiento que permiten conocer de manera inequívoca la posición de los sustituyentes, en el caso de los compuestos obtenidos por litiación directa del tetratiafulvaleno determinar cuál ha sido el isómero obtenido resulta especialmente complejo a menos que se disponga de monocristales que permitan determinar la estructura mediante difracción de rayos X. En el caso de los derivados dihalogenados, que son de gran interés debido a la existencia de interacciones azufre-halógeno y halógeno-halógeno, únicamente la estructura de 4,5-dibromotetratiafulvaleno<sup>30</sup> y

<sup>29</sup> J.Garín, J.Orduna, O.Neilands, V.Tilika, Rapid Commun. Mass Spectrom., 10 (1996) 16.

<sup>30</sup> J.Y.Becker, J.Bernstein, S.Bittner, L.Shahal, S.S.Shaik, J. Chem. Soc. Chem. Commun., (1991) 92.

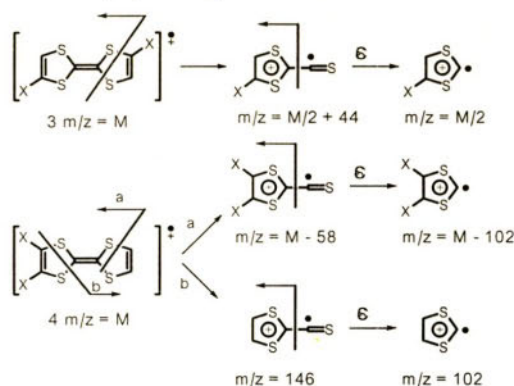
4,4'(5')-diyodotetratíafulvaleno<sup>31</sup> (obtenidos por reacción de dilutíio TTF con dibromotetracloroetano y yoduro de perfluorohexilo respectivamente) ha sido demostrada por este método.

En el trabajo de M.R.Bryce<sup>32</sup>, indicando que la reacción de dilutíiotetratíafulvaleno con halogenuros de tosilo conduce a 4,5-dihalotetratíafulvalenos, la determinación estructural se basa únicamente en los desplazamientos en el espectro <sup>1</sup>H-NMR y como hemos comprobado posteriormente la diferencia entre los dos isómeros es normalmente escasa.

Por último, se ha descrito<sup>33</sup> que la reacción de dilutíiotetratíafulvaleno con *N*-clorosuccinimida y Br<sub>2</sub> da lugar a los derivados 4,4'(5')-disustituídos, a pesar de que en este caso no se aporta ninguna prueba que soporte dicha estructura.

A la vista de la confusión existente sobre este tema, parece necesario encontrar un método que permita determinar de forma rápida y segura la estructura de los derivados dihalogenados y por otra parte, desarrollar métodos de síntesis para aquellos derivados que no pueden ser preparados por litiación.

Nuestra experiencia en espectrometría de masas de tetratíafulvalenos hace pensar que el estudio de los iones de fragmentación de TTFs obtenidos mediante un simple espectro de impacto electrónico a baja resolución puede ser suficiente para conocer de una manera rápida cuál ha sido el isómero obtenido (Esquema 3).



**Esquema 3.** Fragmentaciones características de TTFs 4,4'(5')-disustituídos (3) y sus isómeros 4,5-disustituídos (4)

Así, la presencia de iones a  $m/z$  146 y 102 indica inequívocamente la sustitución 4,5 mientras los iones a  $m/z$   $M/2$  y  $M/2 + 44$  indican la sustitución 4,4'(5').

La fiabilidad del método ha sido comprobada obteniendo el espectro de tetratíafulvalenos disustituídos de estructura conocida tales como dimetiltetratíafulvalenos, bis(carboximetil)tetratíafulvalenos, bis(metilíio)tetratíafulvalenos o bis(hidroximetil)tetratíafulvalenos.<sup>34</sup>

<sup>31</sup> C.S.Wang, A.Ellern, V.Khodorkovsky, J.Bernstein, J.Y.Becker, J. Chem. Soc. Chem. Commun., (1994) 938.

<sup>32</sup> M.R.Bryce, G.Cooke, Synthesis (1991) 263.

<sup>33</sup> J.Nakayama, N.Toyoda, M.Hoshino, Heterocycles, 24 (1986) 1145.

<sup>34</sup> P.Blanchard, G.Duguay, J.Garín, J.Orduna, A.Gorgues, M.Sallé, Rapid commun. Mass Spectrom., 8 (1994) 701.



Volviendo al estudio de los derivados dihalogenados mediante espectrometría de masas, llegamos a las siguientes conclusiones:

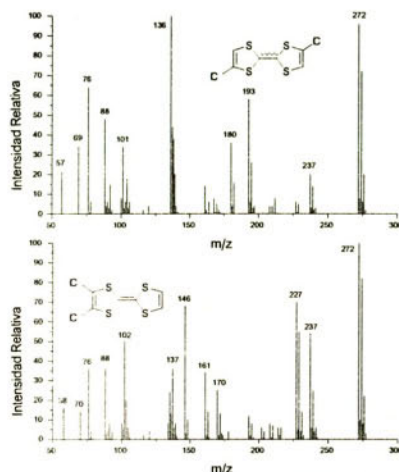


Figura 1. Espectro de masas (EI) de los isómeros 3 y 4 ( $X=Cl$ )

Las reacciones de cloración dan lugar en todos los casos al derivado 4,5-disustituido, contradiciendo los resultados publicados para la reacción con *N*-clorosuccinimida[33].

La reacción de bromación con dibromotetracloroetano, *N*-bromosuccinimida o bromuro de tosilo, proporciona 4,5-dibromotetrafulvaleno, mientras que la bromación con  $Br_2$  da lugar al isómero 4,4'(5')-disustituido, mostrando de esta forma que, además de la naturaleza del sustituyente, el electrófilo utilizado influye en el curso regioquímico de la reacción.

La reacción de yodación con yoduro de perfluorohexilo proporciona 4,4'(5')-diyodotetrafulvaleno.

A la vista de estos resultados, parece que el 4,5-diyodotetrafulvaleno y el 4,4'(5')-diclorotetrafulvaleno no pueden ser preparados por reacciones de litiación, y por lo tanto, hemos diseñado esquemas de síntesis que nos permitan prepararlos de manera inequívoca.

La comparación de los espectros de los compuestos obtenidos de esta manera con los obtenidos anteriormente por litiación confirma plenamente las asignaciones estructurales realizadas<sup>35</sup>.

#### 4. Estudio de la estabilidad de cationes radicales

Como es bien sabido, la posibilidad de utilización de un determinado tetrafulvaleno en la preparación de conductores orgánicos depende en gran medida de su capacidad para ser oxi-

<sup>35</sup> R.Andreu, M.J.Blesa, J.Garín, A.López, J.Orduna, M.Savirón., *Synth. Met.*, 86 (1997) 1897. R.Andreu, M.J.Blesa, J.Garín, A.López, J.Orduna, M.Savirón, *J. Org. Chem.*, 62 (1997) 5642.

dado de manera reversible a catión radical. Dado que la espectrometría de masas de impacto electrónico estudia las reacciones de descomposición de cationes radicales en fase gas, parece razonable suponer que puede aportar información sobre la posible aplicación de los nuevos dadores en la preparación de conductores. A continuación se describe el paralelismo encontrado entre el espectro de masas y el comportamiento electroquímico de alguno tetratíafulvalenos de conjugación extendida.

#### 4.1. *Bis(ditíafulvenil)benzenos*

El espectro de masas de estos compuestos (**5-7**) fue estudiado utilizando ionización electrónica y espectrometría de masas tandem<sup>36</sup>.

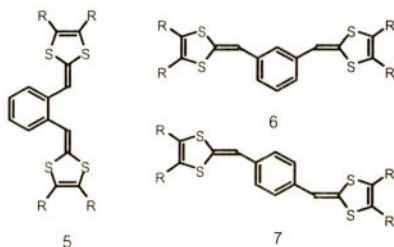


Figura 2. Estructura de los bis(ditíafulvenil)benzenos **5-7**

El principal interés de los tetratíafulvalenos de conjugación extendida radica en la facilidad con la que pueden dar lugar a especies dicatiónicas que participen en el proceso de conducción. Este aspecto queda reflejado en el espectro de los isómeros **6** y **7** que además de mostrar iones moleculares intensos, muestran especies doblemente cargadas especialmente abundantes a una relación masa/carga mitad de la masa molecular. Por el contrario, el ion molecular de los compuestos **5** es poco intenso y no da lugar a especies dicatiónicas. Un estudio más detallado por *espectrometría de masas tandem* de iones metaestables y activados por colisión indica que mientras los isómeros **6** y **7** muestran un esquema de fragmentación similar al del tetratíafulvaleno, las pérdidas de  $C_2S_2R_2$  observadas en los compuestos **5**, parecen indicar que el ion molecular ha sufrido algún tipo de isomerización previa a la fragmentación.

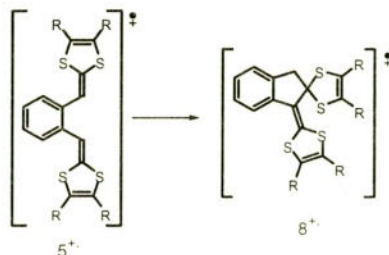
Estudios electroquímicos ya han mostrado la isomerización oxidativa de estos compuestos, a un producto espiránico<sup>37</sup> cuya estructura podría explicar satisfactoriamente el esquema de fragmentación encontrado en el espectro de masas.

Por lo tanto, parece razonable pensar que la misma isomerización que sufren los cationes radicales formados por oxidación electroquímica en disolución podría ocurrir en fase gas en las

<sup>36</sup> P. Frère, A. Gorgues, J. Garin, J. Orduna, *Org. Mass Spectrom.*, 29 (1994) 321.

<sup>37</sup> P. Frère, A. Gorgues, M. Jubault, A. Riou, Y. Gorriou, J. Roncali, *Tetrahedron Lett.*, 35 (1994) 1991.

condiciones de impacto electrónico (Esquema 4). La comparación de los espectros tandem de los compuestos **5** sustituidos con sus isómeros espiránicos **8** confirma esta hipótesis.

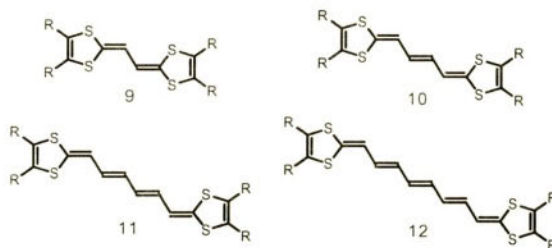


**Esquema 4.** Isomerización de los iones moleculares de los compuestos **5**

En definitiva, la poca estabilidad de los cationes radicales derivados de *orto*-bis(ditiafulvenil)bencenos y, en consecuencia, su poca utilidad para la preparación de conductores han sido puestas de manifiesto en sus espectros de masas de impacto electrónico.

#### 4.2. Vinílogos extendidos de tetratíafulvaleno

Continuando con el análisis de tetratíafulvalenos de conjugación extendida mediante espectrometría de masas, estudiamos a continuación los compuestos **9-12** en los que el doble enlace central del TTF ha sido sustituido por un número variable de dobles enlaces conjugados<sup>38</sup>.



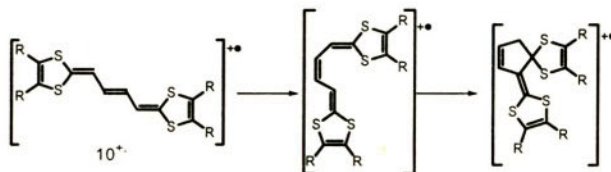
**Figura 3.** Estructura de los compuestos **9-12**

El comportamiento de estos productos en espectrometría de masas varía notablemente con la longitud del puente central. Así, las principales reacciones de fragmentación de los tetratíafulvalenos sencillos, que causan la pérdida de  $C_2SR_2$  y  $C_3S_2R_2$ , son comunes a los primeros miembros de la serie (compuestos **9**).

<sup>38</sup> J.Orduna, J.Garín, P.Frère, T.-T.Nguyen, A.Gorgues, L.Sánchez, N.Martín, C.Seoane, Rapid Commun. Mass Spectrom., 9 (1995) 856.



Por el contrario, aquellos compuestos en los que los dos anillos ditiólicos están separados por tres dobles enlaces (**10**), presentan pérdidas de  $C_2S_2R_2$ , lo que hace suponer que se puede producir una isomerización análoga a la anteriormente descrita para los *orto*-bis(ditiafulvenil)bencenos.



**Esquema 5.** Isomerización de los iones moleculares de los compuestos **10**.

Esta isomerización implicaría la isomerización *trans-cis* del doble enlace central, lo que es un fenómeno conocido en los cationes radicales de tetratíafulvalenos<sup>39</sup>, seguida por una reacción de ciclación. Este resultado parece indicar que los cationes radicales de estos productos no son lo bastante estables como para ser utilizados en la preparación de conductores.

El estudio por voltametría cíclica de estos compuestos muestra dos ondas de oxidación reversibles que indicarían un comportamiento análogo a otros tetratíafulvalenos. Sin embargo, al intentar preparar complejos de transferencia de carga con tetracianoquinodimetano (TCNQ), al oscurecimiento inicial de la disolución, que parece indicar la formación de dichos complejos, sigue un aclaramiento del color de la misma, lo que impide el aislamiento de los mismos<sup>40</sup>. Así, parece haber una clara relación entre el comportamiento de los cationes radicales en fase gas y el observado en disolución. Además, la espectrometría de masas, al ser una técnica más energética, ha puesto de manifiesto inestabilidades que, en principio, no habían sido observadas en voltametría cíclica.

Por último, hemos estudiado los sistemas en los que los anillos ditiólicos están separados por cuatro (**11**) o cinco (**12**) dobles enlaces conjugados. Estos compuestos muestran un esquema de fragmentación complejo en el que además de las pérdidas de  $C_2S_2R_2$  que ya indican la poca estabilidad de sus cationes radicales aparece una importante pérdida de  $C_6H_6$  del puente polietilénico indicando de esta manera un comportamiento más similar al de los compuestos carotenoides que al de los tetratíafulvalenos.

<sup>39</sup> K.Boubekeur, C.Lenoir, P.Batail, R.Carlier, A.Tallec, M.-P.Paillard, D.Lorcy, A.Robert, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **33** (1994) 1379.

<sup>40</sup> T. Sugimoto, H. Awaji, I. Sugimoto, Y. Misaki, T. Kawase, S. Yoneda, Z. Yosida, *Chemistry of Materials*, **1** (1989) 535.

## 5. Éteres corona fusionados a Tetratiafulvalenos. Estudio de su interacción con cationes monovalentes

Los tetratiafulvalenos unidos a éteres corona son compuestos de gran interés dado que pueden ser utilizados como sensores químicos debido a la variación en su primer potencial de oxidación en presencia de cationes. Por otra parte, pueden ser utilizados como ligandos modificables electroquímicamente ya que en su forma oxidada pierden su capacidad coordinativa. J.Becher<sup>41</sup> ha realizado una primera evaluación de su capacidad coordinativa a partir de los desplazamientos observados en voltametría cíclica en presencia de cationes, y de la intensidad de los picos en el espectro de masas de desorción de plasma<sup>42</sup> realizado en presencia de cantidades equimoleculares de cationes. Los resultados obtenidos por estos métodos resultan contradictorios y por otra parte, parece claro que el desplazamiento en voltametría cíclica no puede por sí sólo indicar la capacidad coordinativa, de la misma forma que la abundancia relativa de los picos en el espectro de desorción de plasma no puede ser tomada en cuenta a menos que se consideren los diferentes coeficientes de desorción<sup>43</sup>.

Dado que en nuestro laboratorio hemos preparado una serie de compuestos que contienen una unidad ditia-18-corona-6 fusionada al anillo de tetratiafulvaleno (**13**), decidimos estudiar su capacidad coordinativa frente a cationes alcalinos,  $\text{Ag}^+$  y  $\text{Tl}^+$ <sup>44</sup>.

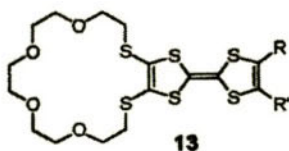


Figura 4. Estructura de los compuestos **13**

En primer lugar, se evaluaron las constantes de formación relativas de los complejos formados con los diferentes cationes por LSIMS utilizando un método que implica realizar experimentos en los que se produce la ionización del éter corona en presencia de cantidades equimoleculares variables de cationes<sup>45</sup>.

Por último se determinó la constante de formación de los complejos con  $\text{Ag}^+$  a partir de espectros realizados utilizando cantidades crecientes de catión y calculando el valor de la constante que permite el mejor ajuste con la curva de saturación experimental<sup>46</sup>.

<sup>41</sup> T.K.Hansen, T.Jorgensen, P.C.Stein, J.Becher, J. Org. Chem., 57 (1992) 6403.

<sup>42</sup> N.Malhotra, P.Roepstorff, T.K.Hansen, J.Becher, J. Am. Chem. Soc., 112 (1990) 3709.

<sup>43</sup> G.J.Langley, D.G.Hamilton, M.C.Grossel, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2 (1995) 929.

<sup>44</sup> María Savirón Sánchez, Tesis Doctoral, Zaragoza (1996).

<sup>45</sup> D.Giraud, O.Laprévôte, B.C.Das, Org. Mass Spectrom., 29 (1994) 169.

<sup>46</sup> G.Bonas, C.Bosso, M.R.Vignon, Rapid Commun. Mass Spectrom., 2 (1988) 88.

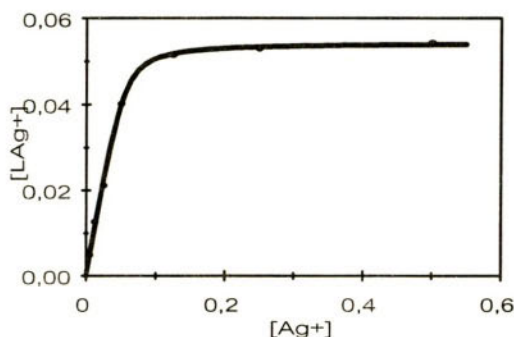
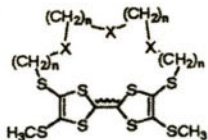


Figura 5. Ajuste de la curva de saturación para la formación del complejo **13**( $R=CO_2CH_3$ ,  $R'=H$ )- $Ag^+$

Los valores obtenidos para  $\text{Log}(K_{Ag}^+)$  fueron aproximadamente de 2,1-2,5 tanto en glicerol como en alcohol nitrobenílico (NBA) independientemente de los sustituyentes  $R$  y  $R'$ .  $\text{Log}(K_{Na}^+)$  resultó ser aproximadamente 0,7-1 en NBA y 1,2-1,5 en glicerol y las constantes para los demás cationes fueron siempre inferiores a las obtenidas para el sodio. Los resultados concuerdan con los publicados<sup>47</sup> para ditia-18-corona-6 en agua, que indicaban un valor de  $\text{Log}(K_{Ag}^+)$  de 3 mientras que la constante de formación de complejos con metales alcalinos era demasiado pequeña para ser medida por métodos calorimétricos.

De la misma forma hemos estudiado derivados (compuestos **14**, Figura 6) en los que el éter corona une los dos anillos del tetratíafulvaleno<sup>48</sup>. En estos casos, mediante la espectrometría de masas se puede determinar que únicamente el isómero *cis* es capaz de coordinar iones metálicos y de manera análoga a la descrita anteriormente se puede determinar las constantes de formación de los correspondientes complejos.



**14**:  $X = O, S, NH$ ;  $n = 2, 3$

Figura 6. Estructura de los compuestos **14**

## 6. Conclusiones

La espectrometría de masas resulta ser una herramienta de inestimable valor en el estudio de los tetratíafulvalenos.

<sup>47</sup> G.Wu, W.Siang, J.D.Lamb, J.S.Bradshaw, R.M.Izatt, J. Am. Chem. Soc., 113 (1991) 6538. R.M.Izatt, R.E.Terry, L.D.Hansen, A.G.Avonnet, J.S.Brandshaw, N.K.Dalley, T.E.Jensen, J.J.Christensen, B.L.Haymore, Inorg. Chim. Acta, 30 (1978) 1.

<sup>48</sup> Franck Le Derf, Tesis Doctoral, Angers-Zaragoza, (1998). F.Le Derf, M.Sallé, N.Mercier, J.Becher, P.Richomme, A.Gorgues, J.Orduna, J.Garín, Eur. J. Org. Chem. (1998) 1861.



La caracterización de nuevos derivados se puede realizar a partir de cantidades inferiores al microgramo obteniéndose información estructural que en ocasiones no puede ser aportada por otras técnicas espectroscópicas.

El estudio de cationes radicales en fase gas por impacto electrónico puede aportar información sobre reacciones que causan la inestabilidad de estos y complementar de esta forma los estudios de voltametría cíclica.

Por último, los nuevos sistemas de ionización, al reflejar la concentración de iones que pueden formarse por interacciones débiles en disolución permiten estudiar el comportamiento de nuevas sustancias con potencial aplicación en química supramolecular.



# MICROONDAS EN SÍNTESIS ORGÁNICA: MÁS QUE UN PROCEDIMIENTO PARA ACELERAR REACCIONES

**Fernando Langa<sup>a</sup>, Pilar de la Cruz<sup>a</sup>,  
Ángel Díaz-Ortiz<sup>b</sup>, Eva Espíldora<sup>a</sup>,  
Antonio de la Hoz<sup>b</sup> y M. Carmen Pérez<sup>a</sup>**

<sup>a</sup> *Facultad de Ciencias del Medio Ambiente,  
Univ. de Castilla-La Mancha, 45071, Toledo, Spain.*

*e-mail: flanga@amb-to.uclm.es*

<sup>b</sup> *Facultad de Ciencias Químicas,  
Univ. De Castilla-La Mancha, 13071, Ciudad Real, Spain*

## Resumen

La irradiación microondas ha demostrado a lo largo de los últimos años su eficacia en síntesis orgánica y es conocida su capacidad para reducir los tiempos de reacción y mejorar los rendimientos. Menos conocida es sin embargo la posibilidad de modificar la selectividad de algunas reacciones, debido a la elevada velocidad de calefacción que puede alcanzar, no así que mediante calefacción clásica. El presente trabajo recoge algunos de los ejemplos descritos de modificación de la selectividad, incluyendo la química de fullerenos.

## 1. Introducción

La región microondas del espectro abarca la zona comprendida entre longitudes de onda de 1 cm y 1 m (frecuencias de 30 GHz a 300 MHz) estando comprendida entre la radiación infrarroja y las radiofrecuencias. Con objeto de evitar interferencias con radares y telecomunicaciones que trabajan en esta región del espectro, los microondas comerciales trabajan a la frecuencia de 2.45 GHz, lo que significa, de acuerdo con la ecuación de Planck, una energía de 4.18 J.mol<sup>-1</sup>, claramente insuficiente para provocar modificaciones físicas o químicas en el material irradiado.

La irradiación microondas es una alternativa a la calefacción clásica para suministrar energía a una reacción química. Utiliza la capacidad de algunos compuestos (sólidos o líquidos) para transformar la energía electromagnética en calor, dependiendo su magnitud de las propiedades dieléctricas de las moléculas. Con las microondas, la transferencia de energía no se produce por conduc-



ción o convección, como en la calefacción clásica, sino por pérdidas dieléctricas. La capacidad de una sustancia de transformar energía microondas en calor, depende de su *factor de disipación* ( $\tan \delta$ ), [1] el cual está relacionado con la constante dieléctrica ( $\epsilon'$ ) y con el factor de pérdida dieléctrica ( $\epsilon''$ ) por la ecuación (1)

$$\tan \delta = \epsilon'' / \epsilon' \quad (1)$$

El factor de disipación depende de cada sustancia y, a una frecuencia constante, aumenta con la concentración y la temperatura. Algunos valores del factor de disipación se dan en la Tabla 1. [2]

Tabla 1. *Propiedades dieléctricas de algunos compuestos (a 20 °C)*

Compuesto	Constante dieléctrica ( $\epsilon'$ )	Momento Dipolar ( $\mu$ ) (Debies)	Factor de disipación ( $\tan \delta$ ) (a 2.45 GHz)
H <sub>2</sub> O	80.37	1.84	0.123
MeOH	33.62	1.70	0.659
EtOH	24.30	1.69	0.941
CH <sub>3</sub> CN	36.64	3.92	0.062
CHCl <sub>3</sub>	4.80	1.01	0.091
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	9.08	1.60	0.042
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO	47.24	3.96	0.825
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl	5.70	1.69	0.101
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>	35.1	4.22	0.584

La disipación de la energía microondas se produce por dos mecanismos: rotación dipolar y conducción iónica. Las moléculas polares se alinean con el campo eléctrico. A 2.45 GHz, el campo oscila  $4.9 \times 10^9$  veces por segundo y la rotación de la molécula, al intentar alinearse con el campo, genera calor. En el mecanismo de conducción iónica, el calor se genera debido a la resistencia del medio a la migración de los iones dentro del campo eléctrico oscilante. Este proceso depende del tamaño, la carga y la conductividad de los iones y su interacción con el disolvente. Como guía, se puede indicar que los compuestos con un alto valor de la constante dieléctrica se calientan rápidamente, mientras que sustancias poco polares, y materiales cristalinos poco ordenados absorben

pobremente las microondas. En la Tabla 2 se dan los valores de la velocidad de calefacción de algunos compuestos.

Tabla 2. *Temperatura de algunos disolventes (50 mL) después de ser calentados 1 min a 560 W*

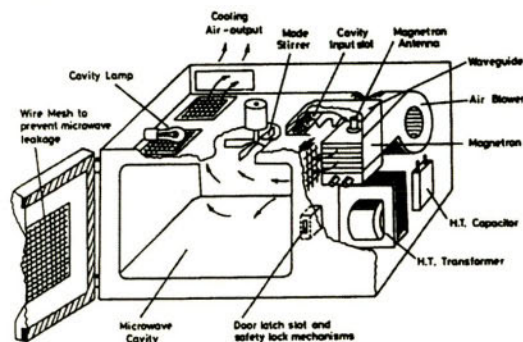
Compuesto	Temperatura (°C)	Punto de ebullición (°C)
H <sub>2</sub> O	81	100
MeOH	65	65
EtOH	78	78
CH <sub>3</sub> COOH	110	119
CH <sub>3</sub> COOEt	73	77
DMF	131	153
Hexano	25	68
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	41	41
CHCl <sub>3</sub>	49	61
CCl <sub>4</sub>	28	77

Un aparato microondas consta fundamentalmente de dos partes: un generador y un aplicador. El generador más utilizado es el magnetrón que consiste en un dispositivo que convierte la energía eléctrica en microondas y consiste en un tubo circular conteniendo un ánodo cilíndrico con un cátodo caliente a lo largo de su eje y una serie de cavidades resonantes. El proceso de convertir la energía de los electrones en movimiento en energía electromagnética puede compararse con el proceso de generar sonido soplando por el cuello de una botella. La eficacia del magnetrón en esta transformación es del 60-65%.

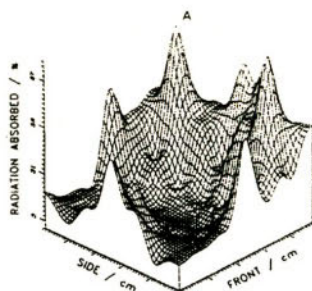
La energía generada por el magnetrón se transmite al aplicador mediante una guía de ondas. El aplicador es la zona donde la energía se transmite al material a tratar. Generalmente se utilizan dos tipos de aplicadores: multimodo y monomodo.

En el aplicador multimodo (Figura 1) las dimensiones son grandes comparadas con las del material a tratar y la longitud de onda (12.2 cm). La radiación se refleja en las paredes por lo que la distribución del campo es muy compleja de modo que algunas zonas reciben mucha más energía que otras, lo que puede originar problemas de reproducibilidad. Otro inconveniente de estos dispositivos es que siempre trabajan a la máxima potencia (sistema pulsado) y la regulación se consigue con ciclos de encendido y apagado. Estos hornos, diseñados para usos domésticos, además

no permiten medir la temperatura y no están preparados para la utilización de disolventes inflamables.



a)



b)

Figura 1. a) Horno microondas multimodo. b) Distribución de la radiación en la cavidad multimodo

En algunos casos se han modificado los hornos comerciales, como el realizado en nuestro laboratorio (Figura 2), para adaptar agitadores magnéticos o condensadores de reflujo con objeto de obviar alguno de los problemas anteriores.

En un reactor microondas monomodo (Figura 3) la radiación se enfoca a la muestra a través de una guía de ondas, incrementando la eficacia de la radiación. Por otra parte, se puede controlar la potencia de la irradiación y la temperatura de la reacción puede ser determinada directamente introduciendo un sensor de fibra óptica o remotamente mediante la termografía IR. De esta manera los resultados son reproducibles al poder controlar la potencia, mantener una temperatura



constante y ser homogénea la distribución de energía. Por otra parte al trabajar en un sistema abierto se evitan los riesgos de sobrepresiones o explosiones.

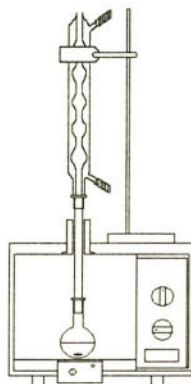


Figura 2. Horno microondas multimodo modificado

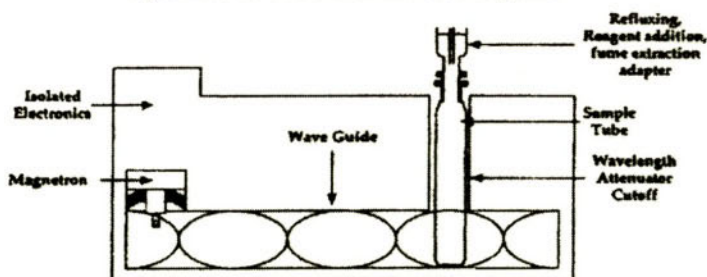


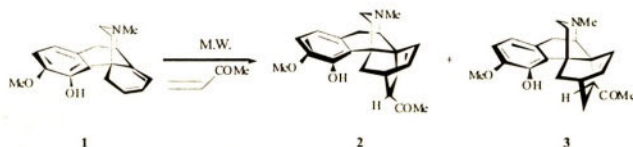
Figura 3. Reactor microondas monomodo

Aunque en química analítica, la irradiación microondas se comenzó a aplicar en 1975, [3] principalmente en extracciones, las primeras aplicaciones de la energía microondas en síntesis orgánica aparecen en 1986. [4] [5] Desde entonces, han aparecido más de 600 publicaciones donde se pone de manifiesto la utilidad de la técnica. Cuando se comparan los resultados con los obtenidos mediante calefacción clásica se observa, por una parte, una drástica reducción de los tiempos de reacción y por otra, una mejora en los rendimientos. Los resultados obtenidos se han recopilado en publicaciones recientes. [6-11] La sinergia de esta metodología con reacciones llevadas a cabo sobre soportes y/o en ausencia de disolvente constituye una técnica medioambientalmente limpia que evita la generación de residuos altamente contaminantes como disolventes orgánicos y ácidos minerales y permite la obtención de altos rendimientos de producto con bajos costes energéticos. [12] No obstante, como veremos a continuación, el mayor interés de la energía microondas reside en aquellos casos en los que su aplicación es esencial para que la reacción se produzca, y en los que la quimio, regio o estereoselectividad de la reacción es diferente de la obtenida por calefacción clásica. [13]

## 2. Mejora de procesos

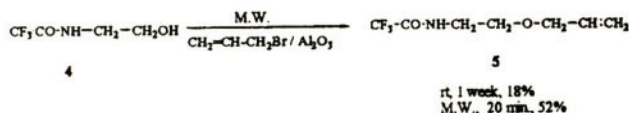
La irradiación microondas puede ser utilizada para mejorar procesos, especialmente en aquellas reacciones que requieren condiciones enérgicas, prolongados tiempos de reacción o elevadas temperaturas; de particular interés son aquellos casos que implican la utilización de reactivos poco estables térmicamente, o donde un incremento de la temperatura puede originar la descomposición del producto de reacción. A continuación se indican algunos de los numerosos ejemplos encontrados en la literatura.

En una de las primeras publicaciones en microondas, Linders y col [14] estudian la cicloadición del dieno **1** con metilvinilcetona. Mientras que mediante calefacción clásica, se produce la polimerización masiva del filodieno, por irradiación microondas se obtiene una mezcla 3:2 (32%) de los cicloaductos **2** y **3** (esquema 1).



Esquema 1

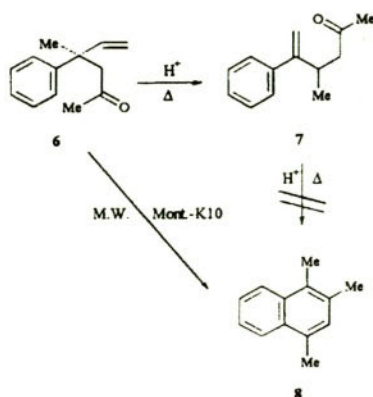
Se ha descrito con altos rendimientos, la *O*-alquilación selectiva de amidoalcoholes **4** mediante irradiación microondas; [15] A temperatura ambiente, la reacción es muy lenta formándose elevadas cantidades de productos de polialquilación, y la calefacción clásica conduce a descomposición (esquema 2).



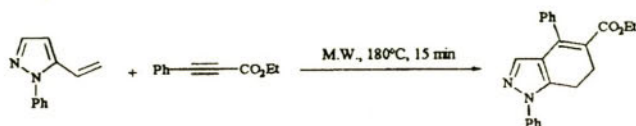
Esquema 2

Un interesante ejemplo de modificación de la selectividad mediante irradiación microondas se recoge en el esquema 3. La enona **6** se isomeriza mediante calefacción clásica a **7**, mientras que por irradiación microondas, la reacción continua a la formación del derivado de naftaleno **8**. [16]

Recientemente, Díaz-Ortiz y col. [17a] han descrito la cicloadición Diels-Alder de 4- y 5-vinilpirazoles con varios dienófilos poco reactivos (esquema 4). Mediante calefacción clásica, o bien la reacción no se produce o lo hace con muy bajo rendimiento como consecuencia de la polimerización del vinilpirazol. [17b]

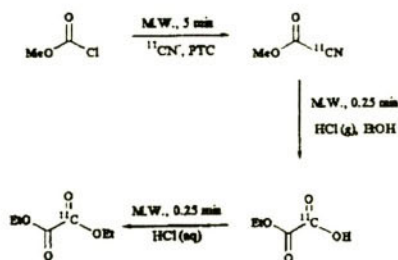


Esquema 3



Esquema 4

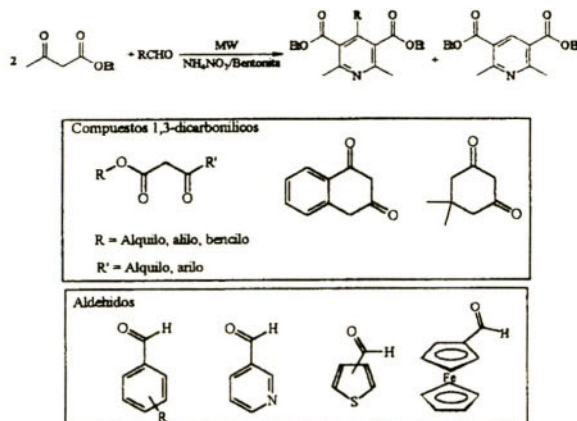
El efecto acelerador, y por tanto los cortos tiempos de reacción asociados con la irradiación microondas, permite preparar compuestos de vida media tan corta que de otra forma no podrían ser obtenidos. Por ejemplo, la preparación de fármacos marcados isotópicamente ( $^{14}C$ ,  $t_{1/2} = 20$  min;  $^{125}I$ ,  $t_{1/2} = 3.6$  min;  $^{18}F$ ,  $t_{1/2} = 100$  min). La aplicación de la técnica ha permitido reducir los tiempos de reacción 20 veces y duplicando la radioactividad del producto final. [18] Así, por ejemplo, Stone-Elander y col. [18b] han descrito la preparación con microondas de [ $^{14}C$ ]oxalato de dietilo y ácido [ $^{14}C$ ]ácido oxálico (esquema 5) para su posterior utilización en la preparación de 2,3-dihidroxi-quinoxalina, unidad básica estructural en antagonistas de sistemas receptores de determinados aminoácidos.



Esquema 5



La irradiación microondas ha sido recientemente utilizada en química combinatoria [19] (esquema 6), combinando las ventajas de obtener una amplia librería de productos con los cortos tiempos de reacción y elevados rendimientos.



Esquema 6

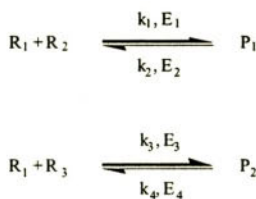
### 3. Modificaciones en la selectividad

En los últimos años, fundamentalmente como consecuencia de la aparición en el mercado de hornos específicamente diseñados para su utilización en el laboratorio, han aparecido ejemplos en la literatura en los cuales la quimio, regio o estereoselectividad de la reacción se modifica bajo irradiación microondas con respecto a la obtenida por calefacción clásica; esta modificación de la selectividad se explica en función de la elevada velocidad de calefacción que se puede conseguir con irradiación microondas y que es inalcanzable mediante calefacción clásica. Recientemente, hemos recopilado estas reacciones. [13]

Stuerga y col. [20], utilizando como ejemplo la sulfonación del naftaleno, fueron los primeros en indicar que la selectividad de una reacción puede ser modificada en función de la potencia aplicada. En el caso de reacciones competitivas es posible, controlando la velocidad de calefacción, favorecer una reacción sobre la otra.

Considerando un modelo cinético basado en la Ley de Arrhenius, para dos reacciones competitivas como las indicadas en el esquema 7, un incremento de la velocidad de calefacción permite prever dos situaciones.

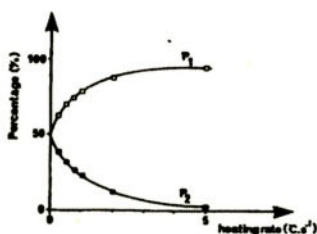
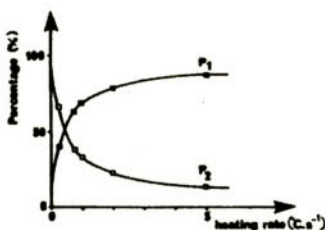
La primera, denominada *selectividad inducida*, descrita en la figura 4, muestra la concentración de productos  $P_1$  y  $P_2$  frente a la velocidad de calefacción. Bajo calefacción clásica (calefacción lenta) se obtiene una mezcla de  $P_1$  y  $P_2$ . Modificando la velocidad de calefacción, es posible obtener  $P_1$  como producto principal.



Esquema 7

La segunda situación (mostrada en la figura 5) se describe como *inversión*. En condiciones clásicas, se obtiene mayoritariamente  $P_2$  mientras que con microondas (calefacción muy rápida)  $P_1$  es el producto principal.

Los autores muestran un ejemplo de selectividad inducida en la sulfonación del naftaleno donde se forman los ácidos 1- y 2-naftalenosulfónicos (1- y 2- NSA) en porcentajes que dependen de la potencia aplicada (Figura 6).

Figura 4. Porcentaje de  $P_1$  y  $P_2$  vs. Velocidad de calefacción. (reproducido de ref. 20)Figura 5. Porcentaje de  $P_1$  y  $P_2$  vs. Velocidad de calefacción. (reproducido de ref. 20)

Esta posibilidad abre la vía a la obtención de productos cuya formación está cinéticamente controlada. Otros autores han encontrado diferencias en la selectividad en otras reacciones bajo irradiación microondas en comparación con la calefacción clásica. A continuación recogemos

estos casos, que clasificamos, siguiendo la nomenclatura de Stuerger en ejemplos de selectividad inducida e inversión de la selectividad.

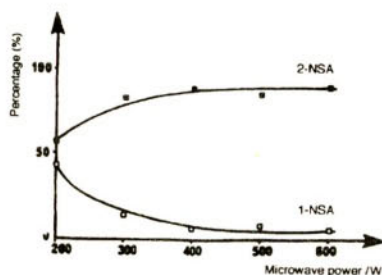
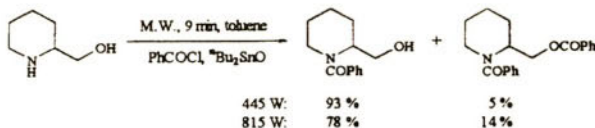


Figura 6. Porcentajes de 1- y 2- NSA en función de la potencia aplicada. (reproducido de ref. 20)

#### 4. Selectividad Inducida

En la acilación de polioles [21] y aminoalcoholes [22] catalizada por óxido de dibutilestano (esquema 8), la quimioselectividad depende de la potencia aplicada durante la irradiación.

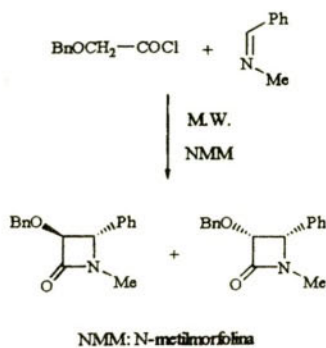


Esquema 8

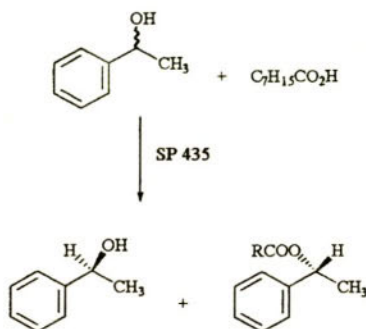
Bose y col. [23] han encontrado que el curso estérico de la formación de  $\beta$ -lactamas puede ser modificado mediante el control de la potencia de la irradiación. Así, en la reacción descrita en el esquema 9, a baja potencia, se obtiene el isómero *cis* (84%), único producto a 0 °C, mientras que a alta potencia, el producto principal es el *trans*; el hecho de que el isómero *cis* no isomeriza al *trans*, demuestra la selectividad inducida en el proceso por la irradiación microondas. Este hecho ha sido explicado recientemente considerando que con microondas, la reacción entre la imina y el cloruro de ácido compete eficientemente con la reacción entre la imina y la cetena. [24]

Loupy y col. [25] han demostrado que la resolución de 1-feniletanol racémico, catalizada por enzimas soportadas, puede ser mejorada empleando irradiación microondas (esquema 10). Los autores sugieren que la especificidad de la reacción puede ser debida a una mejora de la reversibilidad de la reacción debido a una mejor eliminación de agua y/o una reducción de los parámetros de activación  $\Delta H^\ddagger$  y  $\Delta S^\ddagger$ .





Esquema 9



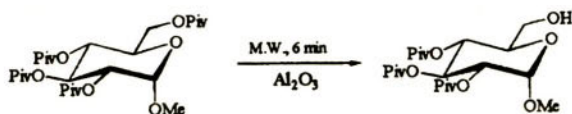
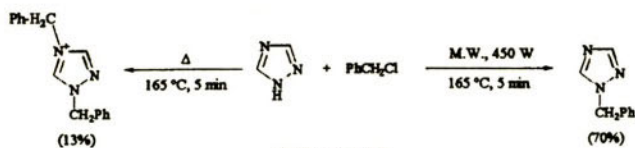
			Yield	ee alcohol (S)
Classical Heating	10 min	78 °C	48 %	62
Microwaves (300 + 80 W)	1 + 4 min	95 °C	47 %	86
Microwaves (60 + 20 W)	5 + 5 min	78 °C	52 %	93

Esquema 10

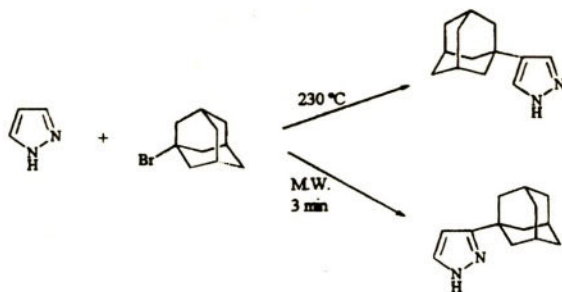
## 5. Inversión de la selectividad

La denominada inversión de la selectividad, se ha demostrado en varios tipos de reacciones. En la alquilación de 1,2,4-triazol con cloruro de bencilo, [26] (esquema 11) la calefacción clásica conduce exclusivamente a cuaternización mientras que con irradiación microondas, se obtiene exclusivamente el producto de N-alkilación.

Ley y col. han llevado a cabo la desprotección selectiva de ésteres piválicos en alúmina con activación microondas en ausencia de disolvente (esquema 12). [27] Con irradiación microondas, se puede desproteger selectivamente la posición 6, sin isomerización del carbono anomérico o migración de grupos, con un 90%, lo que no es posible mediante calefacción clásica.



Un espectacular ejemplo es el recogido en el esquema 13. Claramunt y col. [28] han demostrado que la reacción de 1-bromoadamantano con pirazol, conduce a productos distintos si la reacción se lleva a cabo mediante calefacción clásica o irradiación microondas (esquema 13). En un autoclave a 230 °C, se obtiene exclusivamente 4-(1-adamantilpirazol) mientras que en horno microondas, se obtiene casi puro el correspondiente isómero 3-sustituído.



La reacción de 2-piridona con haluros de bencilo en ausencia de disolvente, [29] proporciona por calefacción clásica el producto de N-alquilación, mientras que por irradiación microondas conduce a C-alquilación (esquema 14). Más aún, con microondas (Tabla 3), la selectividad puede ser controlada por la potencia de la irradiación y la naturaleza del grupo saliente.

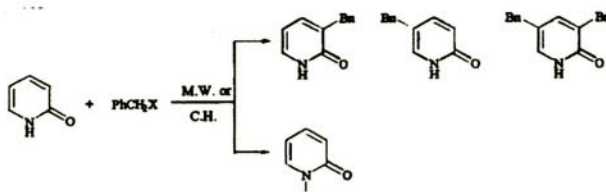


Tabla 3. *Bencilación de 2-Piridona. Distribución de productos*

X	Condiciones	Tiempo (min)	Temperatura (°C)	Relación N : C
Cl	Microondas, 780 W	5	178	100:0
	Calefacción Clásica	5	178	100:0
Br	Microondas, 450 W	5	196	0:100
	Microondas, 150 W	5	81	100:0
	Calefacción Clásica	5	196	100:0
I	Microondas, 450 W	2.5	180	0:100
	Microondas, 150 W	10	160	0:100
	Calefacción Clásica.	5	160	100:0

## 6. Aplicaciones en la química de fullereno

Como se ha indicado, la irradiación microondas ha mostrado su utilidad en las reacciones de cicloadición 1,3-dipolares y de Diels-Alder. [29] Por tanto, pareció interesante investigar su aplicación a la preparación de derivados de fullereno en aquellos casos en que estas reacciones están implicadas. Así, hemos descrito las primeras aplicaciones de esta técnica en reacciones de cicloadición a  $C_{60}$ . [30] Posteriormente, nuevas moléculas han sido preparadas mediante irradiación microondas [31-33] con reducción de tiempos de reacción y mejoras de rendimiento sobre la calefacción clásica. También se ha utilizado ventajosamente la combinación de la irradiación microondas con la catálisis por transferencia de fase en la preparación de derivados de  $C_{60}$ . [34] Sin embargo, en ninguno de los casos estudiados, se modificó la selectividad de la reacción respecto de la calefacción clásica.

Sin embargo, sí hemos encontrado cambios en la regioselectividad en las cicloadiciones de iluros de azometino a  $C_{60}$ . [35] Mientras que el  $C_{60}$  tiene un único tipo de enlace [6,6], el  $C_{70}$  tiene cuatro (véase figura 7), de los cuales el 1-2 y el 5-6 son los más reactivos, por este orden. [36]

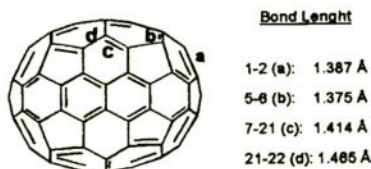
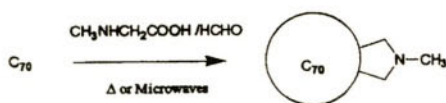


Figura 7



En la cicloadición de iluros de azometino a  $C_{70}$ , por calefacción clásica, [37] en tolueno, se forman tres monoadductos (esquema 15, Tabla 4): **1a** (isómero 1-2), **1b** (isómero 5-6) y **1c** (isómero 7-21).



Esquema 15

Tabla 4. Distribución de isómeros (**1a**:**1b**:**1c**) mediante calefacción clásica e irradiación microondas

Procedimiento	Condiciones	% <b>1a</b>	% <b>1b</b>	% <b>1c</b>
Cal. clásica [14]	Tolueno, 120 m	<b>46</b>	<b>41</b>	<b>13</b>
Microondas	Tolueno, 120 W, 30 m	48	44	8
Cal. Clásica	Clorobenceno, 120 m	50	43	7
Microondas	Clorobenceno, 120 W 30 m	45	52	3
Cal. clásica	ODCB, 120 m	46	46	8
Microondas	ODCB 120 W, 30 m	50	50	0
Microondas	ODCB 180 W, 10 m	<b>43</b>	<b>57</b>	<b>0</b>
Microondas	ODCB 180 w, 30 m	45	55	0
Microondas	ODCB 300 w, 15 m	47	53	0

Bajo irradiación microondas, se observa que: a) utilizando un disolvente de baja polaridad (tolueno) no se observan diferencias significativas respecto de calefacción clásica; el tolueno no absorbe eficazmente microondas y los resultados obtenidos mediante ambos procedimientos son similares. b) Con un disolvente polar (ODCB) que absorbe eficazmente las microondas, se observan importantes cambios: no se forma el isómero **1c** y la relación **1a**:**1b** se modifica al cambiar la potencia de la irradiación. A alta potencia se favorece la formación del producto de control cinético, el isómero 5-6, **1b**, llegando a ser este el producto mayoritario de la reacción. Con un disolvente de polaridad intermedia (clorobenceno), se obtienen resultados intermedios. Por último, se han realizado cálculos teóricos a nivel semiempírico PM3, indicando éstos que **1b** es más estable que **1a** en 2.18 Kcal y 18.75 Kcal más estable que el isómero **1c**.

Este estudio representa el primer ejemplo donde el isómero 5-6 es el producto mayoritario en la química del  $C_{60}$  y también el primer ejemplo de inversión de la regioselectividad en reacciones de cicloadición mediante irradiación microondas.

## 7. Conclusiones

Los resultados aquí recogidos muestran que la irradiación microondas es más que un método para acelerar reacciones. Se ha mostrado que no sólo numerosos procesos pueden ser mejorados sino que, en caso de reacciones competitivas pueden ser controladas y que la quimio- regio o estereoselectividad del proceso se puede modificar o invertir.

No obstante, los resultados más espectaculares están por llegar, de la mano del diseño de nuevos equipos que permitan un mejor control de la potencia y la temperatura de reacción. Es necesario un mayor conocimiento teórico que permita predecir *a priori* que reacciones pueden ser mejoradas y que cambios se pueden esperar en la selectividad de las reacciones. Desde el punto de vista sintético es de capital importancia probar nuevas reacciones que fallan con calefacción clásica o se producen con muy bajo rendimiento. Su combinación con la técnica de sólidos soportados, sustituyendo ácidos minerales por arcillas, es de gran interés como método de síntesis medioambientalmente benigno.

Por último, es deseable la introducción del concepto de irradiación microondas y sus aplicaciones sintéticas en la educación de las nuevas generaciones de químicos.

La irradiación microondas ha mostrado ser una técnica de gran utilidad en la preparación de derivados de fullerenos.

## 8. Agradecimientos

Los autores agradecen a la DGESIC (proyecto PB97-0429) la financiación de nuestro proyecto de investigación.

## Referencias

- [1] D.M.P. Mingos, D.R. Baghurst, Chem. Soc. Rev. 20 (1991) 1.
- [2] C. Gabriel, S. Gabriel, E.H. Grant, B.S.J. Halstead, D.M.P. Mingos, Chem. Soc. Rev. 27 (1998) 213.
- [3] Microwave Enhanced Chemistry, Ed. HMS Kingston, S.H. Haswell Am. Chem. Soc. (1997).
- [4] R. Gedye, F. Smith, K. Westaway, H. Ali, L. Baldisera, L. Laberge, J. Rousell, Tetrahedron Lett. 27 (1986) 279.

- [5] R. Guiguere, T.L. Bray, S.M. Duncan, G. Majetich, *Tetrahedron Lett.* 27 (1986) 494.
- [6] R.A. Abramovitch *Org. Prep. Proced. Int.* 23 (1991) 683.
- [7] A. Loupy, G. Bram, J. Sansoulet, *New J. Chem.* 16 (1992) 233.
- [8] C.R. Strauss, R.W. Trainor, *Aust. J. Chem.* 48 (1995) 1665.
- [9] S. Caddick, *Tetrahedron* 51 (1995) 10403.
- [10] S.A. Galema, *Chem. Soc. Rev.* 26 (1997) 233.
- [11] A. Loupy, A. Petit, J. Hamelin, F. Texier-Boullet, P. Jacquault, D. Mathé, *Synthesis* (1998) 1213.
- [12] G. Bram, A. Loupy, D. Villemain, "*Microwave Activation of Organic Reactions*" en *Solid Supports and Catalyst in Organic Synthesis*, ed. K. Smith. Ellis Horwood, London, (1992).
- [13] F. Langa, P. de la Cruz, A. de la Hoz, A. Díaz-Ortiz, E. Díez-Barra, *Contemporary Org. Synth.* (1997) 373.
- [14] J.T.M. Linders, J.P. Kokge, M. Overhand, T.S. Lie, L. Maat, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas.* 107 (1998) 449.
- [15] I.A. Motorina, F. Parly, D.S. Grieson, *Synlett* (1996) 389.
- [16] A. Srikrishna, P.P. Kumar, *Tetrahedron Lett.* 36 (1995) 6313.
- [17] [a] A. Díaz-Ortiz, J.R. Carrillo, E. Díez-Barra, A. de la Hoz, M.J. Gomez-Escalonilla, A. Moreno, F. Langa, *Tetrahedron* 52 (1996) 9237. [b] M.M. Simón, M.J. Alvarez, J. Sepúlveda, *J. Chem. Soc. Perkin Trans I* (1990) 2749.
- [18] [a] D.R. Hwang, S.M. Moerlein, L. Lang, M.J. Welch, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1987) 1799. [b] J.O. Thorell, S. Stone-Elander, N. Elander, *J. Labelled Comp. Radiopharm.* 33 (1993) 995. [c] K.J. Fasth, K. Hornfeldt, B. Langstrom *Acta Chem. Scand.* 49 (1995) 301. [d] S. Zijstra, T.J. de Groot, L.P. Kok, G.M. Visser, W. Vaalburg, *J. Org. Chem.* 53 (1993) 1643.
- [19] I. Cotrerili, A. Usyatinsky, J. Arnold, D.S. Clark, J.S. Dordick, P.C. Michels, Y. Khmelnsky, *Tetrahedron Lett.* 39 (1998) 1117.
- [20] D. Stuerge, K. Gono, M. Lallemant, *Tetrahedron* 49 (1993) 6229.
- [21] B. Herradon, A. Morcuende, S. Valverde, *Synlett* (1995) 455.
- [22] A. Morcuende, M. Ors, S. Valverde, B. Herradon, *J. Org. Chem.* 61 (1996) 5264.
- [23] A.K. Bose, B.K. Banik, M.S. Manas, *Tetrahedron Lett.* 37 (1996) 6989.
- [24] A. Arrieta, B. Lecea, F.P. Cossío, *J. Org. Chem.* 63 (1998) 5869.
- [25] J.R. Carrillo, D. Bouvet, E. Guibé-Jampel, A. Loupy, A. Petit, *J. Org. Chem.* 61 (1996) 7746.
- [26] D. Abenhaim, E. Díez-Barra, A. de la Hoz, A. Loupy, A. Sánchez-Migallón, *Heterocycles* 38 (1994) 793.
- [27] S. V. Ley, D. M. Mynett, *Synlett* (1993) 793.
- [28] [28a] I. Forfar, P. Cabildo, R.M. Claramunt, J. Elguero, *Chem. Lett.* (1994) 2079. [28b] P. Cabildo, R. M. Claramunt, I. Forfar, C. Foces, A.L. Llamas-Saiz, *Heterocycles* 37 (1994) 1623.



- [29] [29a] A. Díaz-Ortiz, J.R. Carrillo, E. Díez-Barra, A. de la Hoz, M. J. Gomez-Escalonilla, A. Moreno, F. Langa, *Tetrahedron* 52 (1996) 9237. [29b] A. Díaz-Ortiz, E. Díez-Barra, A. de la Hoz, P. Prieto, A. Moreno, F. Langa, T. Prangé, A. Neuman, *J. Org. Chem.* 60 (1995) 4160.
- [30] [30a] B. Illescas, N. Martín, C. Seoane, P. de la Cruz, F. Langa, F. Wudl. *Tetrahedron Lett.* 36 (1995) 8307. [30b] P. de la Cruz, A. de la Hoz, F. Langa B. Illescas, N. Martín, *Tetrahedron* 53 (1997) 2599.
- [31] U.M. Fernández-Paniagua, B. Illescas, N. Martín, C. Seoane, P. de la Cruz, A. de la Hoz, F. Langa, *J. Org. Chem.* 62 (1997) 3705.
- [32] P. de la Cruz, A. Díaz-Ortiz, J.J. García, M.J. Gómez-Escalonilla, A. de la Hoz, F. Langa, *Tetrahedron Lett.* 40 (1999) 1587.
- [33] P. de la Cruz, E. Espíldora, J.J. García, A. de la Hoz, F. Langa, N. Martín, L. Sanchez, *Tetrahedron Lett.* (en prensa).
- [34] P. de la Cruz, A. de la Hoz, L.M. Font, F. Langa, M.C. Pérez-Rodríguez, *Tetrahedron Lett.* 39 (1998) 6053.
- [35] P. de la Cruz, E. Espíldora, A. de la Hoz, F. Langa (resultados sin publicar)
- [36] C. Thilgen, A. Herrmann, F. Diederich, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 36 (1997) 2268.
- [37] S.R. Wilson, Q Lu, *J. Org. Chem.* 60 (1995) 6496.



# CRISTALES LÍQUIDOS: CONCEPTOS GENERALES

Joaquín Barberá

Química Orgánica, Facultad de Ciencias - ICMA,  
Universidad de Zaragoza - CSIC, 50009 Zaragoza

## 1. Generalidades

El estado de *cristal líquido* aparece cuando el orden molecular es intermedio entre el de un cristal sólido ordenado y un líquido desordenado o disolución. Estas fases intermedias se denominan *mesofases* o fases *mesomorfas*, y los compuestos que las generan se denominan mesógenos. Los cristales líquidos pueden ser definidos como líquidos "ordenados orientacionalmente" o bien como cristales "desordenados posicionalmente", y combinan características del estado cristalino (anisotropía de sus propiedades) y del estado líquido (movilidad y fluidez)<sup>1</sup>.

Hay dos clases principales de cristales líquidos, según la forma en que se origina la mesofase:

a) En los cristales líquidos *termótropos* la mesofase aparece dentro un intervalo de temperaturas, y se presenta en un compuesto puro o mezcla de compuestos en ausencia de disolvente. Se dice que la mesofase es *enantiótropa* cuando aparece tanto en el proceso de calentamiento a partir del sólido como en el de enfriamiento a partir del líquido isotrópico (es decir, cuando es termodinámicamente estable). La mesofase es *monótropa* cuando sólo aparece en el proceso de enfriamiento del líquido isotrópico como consecuencia de la histéresis en la cristalización (es decir, cuando es termodinámicamente inestable).

---

<sup>1</sup> Monografías sobre cristales líquidos, en español: (a) J.M. Otón, J.M. Sánchez Pena, F. Olarte, A. Serrano, Mundo Electrónico, Suplemento 218 (1991) 3; (b) D. Velasco Castrillo, Mundo Científico 15, n.º 162 (1995) 958; en inglés: (c) P.J. Collings, M. Hird, *Introduction to Liquid Crystals. Chemistry and Physics*, Taylor and Francis, Londres, 1997; (d) P.J. Collings, *Liquid Crystals. Nature's Delicate Phase of Matter*, Princeton University Press, Princeton, 1990; (e) una reciente y extensa revisión es *Handbook of Liquid Crystals*, Eds. D. Demus, J.W. Goodby, G.W. Gray, H.W. Spiess, V. Vill, Wiley-VCH, Weinheim, 1998.



b) En los cristales líquidos *liótropos* la mesofase es el resultado de la formación de agregados anisótropos de ciertas especies (comúnmente sustancias anfífilas) y aparece como consecuencia de la acción de un disolvente. La existencia de una mesofase liótropa depende de la temperatura y de la composición.

Hasta la actualidad se ha descrito un amplio número de compuestos tanto de bajo como de alto peso molecular (polímeros) que presentan propiedades de cristal líquido termótropo o liótropo, y algunos de ellos muestran ambos tipos de comportamiento (cristales líquidos *anfótropos*).

Las fuerzas intermoleculares responsables del *mesomorfismo* son esencialmente las mismas que actúan en los cristales moleculares. Sin embargo, el comportamiento mesomorfo exige además que las moléculas posean ciertas características estructurales.

De acuerdo con su geometría molecular, los cristales líquidos termótropos se dividen tradicionalmente en dos grandes categorías: *calamíticos* (en forma de varilla, Fig. 1) y *discóticos* (en forma de disco, Fig. 2). En ambos casos, las moléculas pueden ser descritas idealizadamente como cilindros con una alta anisotropía estructural. En los cristales líquidos calamíticos el eje del cilindro es mucho más largo que el radio, mientras que en los discóticos el radio es mucho mayor que el eje. Al margen de esta clasificación, en los últimos años se ha descrito un número creciente de compuestos mesógenos que no se ajustan a ninguno de los dos modelos anteriores, e incluyen moléculas que combinan características de los cristales líquidos calamíticos y discóticos, o bien moléculas en forma de ladrillo o tabla (forma de paralelepípedo en lugar de cilindro).

Las moléculas de los cristales líquidos liótropos poseen el carácter anfífilo característico de las especies que contienen un grupo polar y una o más cadenas alifáticas apolares. El grupo polar puede ser iónico o bien incluir fuertes dipolos capaces de interactuar con disolventes polares. Un ejemplo representativo es el estearato de sodio (un jabón), que forma una mesofase liótropa en disoluciones acuosas (Fig. 3). Al igual que en el caso de los termótropos, un número considerable de estructuras liótropas descritas recientemente se aparta de este modelo general, y no contienen grupos polares.

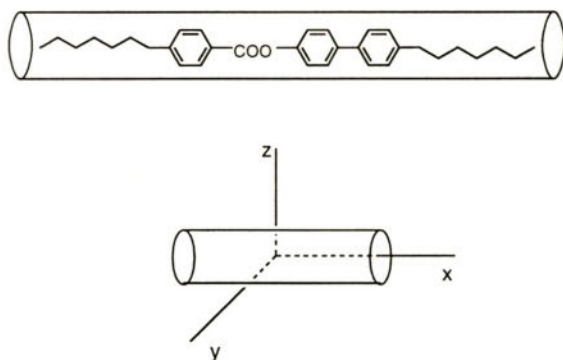


Figura 1. Molécula de cristal líquido calamítico

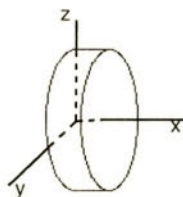
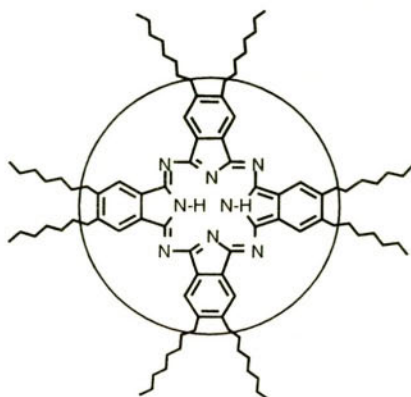


Figura 2. Molécula de cristal líquido discótico

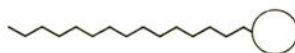
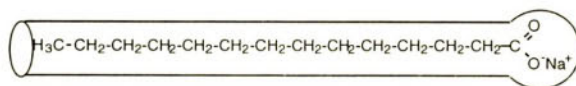


Figura 3. Molécula anfifila

Al margen de las excepciones, de una forma general se puede afirmar que la gran mayoría de los compuestos mesógenos termotrópicos son materiales covalentes, mientras que un gran número de liótropos son iónicos.

Aunque la discusión precedente se refiere a cristales líquidos de bajo peso molecular, los conceptos son también aplicables a las macromoléculas. Los cristales líquidos polímeros han sido descritos en gran número, y su arquitectura molecular depende básicamente de la forma en que las unidades mesógenas (calamíticas o discóticas) se enlazan a la cadena polímera. Una primera clasificación es entre polímeros unidimensionales y entrecruzados. Por otro lado, los

unidimensionales se clasifican en polímeros de *cadena principal*, en los que las unidades mesógenas se introducen como constituyentes de la cadena polímera, y polímeros de *grupo lateral*, donde las unidades mesógenas se incorporan como ramas de la cadena polímera (Fig. 4). Los polímeros cristales líquidos pueden ser termótropos o liótropos, calamíticos o discóticos, e incluso poseer una estructura polímera intermedia en la que las unidades mesógenas están presentes en la cadena principal y como grupos laterales. La posibilidad de entrecruzamiento incrementa el número de posibles cristales líquidos polímeros, y así las últimas contribuciones en este campo son los elastómeros cristales líquidos y las redes anisótropas, que se diferencian entre sí por el mayor grado de entrecruzamiento de las últimas.

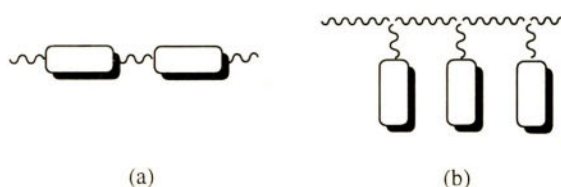


Figura 4. Polímeros cristales líquidos, (a) de *cadena principal*, y (b) de *grupo lateral*

Como consecuencia del incremento del interés por los cristales líquidos, es cada vez más difícil mantener una visión simple de los requisitos estructurales para la existencia de mesomorfismo, y cada vez más frecuentemente se describen estructuras que no encajan en los modelos clásicos. Una contribución importante a este fenómeno se encuentra en el campo de los metalomesógenos, es decir, las moléculas mesógenas que contienen átomos metálicos<sup>2</sup>. Dada la variada geometría de coordinación de los metales, se han descrito numerosas geometrías moleculares significativamente distintas de las encontradas en los cristales líquidos orgánicos convencionales.

## 2. Mesofases

Los tres tipos básicos de compuestos mesógenos (calamíticos, discóticos y anfífilos) se corresponden con las tres grandes categorías de mesofases, en las que la geometría molecular determina el empaquetamiento supramolecular. Sin embargo, hay que señalar que no siempre hay un claro paralelismo entre el tipo de mesofase y la estructura molecular, y así muchos compuestos cuyas moléculas no tienen forma de varilla generan mesofases calamíticas, y en cambio

<sup>2</sup> (a) A.M. Giroud-Godquin, P.M. Maitlis, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 30 (1991) 375; (b) P. Espinet, M.A. Esteruelas, L.A. Oro, J.L. Serrano, E. Sola, *Coord. Chem. Rev.* 117 (1992) 215; (c) D.W. Bruce, en *Inorganic Materials*, Eds. D.W. Bruce, D. O'Hare, John Wiley and Sons, Chichester, 1992; (d) S.H. Hudson, P.M. Maitlis, *Chem. Rev.* 93 (1993) 861; (e) A.P. Polishchuk, T.V. Timofeeva, *Russ. Chem. Rev.* 62 (1993) 291; (f) *Metallomesogens. Synthesis, Properties and Applications*, Ed. J.L. Serrano, VCH, Weinheim, 1996.



muchos compuestos con moléculas de forma alargada generan mesofases columnares, que normalmente se asocian a moléculas con forma de disco.

## 2.1. Mesofases calamíticas

Hay dos tipos de mesofases calamíticas: la *nemática* y las *esmécticas* (Fig. 5).

La mesofase menos ordenada es la nemática (designada N), en la que las moléculas se alinean en una dirección preferente llamada *director*. Las moléculas pueden desplazarse y girar en torno a su eje principal. Así pues, poseen orden orientacional en una dirección, pero no orden posicional.

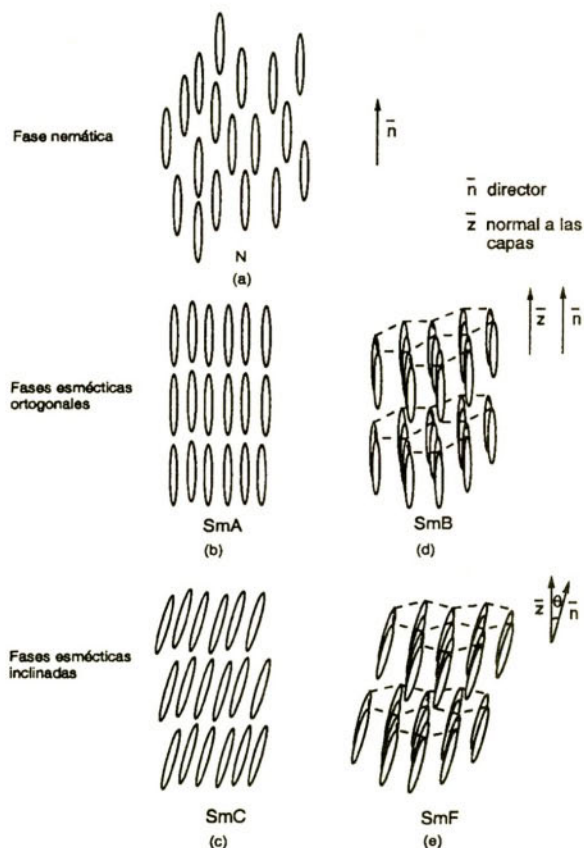


Figura 5. Representación esquemática de mesofases calamíticas: (a) nemática, (b) esméctica A, (c) esméctica C, (d) esméctica B, (e) esméctica F

Las mesofases esmécticas (designadas Sm) poseen un mayor grado de ordenación que la fase nemática, y su característica principal es que las moléculas se organizan en capas, dentro de las cuales las moléculas tienden a alinearse paralelas unas a otras. Existen diferentes modificaciones esmécticas, y las más comúnmente observadas, que son además las menos ordenadas, son la de tipo A (SmA) y la de tipo C (SmC). En la primera el director molecular es paralelo a la normal a las capas (orientación *ortogonal*) y en la segunda ambas direcciones forman un ángulo (orientación *inclinada*). En ambas mesofases no hay orden posicional en el plano de las capas, y por su movilidad molecular y la consiguiente baja viscosidad se les denomina frecuentemente *fases fluidas*. En las denominadas *mesofases hexáticas* (SmB, SmF y SmI) hay orden posicional dentro de las capas. En la mesofase SmB las moléculas adoptan un empaquetamiento hexagonal y la orientación del director molecular es ortogonal a las capas. Las mesofases SmF y SmI son similares a la SmB, pero con orientación inclinada del director molecular. Otros tipos de fases esmécticas presentan orden tridimensional, movilidad muy restringida y altas viscosidades. Estrictamente no pueden considerarse mesofases, se les designa como *cristales esmécticos* y se caracterizan porque sus moléculas poseen orden posicional tanto dentro de la capa como entre capas distintas.

Cuando las moléculas son quirales, la estructura de las fases fluidas puede tener una propiedad adicional: aparece un orden helicoidal, que se da principalmente en las mesofases nemática y esméctica C. La mesofase nemática quiral se suele denominar *colésterica* (Ch), y la mesofase esméctica C quiral (SmC\*) puede dar lugar a propiedades ferro-, ferri- o antiferroeléctricas.

## 2.2. Mesofases discóticas

Existen tres clases diferentes de mesofases discóticas: *nemática*, *columnar* y *laminar* (Fig. 6).

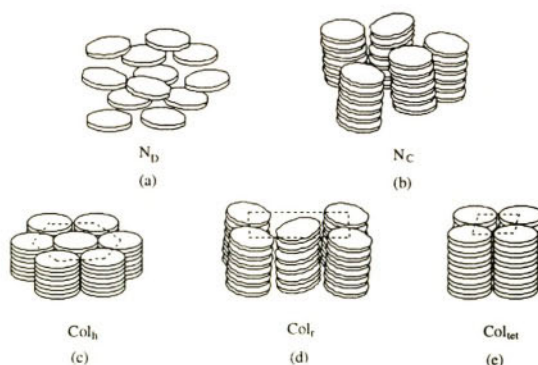


Figura 6. Representación esquemática de mesofases discóticas: (a) nemática discótica, (b) nemática columnar, (c) columnar hexagonal, (d) columnar rectangular; (e) columnar tetragonal

En la mesofase nemática discótica ( $N_d$ ) la disposición es similar a la de la fase nemática formada por moléculas calamíticas, con la diferencia de que ahora son los ejes cortos moleculares los que se alinean en una dirección preferente.

En las mesofases columnares las moléculas se apilan en columnas de longitud indefinida. Las columnas son paralelas unas a otras y forman una malla bidimensional en el plano perpendicular a los ejes columnares, que puede ser de tipo hexagonal (mesofase  $Col_h$ ), rectangular ( $Col_r$ ), tetragonal ( $Col_{sq}$ ) u oblicuo ( $Col_o$ ). Además, existe la mesofase *nemática columnar* ( $N_c$ ), en la que las moléculas forman columnas paralelas, pero las columnas no forman una malla bidimensional sino que se comportan como las moléculas calamíticas en una mesofase nemática convencional.

La fase discótica laminar (D) está definida por una organización similar a la esméctica, en la que las moléculas se ordenan en capas.

### 2.3. Mesofases liótropas

En las mesofases liótropas debe considerarse un nuevo parámetro: el disolvente. En consecuencia, no sólo la temperatura, sino también el número de componentes de la disolución y sus concentraciones son factores decisivos para la aparición de estas mesofases. Los cristales líquidos liótropos pueden dividirse en dos grandes categorías: los *cromónicos* están formados por moléculas en forma de disco y se organizan en columnas; los *micelares* están formados por moléculas anfífilas y se pueden organizar en micelas, aunque también generan otros tipos de agregados.

Los cristales líquidos cromónicos originan mesofases similares a las discóticas termótropas, y así se han descrito fases de tipo nemático discótico ( $N_d$ ), nemático columnar ( $N_c$ ) y hexagonal o *medio* (H o M).

En los cristales líquidos micelares se pueden definir tres tipos principales de micelas, cuya formación depende de la naturaleza del anfífilo y de su concentración (Fig. 7): *discoidal*, *cilíndrica* y *esférica*. Además, en función de la naturaleza y concentración del disolvente, estas estructuras micelares pueden contener en su superficie los grupos polares (micela *normal*) o bien las cadenas hidrocarbonadas apolares (micela *inversa*). Cada tipo de micela puede generar varias clases de organización. Las mesofases formadas por micelas discoidales (Fig. 8a) pueden clasificarse en nemáticas discóticas ( $N_{d1}$  y  $N_{d2}$ ) y laminar o de tipo *gel* (L o G). Esta última fase suele observarse en sistemas binarios anfífilo/agua y es isoestructural con la mesofase SmA. Los subíndices 1 y 2 se usan para indicar una topología normal e inversa, respectivamente. Las mesofases formadas por micelas cilíndricas (Fig. 8b) se clasifican en nemáticas micelares ( $N_{c1}$  y  $N_{c2}$ ) y hexagonales ( $H_{c1}$  y  $H_{c2}$ ). Las fases hexagonales también pueden designarse con la letra M y consisten en un empaquetamiento de micelas columnares similar al observado en la mesofase columnar hexagonal. Finalmente, las micelas esféricas (Fig. 8c) forman fases micelares *cúbicas* ( $I_1$  e  $I_2$ ), también conocidas como fases *viscosas* ópticamente isotrópicas (V), que consisten en un empaquetamiento cúbico centrado en el cuerpo. Asimismo, se ha descrito una fase cúbica no micelar formada por moléculas anfífilas y no anfífilas, que tiene una simetría la 3d.



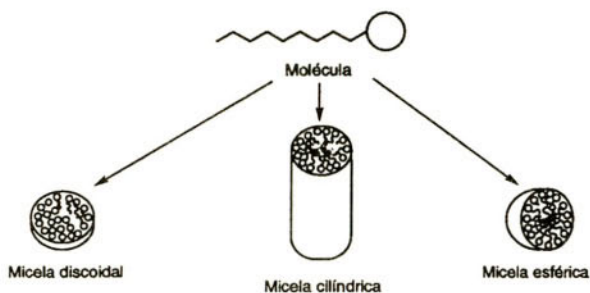


Figura 7. Tipos de micelas formadas por moléculas anfífilas

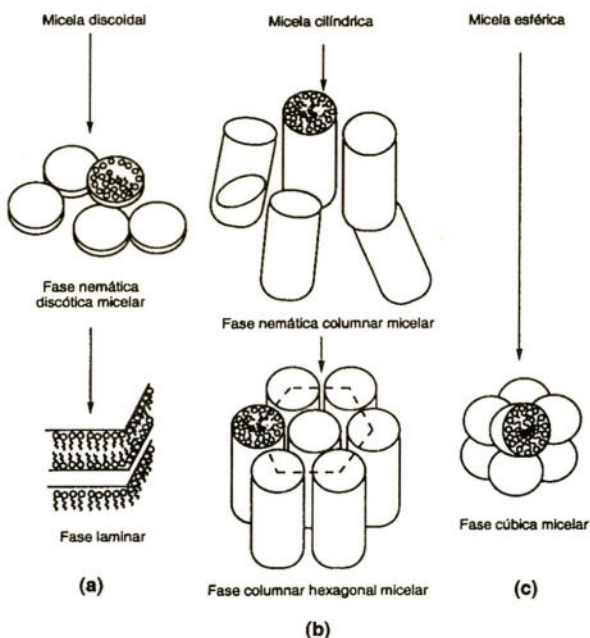


Figura 8. Representación esquemática de las mesofases micelares

### 3. Técnicas de caracterización

Las propiedades que caracterizan un cristal líquido y que se deben investigar en todos los casos son los tipos de mesofase, las temperaturas y entalpías de transición y, en los liótropos, la relación entre el mesomorfismo y la composición. Las técnicas más empleadas con este fin son

la microscopía óptica con platina calefactora y luz polarizada, la calorimetría diferencial de barrido (DSC) y la difracción de rayos X. Otros métodos que se emplean menos frecuentemente son estudios de miscibilidad y técnicas más especializadas tales como difracción de neutrones, difracción de electrones, dispersión de luz y varias técnicas espectroscópicas. A continuación se describen las tres técnicas más habituales.

### 3.1. *Microscopía óptica*

La primera técnica que suele aplicarse para caracterizar un cristal líquido y hacer una determinación preliminar del tipo de mesofase y de las temperaturas de transición es la observación en un microscopio dotado de platina con temperatura variable y de luz polarizada. Esta técnica permite calentar y enfriar las muestras, y así determinar las temperaturas de transición entre el sólido y la mesofase, entre la mesofase y el líquido isotrópico, y entre distintas mesofases. Al mismo tiempo, la aparición de birrefringencia genera distintas texturas coloreadas cuando las mesofases se observan entre polarizador y analizador. La birrefringencia es debida a la existencia de orden, que da lugar a una anisotropía óptica; es decir, el índice de refracción es una función de la dirección que se considere. Las texturas observadas en muchos casos permiten asignar el tipo de mesofase.

### 3.2. *DSC*

Esta técnica permite medir los cambios de energía en función de la temperatura, y hace posible la determinación exacta tanto de las temperaturas como de las entalpías de transición. A partir de esos datos se calculan las entropías de transición, que es un parámetro crucial para evaluar el grado de orden presente en la mesofase. En la técnica de DSC, una muestra y una referencia inerte son calentadas o enfriadas de manera uniforme por dos resistencias independientes. Las resistencias van suministrando calor con el fin de mantener en equilibrio la temperatura de la muestra y de la referencia. El aparato registra la diferencia de energía suministrada en cada momento por cada resistencia, en función de la temperatura. Esta diferencia es constante, excepto cuando se produce una transición (por ejemplo, la fusión), ya que la resistencia eléctrica de la muestra debe suministrar una energía adicional para mantener la temperatura de la muestra igual a la de la referencia. Esta diferencia se manifiesta como una desviación de la línea base en forma de pico, cuya área es proporcional a la entalpía de transición.

### 3.3. *Difracción de rayos X*

La difracción de rayos X es la técnica de determinación estructural más versátil y más ampliamente utilizada en el campo de los cristales líquidos y de los cristales sólidos. Su utilidad se

basa en que la longitud de onda de los rayos X es del mismo orden de magnitud que las distancias interatómicas e intermoleculares. De los máximos de difracción es posible extraer información sobre la disposición molecular local (conformación y empaquetamiento) y sobre la existencia y alcance del orden en las orientaciones y posiciones moleculares, y especialmente sobre las distancias periódicas en la estructura. Estas distancias, tales como el espaciado entre capas esmécticas, espaciado entre columnas, o anchura molecular, se calculan utilizando la ley de Bragg,  $n\lambda = 2d \sin q$ , donde  $n$  es un número entero,  $\lambda$  la longitud de onda de los rayos X,  $q$  el ángulo de difracción correspondiente a cada máximo y  $d$  la distancia a determinar.



# PROPIEDADES FÍSICAS DE LOS CRISTALES LÍQUIDOS

**J. Etxebarria**

*Departamento de Física de la Materia Condensada,  
Facultad de Ciencias, Universidad del País Vasco, 48080 Bilbao*

## 1. Introducción

El término "cristal líquido" se emplea para designar a un cierto número de estados de la materia que presentan un orden estructural intermedio entre el correspondiente a los líquidos convencionales y a los sólidos. Aunque existen en la naturaleza una gran variedad de tipos de fases líquido-cristalinas o mesofases (ver la conferencia precedente en esta misma escuela), en esta lección nos referiremos únicamente a los llamados cristales líquidos termótrópos calamíticos.

Cristales líquidos termótrópos son aquellos que presentan mesofase estable dentro de un cierto rango de temperatura. Al variar la temperatura, el material experimenta un cambio de fase, pudiendo pasar a otra mesofase distinta o a una fase sólida o líquida convencional.

Las moléculas constituyentes de los cristales líquidos presentan como característica una fuerte anisotropía, con una dirección claramente diferenciada de las otras dos. En los calamíticos la forma molecular es alargada, en forma de varilla o "rod-like".

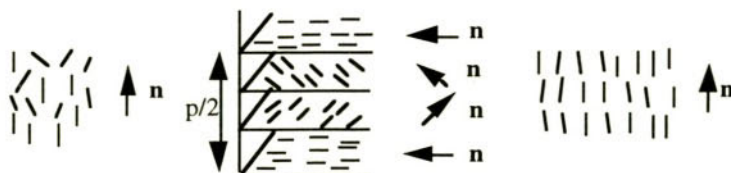


Figura 1

A su vez, los cristales líquidos termótrópos calamíticos (desde ahora omitiremos estos dos calificativos) se clasifican en nemáticos, colestéricos y esmécticos (ver Fig. 1). Hay al menos once tipos de esmécticos diferentes, que se designan con las letras A,...,H. Aparte de esas mesofases tenemos también las llamadas fases azules, de las que existen al menos tres tipos diferentes. Nosotros nos centraremos aquí sólo en nemáticos.

## 2. Caracterización de un nemático Parámetro de orden

Consideremos un sólido cuyos constituyentes moleculares sean alargados en forma de varilla (Fig. 2a). Es bien sabido que los centros de gravedad de las moléculas de ese sólido están obligadas a ocupar únicamente ciertas posiciones.

Describimos esta condición diciendo que las fases sólidas presentan orden posicional. Además existe una limitación en la manera en que las moléculas pueden orientarse entre sí. Decimos entonces que el sólido también presenta orden orientacional. Si calentamos el sólido y éste pasa a líquido, tanto el orden posicional como el orientacional se pierden (Fig. 2b). Sin embargo, si el paso es a nemático, el orden orientacional no se pierde (Fig. 2c). En un nemático no hay orden posicional, los centros de gravedad de las moléculas están distribuidos al azar. Sin embargo, los ejes largos de las moléculas mantienen un cierto grado de orden, en el sentido de que es más probable encontrar a una molécula orientada a lo largo de una dirección preferente que encontrarla en una dirección perpendicular. Llamaremos a esta dirección preferente director, y la caracterizaremos por un vector unitario  $\mathbf{n}$ .

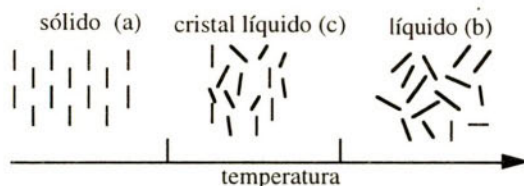


Figura 2

Supondremos que las moléculas son aquirales, esto es, son idénticas a su imagen especular. En estas condiciones el grupo de operaciones de simetría de la fase líquida es el  $O$ , y el grupo del nemático es el  $D_{\infty h}$ , con el eje infinito a lo largo del director.

Para describir cuantitativamente la cantidad de orden orientacional presente en un nemático, lo más completo sería dar una función de la distribución estadística de las conformaciones moleculares y orientaciones de las mismas respecto al director. Esto es, como puede entenderse, muy complicado. Simplificaremos el problema asumiendo que las moléculas son varillas rígidas, por lo que no hay lugar a diferentes conformaciones, y entonces nos conformaremos con dar una función  $f(\phi, \theta)$  (ver Fig. 3) para la distribución estadística de las orienta-

rillas con relación al director. Ahora bien, de acuerdo con nuestra descripción del nemático hay isotropía orientacional para el ángulo  $\phi$ , de manera que nuestra función de distribución sólo puede depender de  $\theta$ ,  $f(\theta)$ . Además el director  $\mathbf{n}$  debe ser equivalente a  $-\mathbf{n}$ , pues tal como hemos dicho sólo existe una dirección (y no un sentido) preferente.

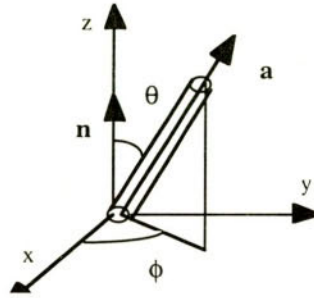


Figura 3

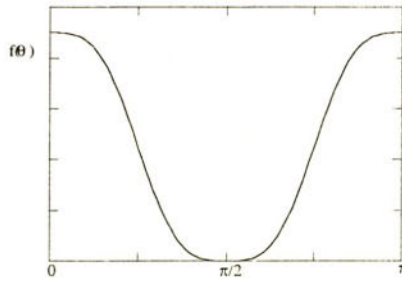


Figura 4

En consecuencia se debe tener

$$f(\theta) = f(\pi - \theta) \quad (1)$$

A nivel molecular podemos reflejar esta condición diciendo que hay el mismo número de moléculas cabeza abajo que cabeza arriba. De acuerdo con todo esto la forma de la función  $f(\theta)$  será de la forma esquematizada en la Fig. 4.

Es posible simplificar aún más y dar únicamente un número (y no una función) cuyo valor refleje el grado de orden orientacional. Llamaremos a esta cantidad parámetro de orden  $\eta$ . El parámetro  $\eta$  es nulo en la fase isotrópica, no nulo en la nemática e igual a la unidad cuando el grado de orden orientacional es total. Dicho parámetro viene dado por

$$\eta = \langle \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1) \rangle \quad (2)$$



Como en la fase isotrópica  $\langle \cos^2 \theta \rangle = 1/3$  ( $f(\theta) = \text{cte}$ ) resulta  $\eta = 0$ , mientras que  $\eta_0$  en la nemática. Además si  $f(\theta = 0)$  es grande resulta  $\eta$  cercano a la unidad.

### 3. Transición de fase isotrópico-nemático

Una transición de fase orden-desorden, como lo es la nemático-isótropo, tiene lugar porque la energía libre

$$F = U - TS \quad (3)$$

es menor para la fase ordenada a temperaturas inferiores a la de la transición de fase. Esto es así por que el potencial intermolecular depende de las orientaciones relativas de las moléculas y es más bajo si el sistema está ordenado. Aunque el número de estados accesibles sea menor en la fase nemática, también lo es la energía interna y resultará, si hay transición de fase,  $\Delta F < 0$ .

El problema de encontrar la energía libre de un nemático no puede atacarse de forma exacta puesto que el potencial que una molécula siente depende de las otras de forma muy complicada. Vamos, sin embargo a dar una descripción aproximada del problema (teoría de Maier-Saupe) que da cuenta de la existencia de transición de fase nemático-isótropo, es sencilla y, por otro lado, no funciona mal en la práctica. Esta teoría es de las llamadas de campo molecular; se supone que una molécula siente una interacción efectiva que sólo depende de su orientación. Se propone una interacción intermolecular que viene dada por la expresión

$$W = -V \eta (3 \cos^2 \theta - 1) \quad (4)$$

de forma que  $W = 0$  si  $\eta = 0$ . Además se favorecen las orientaciones  $\theta = 0$  (ó  $\pi$ ) puesto que  $V$  es una cantidad positiva independiente de la temperatura. Para cada material  $V$  será diferente puesto que dependerá las interacciones entre moléculas (fundamentalmente fuerzas de Van der Waals y repulsiones estéricas).

A partir de la expresión (4) se construye, usando las técnicas de la Mecánica Estadística, la función energía libre, de la que se pueden deducir los valores de la función de distribución y del parámetro de orden. No entraremos aquí en esta deducción (ver por ejemplo, P.G. de Gennes y J. Prost, *The Physics of Liquid Crystals*, Oxford 1993). Simplemente comentaremos algunos resultados relevantes.

En la Fig. 5 se muestra el valor de  $h$  correspondiente al mínimo de la energía libre en función de la temperatura reducida  $T/T_{NI}$ .  $T_{NI}$  es la temperatura de transición, que está relacionada con la constante  $V$  a través de  $T_{NI} \approx 0.22 V/kT$ , siendo  $k$  la constante de Boltzmann. Por consiguiente a mayor interacción entre moléculas mayor temperatura de transición, como es de esperar. Justamente en la transición  $h \approx 0.44$ . Por tanto la transición es de primer orden, cosa que

se verifica experimentalmente. Aunque el resultado para  $h$  no tiene expresión analítica se puede aproximar por

$$\eta \approx (1 - 0.98 T / T_{NI})^{0.22} \quad (5)$$

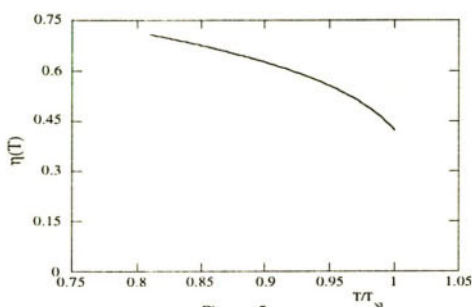


Figura 5

#### 4. Determinación experimental del parámetro de orden

Hasta ahora hemos definido el parámetro de orden e incluso hemos propuesto una teoría que predice su variación con la temperatura en la fase nemática. Vamos ahora a ver cómo puede contrastarse esa teoría experimentalmente a través de una medida del parámetro de orden.

La cantidad  $\eta$  puede obtenerse, al menos en principio, mediante experimentos de tipo microscópico como NMR, scattering inelástico de rayos X y Raman. Sin embargo, mas corrientemente  $\eta$  se mide a través de medidas macroscópicas. La pregunta es ahora cómo conectar  $\eta$  con parámetros macroscópicos. Veremos unas cuantas magnitudes en que esto puede hacerse de forma sencilla.

##### — Susceptibilidad magnética

Ya que el acoplamiento magnético entre moléculas es pequeño, la susceptibilidad de la fase nemática es, en primera aproximación suma de las respuestas de las moléculas individuales. Si referimos el tensor de susceptibilidad  $\chi$  a unos ejes  $x, y, z$ , con  $z$  paralelo al director, y hacemos lo mismo para el tensor de polarizabilidad magnética molecular  $A$ , con el eje  $z$  paralelo al eje largo de la varilla, tendremos

$$\chi = \begin{pmatrix} \chi_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & \chi_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \chi_{\parallel} \end{pmatrix}; \quad A = \begin{pmatrix} A_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & A_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & A_{\parallel} \end{pmatrix} \quad (6)$$

ya que por simetría sólo existen dos componentes distintas de esos tensores en sus respectivos sistemas de referencia.

La suma de las contribuciones  $A$  multiplicado por el número de moléculas por unidad de volumen  $c$  nos dará  $\chi$ . Haciendo la transformación de ejes y promediando en los ángulos  $\theta$  y  $\phi$  antes definidos resulta

$$\chi_a = \chi_{\parallel} - \chi_{\perp} = c(A_{\parallel} - A_{\perp})\eta \quad (7)$$

Por lo tanto, la anisotropía de la susceptibilidad magnética  $\chi_a$  es una medida del parámetro de orden. Si  $A_{\parallel}$  y  $A_{\perp}$  se asumen independientes de la temperatura pueden medirse en la fase sólida e incluso hallar la constante de proporcionalidad entre  $\chi_a$  y  $\eta$ .

— Constante dieléctrica e índices de refracción

En principio podemos hacer un tratamiento paralelo al caso anterior sustituyendo  $\chi$  por la constante dieléctrica  $\epsilon$  y  $A$  por la polarizabilidad eléctrica  $\alpha$ . Sin embargo, la teoría que liga este tipo de cantidades con  $\eta$  es más complicada ya que el campo eléctrico que la molécula "ve" (el campo local) es diferente del campo eléctrico aplicado (el campo macroscópico). Además el valor del campo local puede ser importante y difícil de hallar correctamente. A veces puede usarse la aproximación de Lorentz para el campo local. En este caso resulta

$$\epsilon_a = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp} \propto \eta \quad (8)$$

El tratamiento realizado para  $\epsilon$  puede extenderse para los índices de refracción  $n$  ya que estos no son más que las raíces de las permitividades a frecuencias ópticas. Con las mismas objeciones que en el caso anterior, podemos, asimismo, escribir

$$n_e - n_o \propto \eta \quad (9)$$

siendo  $n_o$  y  $n_e$  los índices de refracción ordinario y extraordinario del material.

En las figuras 6-8 se muestran el comportamiento magnético, eléctrico y óptico de un nemático clásico (PAA). Llama la atención los altos valores de las anisotropías encontradas para una fase intermedia entre un sólido y un líquido. En especial merece la pena notar el alto valor de la birrefringencia, característica ésta que constituye una de las bases de la aplicación de estos materiales en la fabricación de displays.



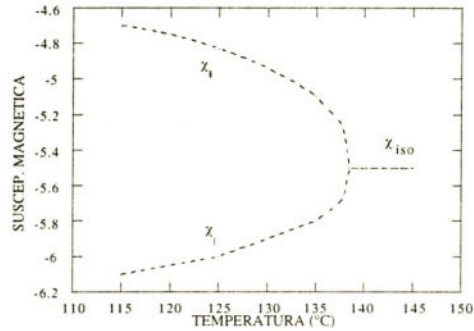


Figura 6

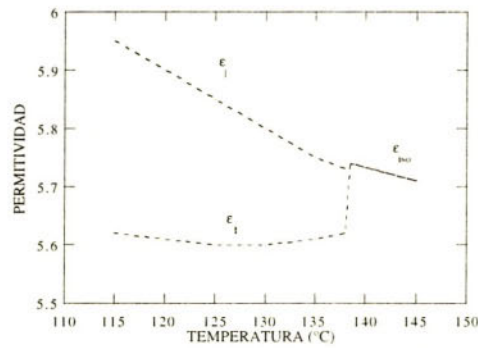


Figura 7

## 5. Distorsiones estáticas en un nemático

Como ya sabemos, en un nemático ideal las moléculas están, en promedio alineadas a lo largo de una dirección común  $\mathbf{n}$ . Sin embargo, esta conformación ideal no es compatible en la mayoría de los casos con ligaduras que se imponen en las superficies límite de la muestra y por los efectos de campos externos como campos eléctricos y magnéticos. Por tanto, el director varía de punto a punto. En la mayoría de los casos de interés, las distorsiones sobre las que variaciones de  $\mathbf{n}$  son importantes ocurren a un nivel mucho mayor que las dimensiones moleculares a  $\sim 20\text{\AA}$ . Por lo tanto las deformaciones pueden describirse usando una teoría continua sin tener en cuenta la estructura molecular. Las derivadas del campo vectorial  $\mathbf{n}=\mathbf{n}(\mathbf{r})$  con respecto a las coordenadas son pues cantidades pequeñas, de un orden decreciente según aumenta el orden de la derivada. Para dar cuenta de las distorsiones respecto a la configuración ideal, un punto de partida es desarrollar la energía

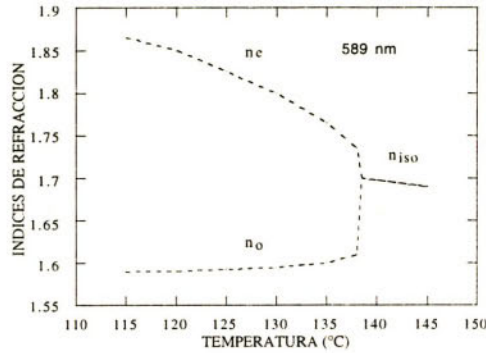


Figura 8

libre por unidad de volumen en términos de las derivadas de  $\mathbf{n}$ . Sea  $F_d$  esa densidad de energía libre. La expansión de  $F_d$  sólo puede contener escalares combinando las componentes de  $\mathbf{n}$  y sus derivadas. No entraremos a discutir el tipo de combinaciones escalares que pueden formarse (ver de Gennes y Prost, *op. cit.*). Resultan los siguientes invariantes

$$(\text{div } \mathbf{n})^2, (\mathbf{n} \cdot \text{rot } \mathbf{n})^2, (\mathbf{n} \times \text{rot } \mathbf{n})^2 \quad (10)$$

hasta segundo orden. En primer orden aparecen  $\text{div } \mathbf{n}$  (que no interesa puesto que da lugar a una contribución a la energía superficial) y  $(\mathbf{n} \cdot \text{rot } \mathbf{n})$  (que realmente es un pseudoescalar por lo que no puede aparecer en un nemático al ser aquiral). No hay más invariantes que los ya citados que sean independientes. Por lo

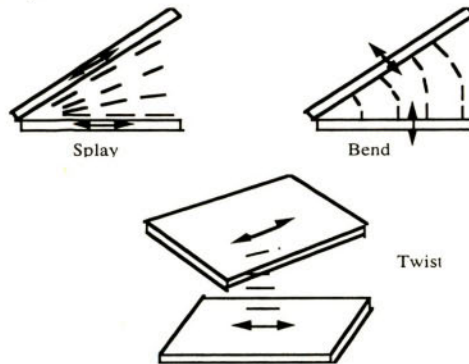


Figura 9

tanto la energía libre por unidad de volumen nos queda para el nemático distorsionado

$$F_d = K_1(\text{div } \mathbf{n})^2 + K_2(\mathbf{n} \cdot \text{rot } \mathbf{n})^2 + K_3(\mathbf{n} \times \text{rot } \mathbf{n})^2 \quad (11)$$

que es la ecuación fundamental de la teoría continua en nemáticos. Las constantes  $K_i$  están asociadas a tres tipos básicos de deformación que se ilustran en la Fig. 9

$K_1$ : conformaciones con  $\text{div } \mathbf{n} \neq 0$ ,  $\text{rot } \mathbf{n} = 0$  (splay)

$K_2$ : conformaciones con  $\text{div } \mathbf{n} = 0$ ,  $\text{rot } \mathbf{n} \parallel \mathbf{n}$  (twist)

$K_3$ : conformaciones con  $\text{div } \mathbf{n} = 0$ ,  $\text{rot } \mathbf{n} \perp \mathbf{n}$  (bend)

Las constantes  $K_i$  se llaman constantes elásticas del nemático. Se expresan en unidades de fuerza. Son del orden de  $W/a$ , donde  $W$  es una energía típica de interacción entre moléculas. Típicamente  $W \approx 0.1$  eV, lo cual da  $K \approx 10^{-11}$  N. La mayor de ellas suele ser la de bend. Decrecen con la temperatura como  $\eta^2$ . Para obtener la situación de equilibrio debe minimizarse la energía libre respecto a todas las variaciones de  $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ .

## 6. Alineamiento. Condiciones de contorno

La ecuación de la energía de la distorsión debe en principio ser suplementada con una descripción de las energías en la superficie de la muestra. En general, no obstante, las fuerzas en la superficie son suficientemente fuertes como para imponer una dirección bien definida en el alineamiento de  $\mathbf{n}$ . Se dice que el anclamiento es fuerte. Por tanto uno sólo debe de ocuparse en minimizar la energía antes hallada con condiciones fijas para  $\mathbf{n}$ .

El anclamiento de las moléculas de cristal líquido en una superficie viene dada por la anisotropía de las moléculas. Si uno dispone una superficie con alta anisotropía, las moléculas se orientarán con una dirección preferente. Para preparar una superficie anisótropa se emplean comúnmente los siguientes métodos.

— Deposición sobre vidrio de polímeros estirados. Esto crea una fuerte anisotropía dadas las dimensiones de las moléculas del polímero. Por ejemplo el PAA se orienta a lo largo de la dirección del estiramiento. Cuando se prepara un sandwich con dos vidrios tratados de esta manera con la dirección de estiramiento paralela se dice que el alineamiento es planar. Si las dos direcciones son ortogonales se dice que el nemático está torsionado. La figura 10 muestra las conformaciones en estos dos casos. Son casos muy sencillos en los que no hace falta minimizar la energía libre para encontrar el resultado final.



Figura 10

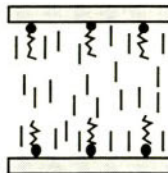


Figura 11



— Deposición sobre vidrio de lecitinas. Las lecitinas son moléculas con una cabeza polar (que se ancla a las moléculas de Si del vidrio) y con una larga cola que queda orientada en dirección normal al vidrio (Fig. 11). Cuando en el sandwich ambos vidrios han sido tratados de esta forma se impone al nemático la orientación normal y el alineamiento del material se llama homeotrópico.

El tema del alineamiento de cristales líquidos es un problema muy complejo pero a su vez de extraordinaria importancia. Desde el punto de vista práctico es esencial el control del alineamiento no sólo en los procesos industriales sino en el propio laboratorio, con objeto de conseguir reproducibilidad experimental. Sin embargo, si bien en el caso de los nemáticos el problema no es especialmente grave, el alineamiento de mesofases más ordenadas es aún objeto de estudio distando de estar completamente resuelto. Evidentemente hay muchos factores en juego, enlaces químicos, interacciones dipolares, de van der Waals, factores estéricos, etc. Puede decirse que, hoy por hoy, este tema es más un arte que una ciencia.

## 7. Efectos de los campos magnéticos y eléctricos

Cuando se aplica un campo magnético a un material isótropo se produce una magnetización  $\mathbf{M}$  que viene dada por

$$\mathbf{M} = \frac{1}{\mu_0} \chi \mathbf{B} \quad (12)$$

donde  $\chi$  es un escalar, la susceptibilidad magnética. En el caso de los cristales líquidos  $\chi$  es un tensor, con dos componentes diferentes. Ya hemos dicho cómo es el tensor susceptibilidad referido a un sistema de ejes cartesianos con  $z$  paralelo al director (ecuación (6)). Normalmente ambas componentes de la susceptibilidad son negativas y del orden de  $10^{-3}$  (SI), es decir los nemáticos son diamagnéticos. También usualmente  $\chi_a$  es positiva y del orden de  $10^{-6}$  (SI), debido a la presencia de anillos bencénicos en los que se crean corrientes que reducen el flujo magnético a través de los mismos.

En general se verifica

$$\mathbf{M} = \frac{1}{\mu_0} \chi_{\perp} \mathbf{B} + \frac{1}{\mu_0} \chi_a (\mathbf{B} \cdot \mathbf{n}) \mathbf{n} \quad (13)$$

Cuando ponemos un cristal líquido en el seno de un campo magnético, aparte de la energía de distorsión hay una energía debida al campo magnético, de forma que la energía libre total por unidad de volumen se escribe

$$F = F_d - \int_0^{\mathbf{B}} \mathbf{M} \cdot d\mathbf{B} = F_d - \frac{1}{2\mu_0} \chi_{\perp} \mathbf{B}^2 - \frac{1}{2\mu_0} \chi_a (\mathbf{B} \cdot \mathbf{n})^2 \quad (14)$$

Podemos prescindir del término del medio en la ecuación (14) puesto que únicamente representa un offset en la energía libre. El término realmente importante es el último. Como  $\chi_a > 0$  se deduce que el campo tenderá a colocar a  $\mathbf{n}$  paralelo a  $\mathbf{B}$ . De hecho el efecto del campo magnético es una forma de alinear nemáticos.

Un campo eléctrico estático  $\mathbf{E}$  tiene muchísimos efectos asociados. Supondremos en lo que sigue que el material no tiene apenas conductividad, para lo cual las condiciones experimentales deben ser especialmente controladas (pureza de la muestra, aislamiento de los electrodos, etc). El comportamiento del nemático cuando su conductividad no es baja contiene por sí sólo una fenomenología muy rica en la que no vamos a entrar. En estas condiciones el campo eléctrico produce dos efectos principales, uno asociado con la anisotropía de la constante dieléctrica y otro llamado efecto flexoelectrico.

El efecto debido a la anisotropía de la constante dieléctrica ocurre de forma similar al caso magnético. Basta sustituir magnetización  $\mathbf{M}$  por polarización  $\mathbf{P}$  y  $1/\mu_0$  por  $\epsilon_0$ . Los tensores permitividad dieléctrica y susceptibilidad magnética son asimismo análogos. Definiendo la anisotropía dieléctrica cc  $\epsilon_a = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}$  llegamos a

$$\mathbf{P} = \epsilon_0 \epsilon_{\perp} \mathbf{E} + \epsilon_0 \epsilon_a (\mathbf{E} \cdot \mathbf{n}) \mathbf{n} \quad (15)$$

y a

$$F = F_d - \int_0^{\mathbf{E}} \mathbf{P} \cdot d\mathbf{E} = F_d - \frac{\epsilon_0}{2} \epsilon_{\perp} \mathbf{E}^2 - \frac{\epsilon_0}{2} \epsilon_a (\mathbf{E} \cdot \mathbf{n})^2 \quad (16)$$

En el caso eléctrico puede tenerse anisotropía tanto positiva como negativa. Si  $\epsilon_a > 0$   $\mathbf{n}$  tenderá a estar paralelo a  $\mathbf{E}$ ; si  $\epsilon_a < 0$   $\mathbf{n}$  tenderá a ser perpendicular a  $\mathbf{E}$ . El primer caso ocurre cuando la molécula tiene un dipolo esencialmente paralelo al eje largo y el segundo cuando el momento dipolar molecular es prácticamente perpendicular a dicho eje.

De lo que hemos dicho puede deducirse que el campo eléctrico proporciona otro método para alinear materiales. Esto no es así en general. En la práctica, el campo eléctrico produce movimientos de cargas dentro del material que provocan otros efectos indeseables, al menos para campos de baja frecuencia (flujos electrohidrodinámicos).

El otro efecto del campo eléctrico que hemos mencionado es el efecto flexoelectrico. En esencia es la aparición de polarización por efecto de distorsiones tipo splay y bend. Es al análogo en los sólidos al efecto piezoelectrico. Igual a ese caso existen los efectos directo e inverso. No diremos nada más sobre este particular remitiéndonos nuevamente al libro de de Gennes y Prost.

## 8. Displays

Hemos dejado para el final la aplicación práctica más importante de los cristales líquidos porque en su fundamento están implicados prácticamente todos los fenómenos físicos que hemos

ido describiendo en esta lección (y algunos de los cuales no hemos hablado). No pretendemos dar una descripción técnica de las características de los distintos tipos de displays. Simplemente nos ceñiremos a exponer la física que está dentro del funcionamiento de los llamados displays de nemáticos torsionados, que constituyen la actual generación de displays de cristales líquidos.

Un display de nemático torsionado consta de las siguientes partes (ver fig. 12a) un par de láminas polaroid, un generador de tensión, un par de electrodos transparentes sobre dos láminas de vidrio y un nemático con  $\epsilon_a > 0$  en configuración torsionada. El espesor de la muestra ( $d \sim 10\text{-}50 \mu\text{m}$ ) suele mantenerse con unos espaciadores en el borde y es tal que se satisface el límite de Mauguin  $\lambda \ll p$ , siendo  $p$  el paso de hélice del nemático. En estas condiciones la propagación de la luz puede describirse de forma sencilla. Si iluminamos el material con luz polarizada paralela (o perpendicular) al director de las primeras capas de muestra, la luz se propaga girando su plano de polarización de forma que éste se mantiene en todo momento paralelo (o perpendicular) al director. El índice de refracción correspondiente es  $n_e$  (ó  $n_o$ ). En consecuencia, y tal como se indica en la figura, en ausencia de campo aplicado no hay transmisión de luz.

Conectemos ahora el campo eléctrico. Si el material tiene anisotropía dieléctrica positiva el director tendera a colocarse paralelo al campo. Ahora bien, por otro lado, el anclaje en las superficies es fuerte y ahí el director es perpendicular al campo. ¿Cual será la conformación resultante? La que minimice la energía debida a la distorsión más la contribución a la energía debida al término eléctrico. Lo que sucede entonces es lo siguiente:

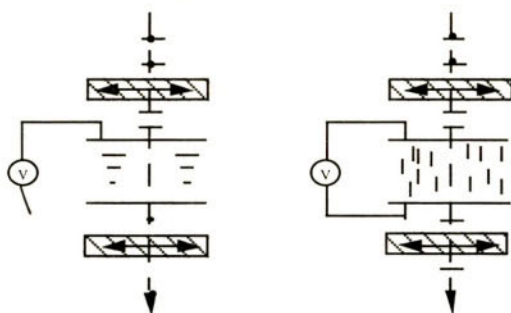


Figura 12

- Si el campo es pequeño no hay cambios respecto de la conformación sin campo.
- A partir de un campo crítico dado por

$$E_c = \frac{\pi}{d} \left( \frac{K}{\epsilon} \right)^{1/2} \quad (17)$$

se empieza a producir un alineamiento del director según la dirección de  $\mathbf{E}$ . Se dice que se produce una transición de Freedericksz.

- Para  $E \gg E_c$  el director es prácticamente uniforme en toda la celda (fig. 12b). En esta situación se produce transmisión de luz.



El display también puede funcionar en modo reflexión necesitándose para ello polarizadores cruzados y un espejo. En este caso en el estado OFF hay reflexión y en el ON oscuridad.

Para acabar esta lección daremos algunos detalles técnicos de los displays de nemáticos torsionados y haremos unos comentarios sobre sus ventajas y desventajas.

- La tensión que alimenta los displays suele ser alterna (frecuencia aproximadamente 50-200 Hz). La razón de no usar tensión continua es simplemente evitar en lo posible la degradación del material.

- Evidentemente el display no funciona si  $E < E_c$ . Sin embargo la tensión crítica correspondiente  $V_c = E_c d$  es bastante pequeña. La fig. 13 da una idea de este punto.

Las bases del funcionamiento han sido explicadas para el caso de incidencia normal. Cuando la incidencia no es normal el contraste entre las situaciones ON y OFF se reduce. Típicamente para incidencias de  $40^\circ$  un display por reflexión tiene un contraste de aproximadamente el 90%. El contraste se mejora notablemente con los llamados nemáticos supertorsionados, de funcionamiento análogo a los torsionados, con la diferencia de que existe un ángulo de  $270^\circ$  (en lugar de  $90^\circ$ ) entre los directores de los extremos. Esto se consigue agregando al nemático un pequeño porcentaje de un componente quiral.

- Como gran ventaja de los displays de cristales líquidos frente a otro tipo de visualizadores como LEDs o pantallas de rayos catódicos está en primer lugar su bajo consumo. Un display de cristal líquido puede consumir del orden de  $1 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ , lo cual es 4 órdenes de magnitud menor que el consumo de las pantallas con LEDs. El caso de los rayos catódicos o tubos fluorescentes es aún más costoso.

- Los displays de cristales líquidos son evidentemente sistemas pasivos, en el sentido de que usan la luz ambiente. Precisan por tanto de iluminación exterior. Sin embargo esta desventaja pasa a ser ventaja cuando el medio está muy iluminado, puesto que el contraste crece frente a la intensidad de la iluminación ambiente, al revés que en los otros sistemas de displays que son todos activos.

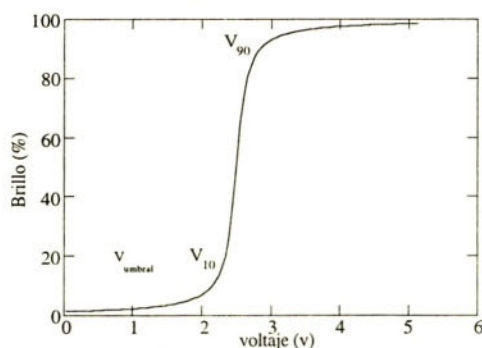


Figura 13

— Seguramente la desventaja principal de los nemáticos es su lentitud en la conmutación. Puede demostrarse que el tiempo de respuesta ante un campo escalón 0-E viene dado por

$$\tau_{on} \approx \frac{\gamma d^2}{\epsilon_a (V^2 - V_c^2)} \quad (18)$$

siendo  $\gamma$  una constante de viscosidad, mientras que el tiempo ante un escalón E-0 es

$$\tau_{off} \approx \frac{\gamma d^2}{\epsilon_a V_c^2} \approx \frac{\gamma d^2}{K} \quad (19)$$

donde K es una constante elástica. Como puede verse, mientras que  $\tau_{on}$  puede hacerse tan pequeño como se quiera  $\tau_{off}$  viene limitado por las características del propio material. Si se diseña un material con  $\tau_{off}$  pequeño, inevitablemente la tensión umbral  $V_c$  debe crecer. Actualmente los tiempos de respuesta de los displays de nemáticos son del orden de 0.1 s, lo cual evidentemente sirve para su uso como visualizadores pero restringe su empleo para aplicaciones en las que se requiere mayor rapidez de respuesta (shutters, moduladores de luz, etc).

Esta mayor rapidez puede lograrse utilizando otros tipos de cristales líquidos como los esmécticos ferroeléctricos, que ya han empezado a entrar en el mercado para algunas aplicaciones puntuales. Sin embargo, parece improbable el reemplazamiento de los nemáticos en la mayor parte de sus aplicaciones actuales.

# POLÍMEROS CRISTALES LÍQUIDOS

**L. Oriol**

*Química Orgánica, Escuela Universitaria Politécnica  
de Huesca-Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón,  
Universidad de Zaragoza-CSIC,  
Ctra. Zaragoza, s/n, 22071, Huesca (e-mail: loriol@posta.unizar.es)*

En este trabajo se pretende repasar los principales tipos de polímeros cristales líquidos atendiendo a su arquitectura molecular. Se presentan unos ejemplos significativos de estos materiales, así como algunas de las aplicaciones, ya sea comerciales o de exploración académica, en las que se utilizan estos compuestos.

*Keywords:* Polímeros, cristales líquidos, elastómeros, redes polímeras

## 1. Introducción

Como Polímeros Cristales Líquidos (PCLs) se designa a todos aquellos compuestos de naturaleza polímera que presentan una fase cristal líquido o mesofase. Su interés proviene de la combinación en un material de las propiedades características de los polímeros, en especial su facilidad de procesado y transformación, y por otra parte las propiedades anisótropas de los cristales líquidos. El mesomorfismo ofrece en estos materiales una prometedora ruta hacia organizaciones supramoleculares con un alto nivel de complejidad y flexibilidad, que se ha traducido en aplicaciones muy diversas que van desde fibras de altas prestaciones mecánicas hasta dispositivos ópticos pasivos, ferroeléctricos, piezoeléctricos, etc. A continuación se va a repasar brevemente cuáles son los criterios estructurales con los que se acomete la síntesis de PCLs, así como las propiedades y principales aplicaciones de los diferentes tipos de PCLs. En cualquier caso, debe remarcar que estos criterios estructurales no son muy diferentes de los que se manejan en la preparación de cristales líquidos de bajo peso molecular. Sin embargo, si hay dos características que distinguen a los PCLs de aquellos y que son consecuencia de su naturaleza polímera:

- Una fuerte tendencia a dar lugar a sólidos amorfos. Así, por enfriamiento de la fase cristal líquido, puede “congelarse” la ordenación mesomorfa en estado sólido.



- La posibilidad de entrecruzamiento o reticulación de cadenas poliméricas. Así, pueden obtenerse elastómeros o redes anisótropas donde se preserve la ordenación mesomorfa.

## 2. Clasificación de Polímeros Cristales Líquidos

No es fácil establecer una clasificación única para la gran variedad de PCLs descritos hasta la fecha. Si se atiende a la naturaleza del mesomorfismo exhibido, se clasifican en: PCLs liótropos (fase cristal líquido en disolución), PCLs termótropos (fase cristal líquido en estado fundido) o PCLs anfitropos (presenta ambos comportamientos). Sin embargo, independientemente del tipo de mesofase, los PCLs se pueden clasificar según su estructura química en:

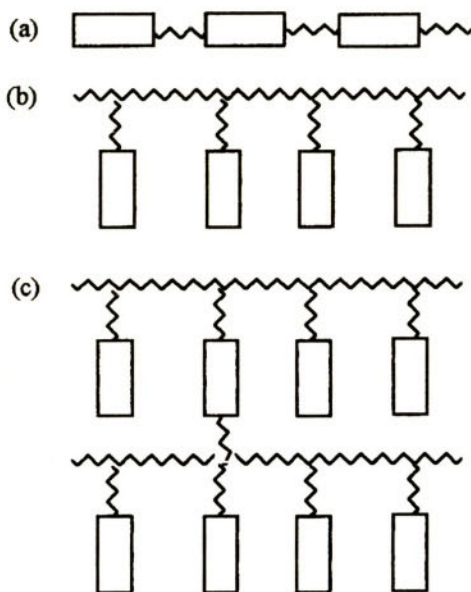


Figura 1. Principales tipos de PCLs: (a) de cadena principal, (b) de cadena principal y (c) entrecruzados

*Polímeros no entrecruzados o unidimensionales.* Según donde se dispongan las unidades mesógenas, pueden a su vez clasificarse en:

*Polímeros de cadena principal:* las unidades mesógenas forman parte de la cadena polímera.

*Polímeros de cadena lateral:* las unidades mesógenas se disponen como grupos laterales que cuelgan de la cadena polímera.

*Polímeros combinados:* cuando las unidades mesógenas se disponen tanto en la cadena principal como de forma lateral.

*Polímeros entrecruzados.* Se obtienen cuando se unen covalentemente polímeros unidimensionales. El grado de entrecruzamiento puede controlarse para obtener:

*Elastómeros cristalinos líquidos,* cuando el grado de entrecruzamiento es bajo.

*Redes anisótropas,* cuando hay un alto grado de entrecruzamiento.

La mayor parte del trabajo sintético y de exploración de propiedades se ha realizado con PCLs termótrópos. Dentro de ellos las unidades mesógenas utilizadas han sido principalmente calamíticas, si bien se han descrito polímeros con todo tipo de unidades mesógenas previamente descritas en compuestos de bajo peso molecular.

### 3. PCLs de cadena principal

La predicción teórica de mesomorfismo en macromoléculas se debe, especialmente, a los trabajos de Onsager y Flory en la década de los 50. Estos autores, predijeron que polímeros rígidos con una relación longitud/diámetro superior a 6,4 podrían dar lugar a fases cristal líquido. El procesamiento de disoluciones nemáticas de una poliamida aromática (o aramida, véase Figura 2) en ácido sulfúrico para dar lugar a fibras de excelentes propiedades mecánicas, comercializadas como KEVLAR por DuPont, supuso un espaldarazo para estas teorías y el detonante del interés despertado por estos materiales tanto en el ámbito industrial como académico.

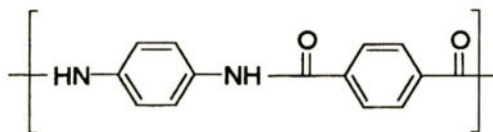


Figura 2. Poliamida rígida comercializada por DuPont (KEVLAR)

Las dificultades técnicas que suponía procesar disoluciones de ácido sulfúrico concentrado motivó la investigación en PCLs termótrópos, que pueden procesarse en fundido utilizando máquinas convencionales de transformación de plásticos. En el diseño estructural de estos polímeros se han utilizado las siguientes aproximaciones para disminuir las altas temperaturas de fusión que presentan polímeros rígidos aromáticos:

- Introducción de ángulos en la cadena.
- Introducción de sustituyentes laterales.
- Alteración de la linealidad de la macromolécula.
- Copolimerización.
- Introducción de espaciadores flexibles entre las unidades mesógenas.

En la Figura 3, se presenta la aproximación utilizada por Hoescht-Celanesse en la serie de poliésteres cristalinos líquidos comercializada como VECTRA. El ácido 6-hidroxi-2-naftoico utilizado como comonomero altera la linealidad y determina que estos copolímeros puedan ser procesados a temperaturas inferiores a  $300^{\circ}\text{C}$ .

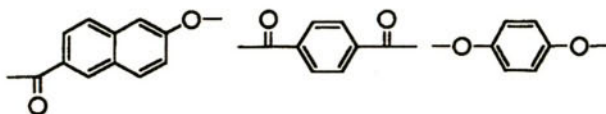


Figura 3. Composición de los poliésteres de la serie VECTRA

Consecuencia del procesamiento en fase nemática estos polímeros presentan interesantes propiedades tecnológicas:

- Baja viscosidad en fundido que condiciona rápidos ciclos de moldeo.
- Bajos coeficientes de expansión térmica.
- Poca fluencia, escasa contracción y alabeo (altas tolerancias).
- Resistencia a disolventes orgánicos y envejecimiento.
- Baja absorción de agua.
- Excelentes propiedades mecánicas.

No obstante la aproximación más utilizada, sobre todo en el ámbito académico, para obtener PCLs termotrópos es la utilización de espaciadores flexibles (e.g. polimetilénicos) que separen las unidades mesógenas. Esta aproximación fue predicha por DeGennes en 1975. En la Figura 4 se presenta un ejemplo de este tipo de PCLs.

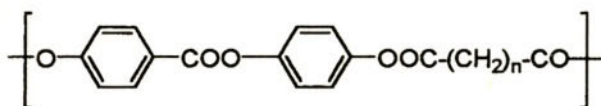


Figura 4. Ejemplo de PCL de cadena principal semiflexible

Los PCLs de cadena principal exhiben en general mesofase nemática. Sólomente en el caso de polímeros semiflexibles con unidades mesógenas con más de tres unidades aromáticas pueden presentar mesofases esmécticas.

En los ejemplos hasta aquí presentados incluyen unidades mesógenas calamíticas en su estructura, pero se han descrito igualmente unidades discóticas.



#### 4. PCLs de cadena lateral

La otra aproximación a PCLs consiste en la incorporación de unidades mesógenas como grupos laterales de una cadena polimérica convencional, usualmente poliacrilatos o polimetacrilatos y polisiloxanos. En este caso es necesario incorporar un espaciador flexible que desacople la tendencia al ovillo estadístico de la cadena polimérica y la tendencia a la ordenación mesomorfa de las unidades mesógenas. Suelen dar lugar a ordenaciones esmécticas.

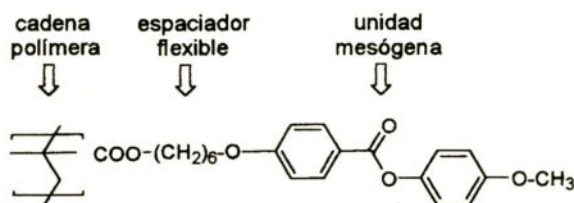


Figura 5. Ejemplo de PCL de cadena lateral

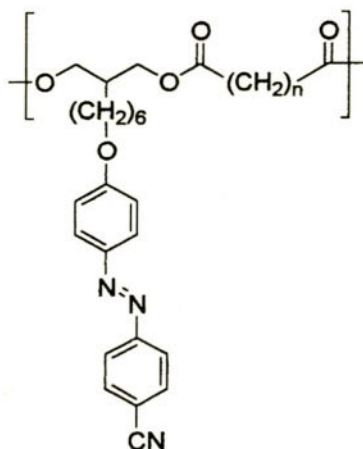


Figura 6. PCL de cadena lateral con grupos azobenceno para memorias almacenamiento óptico

Las propiedades y aplicaciones de este tipo de polímeros son similares a la de los compuestos de bajo peso molecular. Así cuando se incorporan centros quirales, estos polímeros pueden presentar mesofase  $SmC^*$  y, por tanto, propiedades ferroeléctricas. Otro ejemplo de aplicación es la preparación de dispositivos para almacenamiento óptico reversible basado en PCLs de cadena lateral con grupos azobenceno. La isomerización trans-cis-trans de los grupos azobenceno es utilizada para modificar con laser la reorientación de estos grupos en películas de PCLs. Esta infor-

mación puede ser leída posteriormente y volver a la situación inicial mediante ciclos térmicos controlados. En la Figura 6 se observa un polímero de este tipo ampliamente estudiado por investigadores de RisØ Nat. Lab.

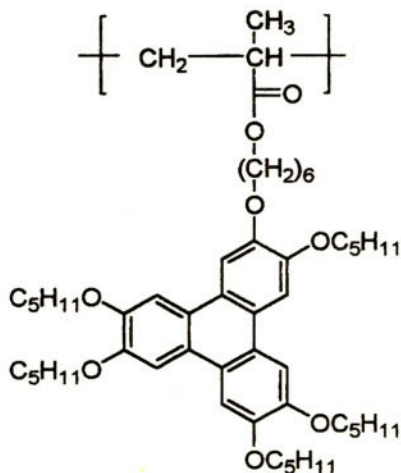


Figura 7. Ejemplo de PCL discótico de cadena lateral

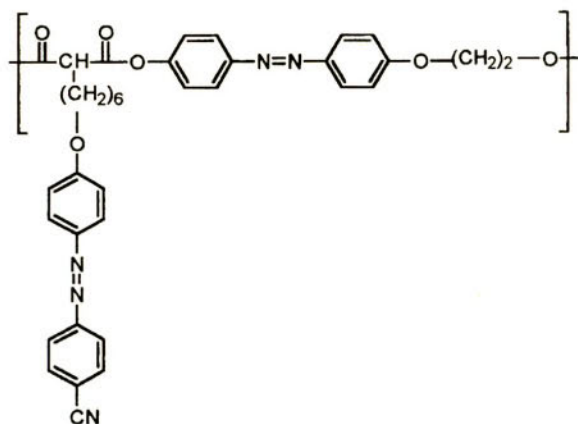


Figura 8. Ejemplo de PCL combinado

Como en el caso de PCLs de cadena principal se han descrito también numerosos ejemplos de incorporación de grupos discóticos en la cadena lateral (en mayor profusión que en la cadena principal, Figura 7). La interesante ordenaciones supramoleculares generadas por apilamientos co-

lumnares son la base de diferentes aplicaciones para estos polímeros (e.g. transporte iónico, fotoconductividad, etc).

## 5. PCLs combinados

Este tipo de polímeros se caracteriza por presentar unidades mesógenas simultáneamente en la cadena principal y lateral. Surgieron como una curiosidad estructural, pero sorprendentemente presentan amplios intervalos de mesofase y se han mostrado como una alternativa interesante a los dos tipos básicos de PCLs previamente descritos. La Figura 8 presenta un ejemplo de este tipo de PCLs.

## 6. Elastómeros cristales líquidos

Cuando polímeros de los descritos previamente se entrecruzan covalentemente, con un bajo grado de entrecruzamiento, se obtienen materiales que en mesofase presentan propiedades típicas de elastómeros. Además, este tipo de materiales presentan una característica peculiar: cuando son sometidos a una tensión mecánica se produce una orientación de los polidominios mesomorfos para obtener un monódominio (que vuelve a polidominio cuando cesa la deformación). Esta propiedad ha sido utilizada para crear un interesante tipo de materiales, que se representan esquemáticamente en la Figura 9.

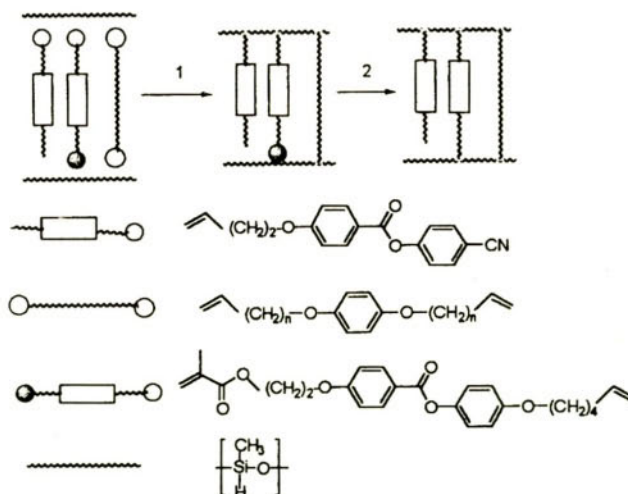


Figura 9. Ejemplos de elastómeros cristales líquidos para generar monodominios estables



Para su síntesis se utilizan monómeros monofuncionales combinados con difuncionales que sirvan de entrecruzantes, pero uno de estos presenta dos grupos funcionales de diferente reactividad. Así en una primera reacción (en el caso de la Figura 6 es una hidrosilación de polisiloxanos) se obtiene un elastómero con grupos funcionales libres; si sometemos en mesofase a este elastómero a una fuerza mecánica puede inducirse un monodominio y si se calienta simultáneamente se fuerza una segunda reticulación que estabiliza este monodominio. De esta forma se obtienen materiales con memoria orientacional: Para ellos se han descrito interesantes propiedades piezoeléctricas o de óptica no lineal

## 7. Redes anisótropas

Las ordenaciones supramoleculares que pueden conseguirse con cristales líquidos pueden ser "fijadas" mediante polimerización si se utilizan cristales líquidos reactivos. Esta idea es la base de la técnica de fotopolimerización in-situ desarrollada por investigadores de Philips para obtener redes anisótropas de orientación controlada. Con este fin se utilizan formulaciones basadas en cristales líquidos fotorreactivos (e.g. con dos grupos acrilatos, metacrilatos o vinil-éteres), un fotoiniciador y un inhibidor térmico. Dicha formulación se puede calentar a temperatura de mesofase y orientarla adecuadamente sin que polimerice gracias al inhibidor térmico. Al ser irradiada, la velocidad de las reacciones fotoiniciadas impide la separación de fases y así se fija la orientación de la fase monómera de forma permanente. La Figura 10 muestra un cristal líquido dirreactivo de amplio uso en la preparación de dispositivos ópticos pasivos mediante esta técnica.

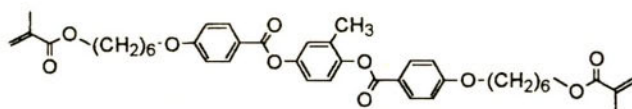


Figura 10. Ejemplo de cristal líquido dirreactivo para preparación de redes anisótropas

Igualmente interesante es la utilización de formulaciones en las cuales se incluye un cristal líquido no reactivo, y que por lo tanto no se une a la red. De esta manera se obtienen geles donde el cristal líquido no reactivo es susceptible de responder a estímulos, e.g. campos eléctricos, y modificar su orientación reversiblemente.

Este breve repaso de las principios estructurales de los PCLs pretende poner de manifiesto las posibilidades de estos materiales para acceder a una gran diversidad de propiedades controlando la ordenación supramolecular. No obstante, el campo de interacción de los cristales líquidos y los polímeros es todavía más amplio. Baste citar como ejemplos el interés despertado por polímeros con cristales líquidos dispersados o por mezclas polímeras utilizando PCLs

## 8. Bibliografía

A continuación se citan algunas revisiones generales, así como una monografía reciente como fuentes bibliográficas para ampliar los conceptos aquí expuestos.

### REVISIONES

- H. Ringsdorf, B. Schlarb, J. Venzmer, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988), 113.  
D. Tanner, J.A. Fitzgerald, B.R. Philips, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng. Adv. Mater.* 28 (1989), 649  
A.A. Collyer, *Mater. Sci. Technol.* 5 (1989), 1989, and *Mater. Sci. Technol.* 6 (1990), 981.  
W. Brostow, *Polymer* 31 (1990), 979.  
C.Noël, P. Navard, *Prog. Polym. Sci.* 16 (1991), 55.  
J. Economy, K. Goranov, *Adv. Polym. Sci.* 117 (1994) 221.

La revista *Progress in Polymer Science* dedicó varios números íntegramente a revisiones de los aspectos más novedosos en este campo (Guest Editor: V. Percec):

- Prog. Polym. Sci.* Vol. 21 nos. 5 y 6 (1996)  
*Prog. Polym. Sci.* Vol. 22 nos. 4 y 5 (1997)

### MONOGRAFÍA RECIENTE

- D.Demus, J. Goodby, G.W. Gray, H.W. Spiess, V.Vill (eds), *Handbook of Liquid Crystals*, Vol 3, High Molecular Weight Liquid Crystals, Wiley-VCH, Weinheim, 1998.





# CONDUCTORES Y SUPERCONDUCTORES MOLECULARES

**Concepció Rovira Angulo**

*Institut de Ciència de Materials de Barcelona (CSIC),*

*Campus Universitari, 08193 Bellaterra*

## Resumen

Se analizan las características electrónicas y estructurales de los materiales supramoleculares que tienen propiedades conductoras y superconductoras, realizando un énfasis especial en el diseño de estos materiales así como en la metodología para su preparación.

**Palabras clave:** Conductividad, Superconductividad, Interacciones  $\pi-\pi$ , Complejos de transferencia de carga, Sales iónico-radicalarias

## 1. Introducción

A pesar de que los compuestos orgánicos han sido considerados tradicionalmente como prototipo de material aislante, ya en 1911 Mc Coy y Moore tenían el presentimiento de que era posible obtener materiales compuestos por radicales orgánicos y que tuviesen propiedades eléctricas.<sup>1</sup> Esta idea que en esos años era poco menos que "ciencia ficción" es hoy una realidad y existen numerosos materiales orgánicos, tanto poliméricos como moleculares, capaces no sólo de conducir la electricidad como los metales sino incluso de ser superconductores.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Mc Coy, H. N.; Moore, W. C. J. Am. Chem. Soc. 1911, 33, 273.

<sup>2</sup> Para una visión global consultar: a) J. B. Torrance, Acc. Chem. Res., 1979, 12, 79. b) F. Wudl, Acc. Chem. Res., 1984, 17, 227. c) J. M. Williams, et al. Science, 1991, 252, 1501-1508. d) D. O. Cowan, F. M. Wygui, Chem. & Eng. N., 1986,

Históricamente el primer compuesto orgánico en el que se observaron indicios de conductividad es un material molecular, concretamente el bromuro de perileno para el que Akamatu *et. al.* reportaron en 1954 una conductividad de  $10^{-1} \text{ S cm}^{-1}$ . También un material molecular, el complejo de transferencia de carga TTF-TCNQ (TTF = Tetratiofulvaleno; TCNQ = tetracianoquinodimetano) fue el primer metal orgánico, descubierto en 1973. A partir de entonces la actividad en el campo de los conductores moleculares es enorme ya que presentan propiedades físicas muy interesantes debido a su baja dimensionalidad y muchos de ellos se comportan a bajas temperaturas como superconductores siendo el  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$  el primer superconductor molecular a presión ambiente descubierto en 1981..

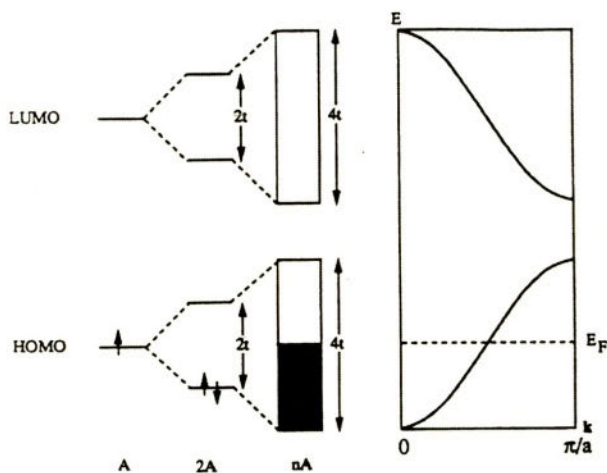


Figura 1. Representación de la formación de bandas de energía a partir del solapamiento de  $n$  moléculas radicalarias cuyos orbitales interactúan con una integral de transferencia  $t$ .  $E_F$  es el nivel de Fermi

Uno de los principales retos de la química supramolecular consiste en poder modular las propiedades físicas de las organizaciones supramoleculares mediante la modificación de su arquitectura de forma controlada. Las herramientas que nos permitirán preparar nuevos sólidos moleculares con propiedades conductoras (semiconductores, metales y superconductores) son además de la síntesis orgánica, para obtener los bloques moleculares adecuados, los criterios de química de estado sólido y el conocimiento de los principios que controlan el transporte electrónico.

64, 28. e) "Introduction to Synthetic Electrical Conductors" Eds. J. Ferraro, J.M. Williams; Academic Press: San Diego, 1987. f) "Organic Superconductor" Eds. T. Ishiguro, K. Yamaji; Spdnger-Veriag; Heidelberg, 1990. g) "The Physics and Chemistry of Organic Superconductor" Eds. G. Saito, S. Kagoshima; Springer-Verlag Bedin, Heidelberg, 1990. h) "Organic Superconductors, Synthesis, Structure, Properties and Theory" J. M. Williams y col. Prentice Hall, New Jersey, 1992. i) "Organic Conductors: Fundamentals and Applications" Ed. J. P. Farges, Marcel Dekker, 1994

## 2. Características de los conductores moleculares

Las condiciones básicas para que en cualquier material tenga lugar transporte electrónico son:

- Formación de bandas de energía
- Ocupación parcial de las bandas en que se encuentra el nivel de Fermi (último nivel energético ocupado)

Es importante que las bandas formadas sean lo más anchas posibles ya que la conductividad eléctrica ( $\sigma$ ) es directamente proporcional a la movilidad ( $\mu$ ) de los portadores de carga ( $e$ ) y esta a su vez es mayor cuanto mayor sea la anchura de banda ( $W$ ).

$$\sigma = n e^2 \mu$$

Las moléculas a escoger como bloques moleculares para formar un sólido conductor deberán tener por lo tanto orbitales  $p$  situados de forma que puedan interaccionar en el sólido con tal de formar bandas de energía y además deben ser capaces de ceder o aceptar electrones con un coste energético bajo para que las bandas formadas esten parcialmente ocupadas. Si pensamos además que lo ideal es obtener sólidos estables tenemos que dirigimos hacia moléculas capaces de formar radicales estables.

Uno de los grupos de compuestos orgánicos con propiedades metálicas y dentro del cual se encuentran la mayoría de los superconductores orgánicos son sólidos moleculares formados por componentes que cumplen los requisitos antes mencionados: Son moléculas planas, dadoras (D) oceptoras (A) de electrones  $\pi$  y en las que sus electrones de valencia se encuentran situados por encima y por debajo del plano medio de la molécula en orbitales  $\pi$  deslocalizados (Figura 2).

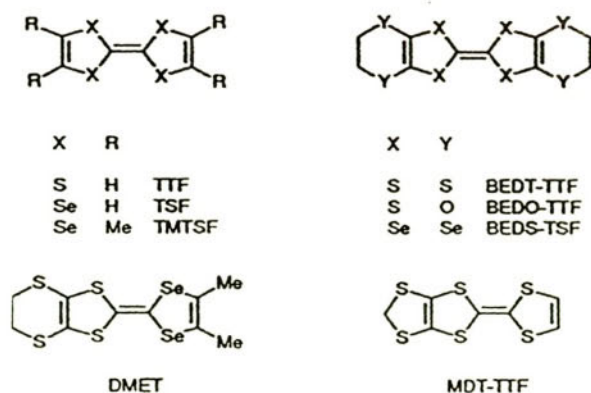
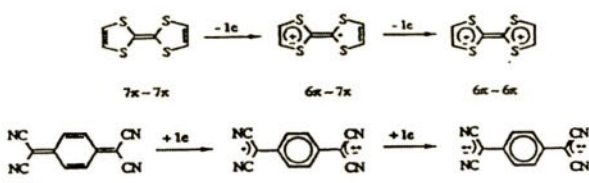


Figura 2a. Dadores  $\pi$ -electrónicos



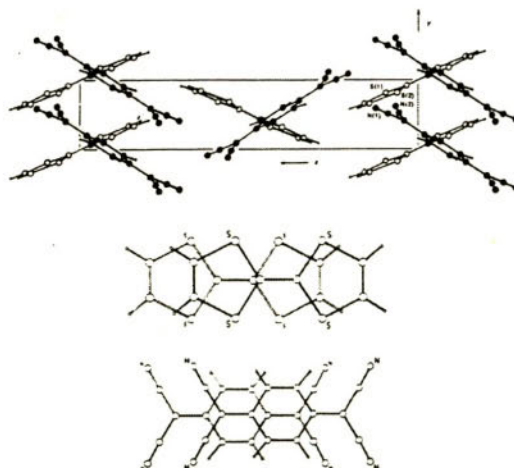
Figura 2b. Aceptores  $\pi$ -electrónicos

Estas moléculas dan lugar a iones radicales estabilizados por deslocalización de la carga a una forma canónica aromática:



y forman sólidos moleculares consistentes en apilamientos paralelos de moléculas superpuestas (Figuras 3 y 4) con distancias interplanares entre moléculas adyacentes pequeñas por lo que se produce un solapamiento de orbitales que da lugar a la formación de la banda.

a)



b)

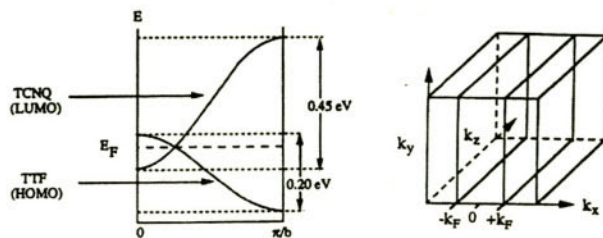
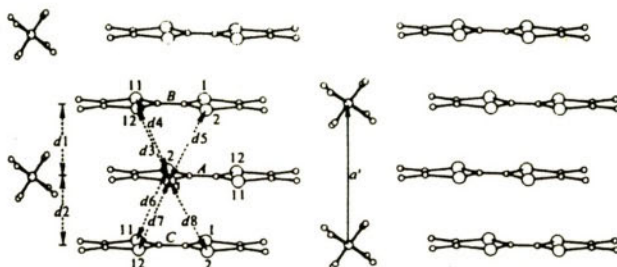
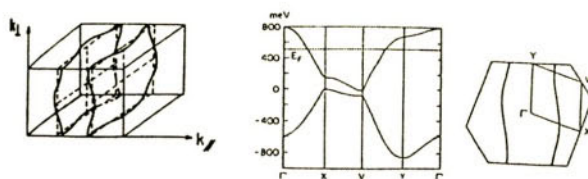


Figura 3. Estructura cristalina (a) y de bandas y superficie de Fermi (b) del TTF-TCNQ

a)



b)

Figura 4. Estructura cristalina (a) y de bandas y superficie de Fermi del (TMTSF)<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub> (b)

Dependiendo de como se produzca la superposición de las moléculas en el cristal y de cual sea el grado de transferencia electrónica se forman distintas estructuras de bandas y en consecuencia se obtienen compuestos que son aislantes, semiconductores, metálicos o superconductores.

Este tipo de moléculas por ser planas tienen una dirección privilegiada de apilamiento lo que provoca que los compuestos que se derivan de ellas sean "quasi unidimensionales" y su conductividad anisotrópica, siendo mucho mayor en la dirección de apilamiento que en las otras direcciones del sólido (Por ejemplo en el TTF-TCNQ la relación es 500 a 1). Este hecho diferencia a los metales orgánicos de los metales clásicos que son conductores tridimensionales y además, provoca que a bajas temperaturas se produzcan cambios de fase de metal a semiconductor o aislante

debidos a la llamada distorsión de Peierls. Esta distorsión provoca un desdoblamiento de la banda semiocupada en dos, una completamente llena y la otra vacía (Figura 6). A este cambio energético se asocia una distorsión estructural por lo que el compuesto pierde su apilamiento regular y pasa a formar dímeros o trímeros.

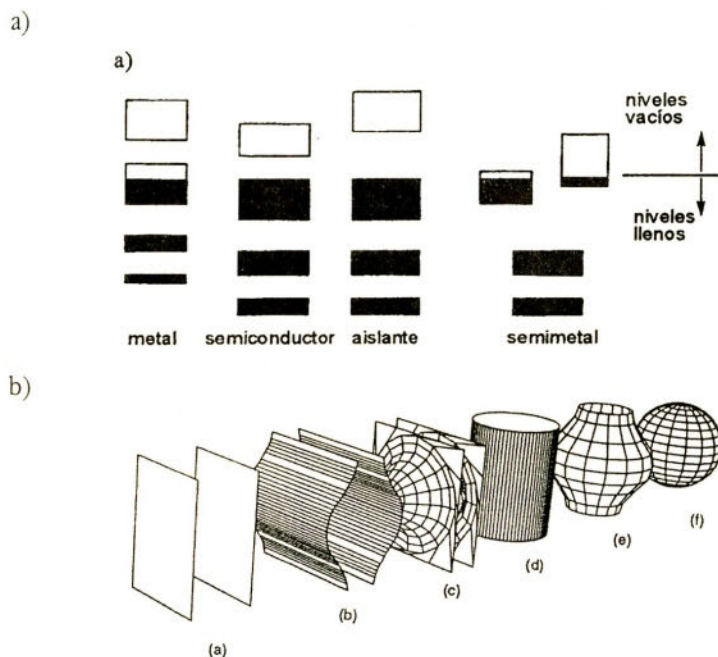


Figura 5. a) Distintas estructuras de bandas de un sólido b) distintas superficies de Fermi de un sólido dependiendo de la dimensionalidad de las interacciones 1D (a), quasi 1D (b), quasi 1D con interacciones isotrópicas transversales (c), 2D isotrópica (d), quasi 2D (e) y 3D isotrópica (f)

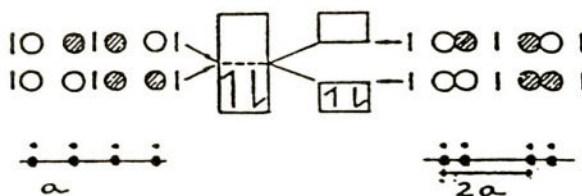


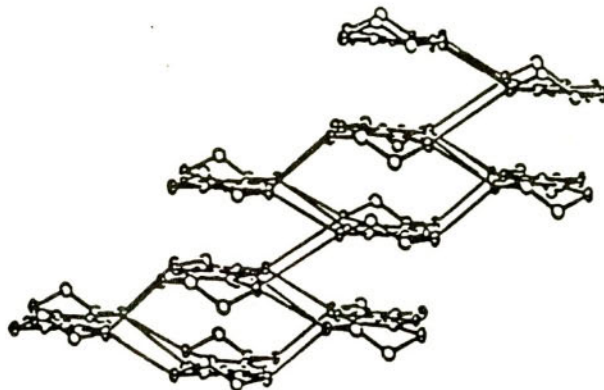
Figura 6. Esquematización de la transición de Peierls

Una manera de evitar estas distorsiones es partir de moléculas capaces de interactuar en el sólido mediante el solapamiento de orbitales en más de una dirección como es el caso por ejemplo de dador BEDT-TTF que forma estructuras en las que interaccionan los apilamientos vecinos

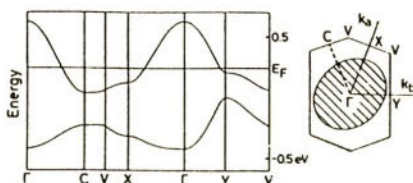
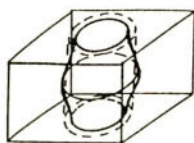


a través de los átomos de azufre externos de las moléculas y tiene estructuras de bandas bidimensionales (figura 7a y 7b). Este hecho permite que en muchas de sus sales se suprima la inestabilidad metal-aislante y se produzca a temperaturas bajas la transición hacia la superconductividad.

a)

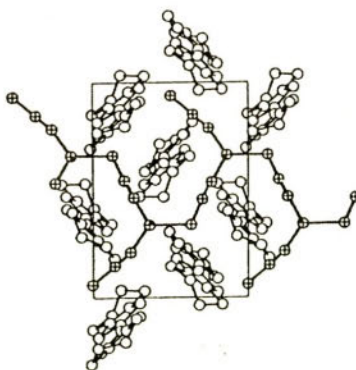
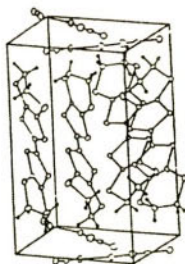


b)



$b-(ET)_xI_3$  (a)

c)



$k-(ET)_xCu(SCN)_2$

Figura 7. a) Estructura cristalina de la fase  $\beta$  de  $ETI_3$ , en las que se muestran los contactos  $S \cdots S$  b) estructura de bandas y superficie de Fermi c) estructura cristalina de la fase  $\kappa$  de  $(ET)_xCu(SCN)_2$ , que muestra una vista lateral y perpendicular al plano conductor

El ejemplo más claro lo tenemos sin embargo en el fullereno  $C_{60}$  (figura 8); este aceptor electrónico por el hecho de tener forma esferoideal y orbitales  $\pi$  radiales posibilita una estructura electrónica tridimensional de los conductores que se derivan de él y algunas de sus sales son los únicos superconductores orgánicos tridimensionales que además tienen la temperatura crítica más alta entre los superconductores orgánicos.<sup>3,4</sup>

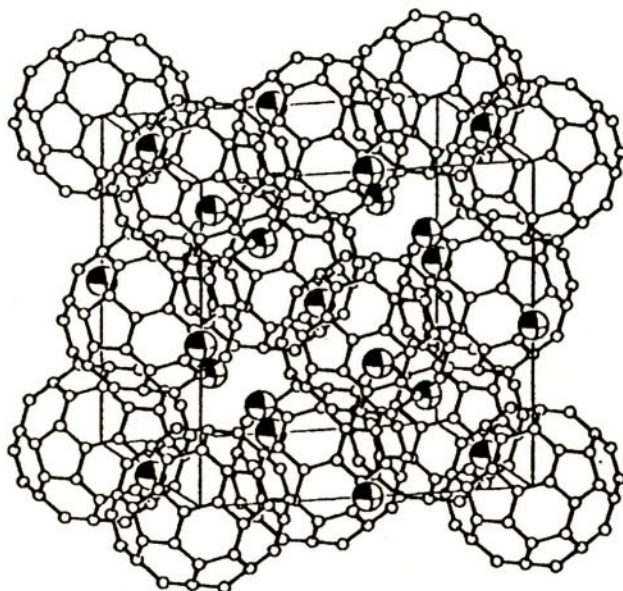


Figura 8. Estructura cristalina del superconductor  $K_3C_{60}$ .

Como se ha mencionado, el grado de transferencia de carga, es decir la distinta ocupación de las bandas afecta también sensiblemente a las propiedades electrónicas. Esto se debe básicamente a que para obtener una conductividad metálica se debe cumplir que la anchura de banda ( $W$ ) debe ser mayor que las repulsiones colombianas ( $U$ ) entre los electrones de conducción cuando se encuentran en una misma molécula ( $W > U$ ). Si se cumple la relación contraria, es decir  $U > W$  los electrones se localizan en cada una de las moléculas y el comportamiento del sólido es de semiconductor aunque tenga bandas semiocupadas, son los llamados aislantes de Mott.<sup>5</sup> Para conseguir un valor bajo de  $U$  las moléculas deberán ser capaces de estabilizar dos electrones (y sus cargas asociadas) y para ello lo más adecuado es que presenten una distribución inhomogénea de carga como sucede en el caso del TCNQ y el TTF y que sean polarizables. Además, para evitar al máximo las repulsiones tanto en una misma molécula ( $U$ ) como entre moléculas adyacentes ( $V$ )

<sup>3</sup> Haddon R. C. y col. *Nature*, 1991, 350, 600.

<sup>4</sup> Morris, D. E. y col. *Science*, 1991, 254, 826.

<sup>5</sup> "Metal-insulator transitions" Ed. P.P. Edwards, C.N.R. Rao, Taylor & Francis, 1995, London.

lo más efectivo es conseguir sólidos parcialmente ionizados en los que existirán moléculas neutras junto a moléculas iónico-radicalarias (figura 9). Los dos potenciales redox de las moléculas tendrán por lo tanto un papel muy importante en la consecución de compuestos con valencia mixta.

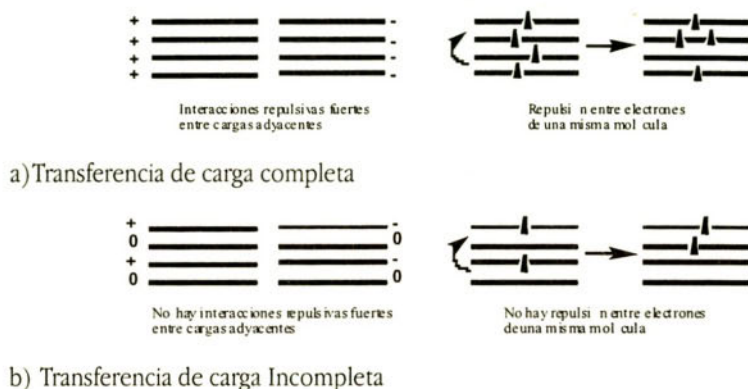


Figura 9, Esquematización de las repulsiones coulombianas en un sólido conductor

Con todo lo expuesto vemos que la síntesis de un nuevo conductor o superconductor orgánico molecular tendrá dos fases:

- Síntesis de dadores o aceptores  $\pi$  adecuados.
- Formación del sólido molecular. Estos los podemos clasificar en dos familias amplias: a) Complejos de transferencia de carga (CTC) entre un dador y un aceptor orgánicos  $D^+A^-$  y b) Sales iónico-radicaladas (SIR) de fórmula  $D^+X^-$  o  $Y^+A^-$  donde X e Y representan iones inorgánicos de capa cerrada.

Posteriormente se deberá determinar la estructura cristalina y electrónica y estudiar las propiedades físicas del sólido supramolecular obtenido con tal de determinar tanto las propiedades eléctricas como magnéticas del mismo. Las correlaciones estructura-propiedad nos permitirán determinar las características moleculares y supramoleculares que resultan favorables para conseguir mejores propiedades.

Una vez que se ha obtenido un nuevo dador o aceptor electrónico, a parte de las caracterizaciones habituales en todo compuesto orgánico es necesario un estudio de su comportamiento redox con tal de saber si será capaz de formar los correspondientes iones radicales en el sólido molecular que de él derive.

La información más inmediata se obtiene mediante voltametría cíclica. En efecto por una parte conoceremos los potenciales a que se forman el ión radical y el ión doble, es decir sabremos si la electroafinidad es suficientemente alta en los aceptores y la energía de ionización suficientemente baja en los dadores para que puedan originar fácilmente los iones radicales y por otra si



éstos una vez generados serán suficientemente estables para cristalizar. Asimismo, la diferencia entre el primer y el segundo potencial nos dará una idea de la repulsión coulombiana intramolecular cuando las moléculas estén doblemente cargadas (U).

Los iones radicales (generados electroquímicamente o por reacción química con un oxidante o un reductor) se estudian también mediante espectroscopía de RPE. Esta técnica nos permitirá comprobar por una parte si el radical generado es todo lo estable que cabe esperar y por otra conocer la distribución de espín en la molécula a través de las constantes de acoplamiento de los distintos átomos que la componen.

### 3. Complejos de transferencia de carga entre dos moléculas orgánicas, un dador y un aceptor electrónico.



Para que un CTC tenga carácter metálico se deben cumplir dos requisitos:

- Uno estructural: se necesita que en el sólido se formen columnas segregadas de dadores y aceptores. De esta forma interaccionarán orbitales HOMO por una parte y orbitales LUMO por otra y se podrán formar bandas de conducción
- Otro electrónico: la transferencia de carga ( $\rho$ ) ha de ser parcial para conseguir compuestos de valencia mixta.

J. B. Torrance<sup>6</sup> estableció una relación aproximada entre el tipo de empaquetamiento y el grado de transferencia de carga de un complejo D:A (1:1) y la diferencia entre el primer potencial de oxidación electroquímico de dador y el de reducción del aceptor  $\Delta E_{\text{redox}} = E_1(A) - E_1(D)$  que se esquematiza en la figura 10.

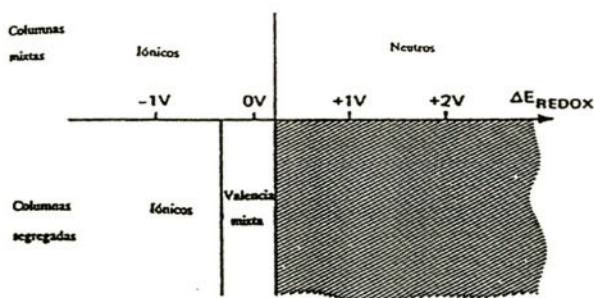


Figura 10. Tipo de CTC obtenido según el valor de  $\Delta E_{\text{redox}}$ .

<sup>6</sup> Torrance, J. B. Acc. Chem. Res., 1979, 12, 79

G. Saito y J. Ferraris<sup>7</sup> realizaron un estudio comparativo de 61 complejos diferentes análogos al TTF:TCNQ (1:1) en el que concluyen que los CTC que tienen una probabilidad grande de ser metálicos son aquellos formados por dadores y aceptores en los que se cumple que  $-0.02 \text{ V} < DE_{\text{redox}} < 0.34 \text{ V}$  y  $0.24 \text{ V} > E_i(\text{D}) > 0.53 \text{ V}$  y  $-0.02 \text{ V} > E_i(\text{A}) > 0.65 \text{ V}$ . Esto equivale a tener un par dador:aceptor cuyos valores de  $E_i(\text{D})$  y  $E_i(\text{A})$  estén comprendidos entre las líneas a y b de la figura 11.

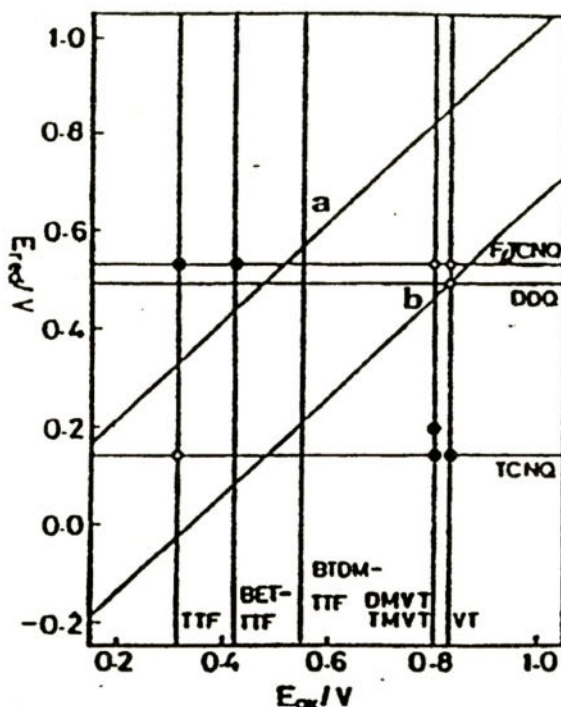


Figura 11. Representación de los potenciales de reducción de aceptores  $\pi$ -electrónicos frente a los potenciales de oxidación de dadores  $\pi$ -electrónicos. los símbolos o y • indican CTC conductores y no conductores respectivamente

Aplicando estos criterios en la elección del par dador-aceptor cuando se quiere obtener un nuevo metal orgánico se tiene una cierta garantía de éxito pero, en ningún caso total. En efecto, si los potenciales del dador y el aceptor son los correctos se podrá formar un complejo con transferencia de carga parcial (valencia mixta) pero el control de la disposición de las moléculas en el sólido es mucho más difícil y depende de factores menos conocidos.

Un punto muy importante para estudiar adecuadamente las propiedades físicas (eléctricas, magnéticas) y estructurales de un nuevo metal orgánico es obtenerlo en forma de monocristales de un tamaño y calidad apropiado. Para ello se siguen diversos procedimientos:

<sup>7</sup> Saito, G., Ferraris, J. P. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1980, 26, 2141

El método más sencillo es mezclar una solución saturada del dador y otra del aceptor a temperatura elevada y dejar enfriar lentamente, escogiendo adecuadamente los disolventes se pueden conseguir buenos resultados. También se pueden obtener cristales apropiados por recristalización de los CTC sólidos obtenidos por evaporación de la solución en que se han formado. Sin embargo, por regla general el método que conduce a mejores resultados es el de difusión lenta, ya sea en un tubo recto o en un tubo en forma de H. Si se utiliza un tubo recto el dador y el aceptor se disuelven por separado en disolventes no miscibles lo que permite la difusión lenta de la disolución del dador neutro en otra del aceptor neutro que se encuentra en la parte inferior del tubo o viceversa. De este modo se forma lentamente en la interfase el complejo de transferencia de carga.

#### 4. Sales iónico-radicalarias (SIR)

A diferencia de los CTC, en la formación de estos sólidos moleculares sólo interviene un tipo de molécula orgánica con carácter dador o aceptor electrónico, capaz de originar iones radicales. La neutralidad del sólido la confiere un contraión inorgánico de capa electrónica cerrada. Los podemos dividir en dos categorías:

##### 1. Sales de aniones radicales $(A)_n(Y)_n(\text{disolvente})$

- |                      |   |
|----------------------|---|
|                      | — Tetracianoquinodimetano (TCNQ) y análogos |
| Acceptores $\pi$ (A) | — Dicianoquinonadiiminas (DCNQI)            |
|                      | — Ditiolatos                                |
|                      | — Quinonas como el cloraniolo               |
|                      | — Metales                                   |
| Contraiones (Y)      | — Amonios cuaternarios                      |
|                      | — Sulfonios, fosfonios                      |

##### 2. Sales de cationes radicales $(D)_n(X)_n(\text{disolvente})$

- |                   |  |
|-------------------|--|
|                   | — Arenos   |
| Dadores $\pi$ (D) | — Tetratietetraceno (TTT)  |
|                   | — Porphirinas y ftalocianinas  |
|                   | — Tetraiafulvaleno (TTF) y derivados   |
|                   | — Monovalentes de distintas geometrías: tetraédricos ( $XO_4^-$ ), octaédricos ( $XF_6^-$ ), lineales ( $I_3^-$ ) etc. |
| Contraiones (X)   | — Divalentes: ( $XF_6^{2-}$ )  |
|                   | — Clusters: ( $ReSeCl_5^{3-}$ ), polioxo-metalatos etc.  |
|                   | — Poliméricos: $M_x(CN)_y$ , $Cu_x(NCS)_y$ , $Cu[N(CN)_2]Br$ , etc.  |

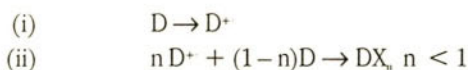


Como en el caso de los CTC, para que presenten conductividad eléctrica deben ser sales de valencia mixta y su estructura cristalina la adecuada para obtener un solapamiento continuo de los orbitales p. Cuando la estequiometría de la sal y la carga del contraión es conocida se sabe de inmediato si el compuesto obtenido es de valencia mixta, para iones monovalentes se deberá cumplir que  $m > n$  y en este caso  $r < 1$ .

Las características del contraión como son geometría, forma, volumen, carga y naturaleza magnética juegan un papel muy importante en las propiedades de estos compuestos ya que la estructura del sólido molecular viene determinada en gran parte por estas características. Se conocen numerosos casos en que la misma molécula orgánica forma con aniones monovalentes de geometría distinta compuestos con propiedades que van desde aislantes hasta superconductores. No existe a priori criterio alguno que permita predecir el efecto de los distintos iones sobre las propiedades de las sales de transferencia de carga. Por lo tanto si se desea obtener metales orgánicos partiendo de un nuevo dador o aceptor electrónico es necesario sintetizar y estudiar un número elevado de sales con contraiones de diferente naturaleza. A posteriori, basándose en los resultados obtenidos será posible establecer algún criterio de geometría, morfología y volumen que permita escoger nuevos aniones con más probabilidades de éxito.

Las sales de un dador electrónico se pueden obtener por oxidación directa, por metátesis, por oxidación fotoquímica o por oxidación electroquímica. Tanto el método de obtención como las condiciones experimentales influyen enormemente en la estequiometría de la sal y en su morfología y estructura en estado sólido.

En el proceso de síntesis hay dos fases diferenciadas, formación del ión radical a partir de la molécula neutra y cristalización de la sal que se forma entre este ión orgánico y el contraión deseado. En este proceso de cristalización es importante que intervengan moléculas neutras para dar lugar a sales de valencia mixta:



La técnica que da los mejores resultados es la electrocristalización que consiste en la formación del ion radical por oxidación o reducción electroquímica y cristalización simultánea de la sal derivada con el contraión inorgánico del electrolito soporte.

En el esquema siguiente (figura 12) se representa una celda electroquímica de las más utilizadas.

Si se quiere obtener una sal derivada de un dador electrónico, en el compartimento anódico se introduce una disolución muy diluida del dador y otra mas concentrada de una sal de fondo y en el catódico sólo la solución de la sal de fondo. Se aplica una corriente muy pequeña (entre 0.5 y 5  $\mu\text{A}$ ) con tal de que el proceso sea lo más lento posible para favorecer por una parte la coexistencia de moléculas neutras y moléculas cargadas durante todo el proceso de cristalización y por otra el crecimiento lento del cristal. Por lo general en una semana se observa crecimiento de cristales sobre el ánodo.

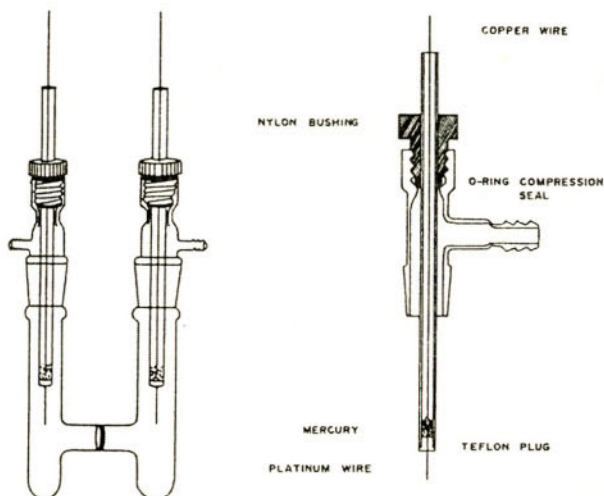


Figura 12. Celda para electrocristalización

El papel de las sales de fondo en las electrocristalizaciones es doble, por una parte aseguran la conductividad actuando como electrólito soporte y por otra aportan el contraión de la sal iónico radicalaria a formar. Las sales de fondo mas utilizadas para la formación de derivados de dadores  $\pi$ -electrónicos son sales de amonio cuaternario debido a que en general son solubles en la mayoría de los disolventes orgánicos utilizados.

La modificación de cualquiera de las variables experimentales de la electrocristalización como son disolvente, concentración, intensidad de corriente, área del electrodo, temperatura y tiempo conlleva por lo general la variación de la sal obtenida, partiendo de los mismos productos iniciales, ya sea en su estequiometría, en su estructura cristalina (distintas fases con una misma estequiometría) o en la calidad de los cristales obtenidos. Así pues, en muchos casos es necesario llevar a cabo varios experimentos para optimizar el proceso de obtención de una sal determinada. Se debe resaltar que no siempre la reproducibilidad de los experimentos es buena y que además, en un mismo experimento se pueden obtener varias fases distintas como ocurre por ejemplo con las sales del dador BEDT-TTF (o ET)  $(\text{ET})_2\text{I}$ , y  $(\text{ET})_2(\text{ReO}_4)$ . Así, la sal  $(\text{ET})_2\text{I}$  cristaliza en el mismo experimento en tres fases distintas ( $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$ ) con características estructurales y propiedades eléctricas muy diferentes (de aislante a superconductor). Esto es debido a que los polimorfos tienen energías muy parecidas aunque en ellos varía tanto el solapamiento intra como interapilamiento (ver figura 13). El polimorfo con la estructura  $\beta$  que tiene las interacciones intraapilamientos del tipo lineal b) y el solapamiento intraapilamientos a) es superconductor mientras que si el solapamiento intraapilamiento es del tipo b) es metálico o semiconductor si el solapamiento es del tipo c).

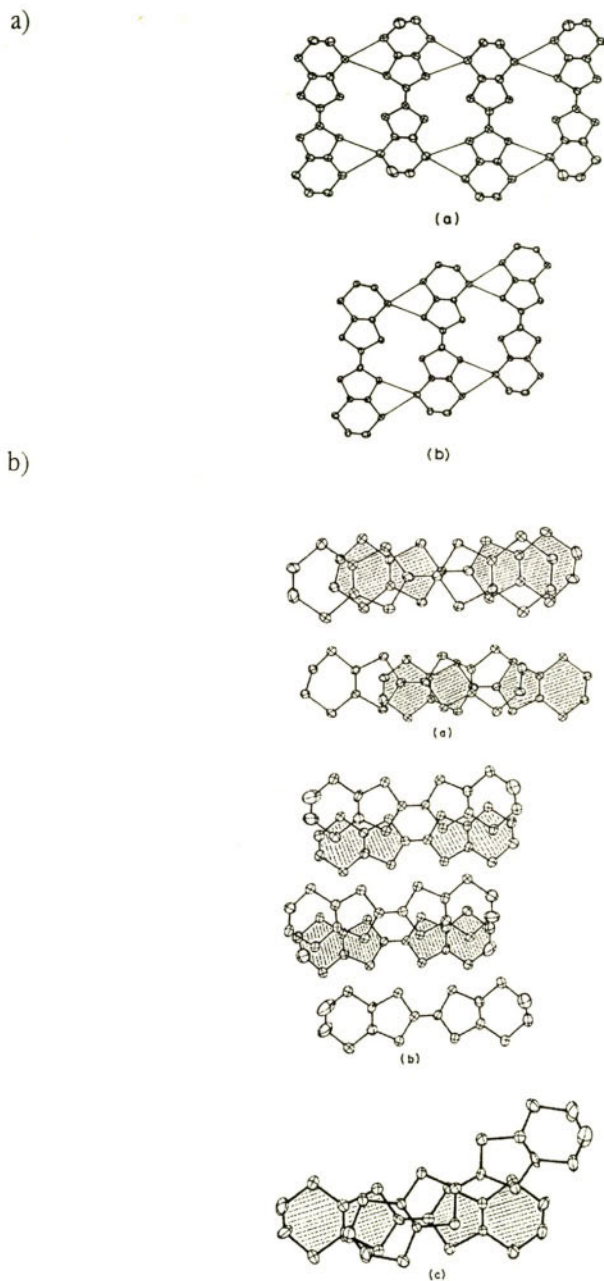


Figura 13. Ilustración de los distintos tipos de empaquetamiento interapilamiento (a) e intrapilamiento (b) en los polimorfos de las sales derivadas del dador ET



Para distinguir entre las distintas fases sin necesidad de resolver su estructura cristalina resulta muy útil la Resonancia Paramagnética Electrónica. En efecto, tanto el factor de Landé ( $g$ ) como la anchura de línea varía de una fase a otra. El ejemplo del  $(\text{ET})_2\text{I}_3$ , es muy representativo ya que la fase superconductora (b) tiene una anchura de línea de 21 gauss mientras que en la fase a que es metálica hasta 135 K el valor es de 94 gauss.

## 5. Caracterización de Iso sólidos moleculares

Los sólidos moleculares (CTC o SIR) obtenidos se caracterizan mediante el estudio de sus propiedades eléctricas, magnéticas y ópticas y la determinación de su estructura cristalina que permite calcular además la estructura de bandas del sólido.

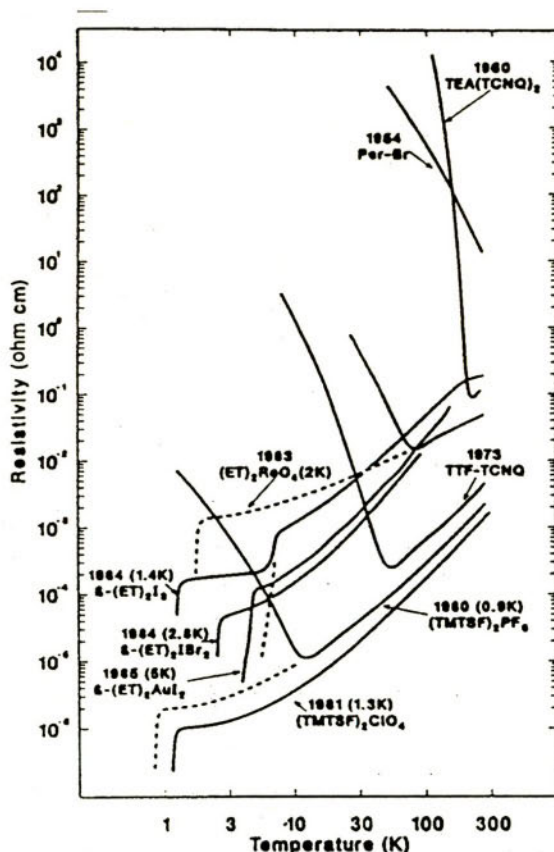


Figura 14. Resistividad eléctrica de diferentes metales orgánicos. La temperatura crítica de los superconductores está indicada entre paréntesis

Para determinar si el sólido obtenido es un "metal orgánico" se debe medir su conductividad en función de la temperatura. Si el compuesto se comporta como un metal la conductividad aumentará al disminuir la temperatura hasta llegar a la denominada temperatura de transición en que pasará a ser aislante o bien a temperaturas menores superconductor. Por el contrario, si es semiconductor la conductividad disminuirá al disminuir la temperatura. En la figura 14 se ilustra el comportamiento de distintos compuestos con conductividad eléctrica.

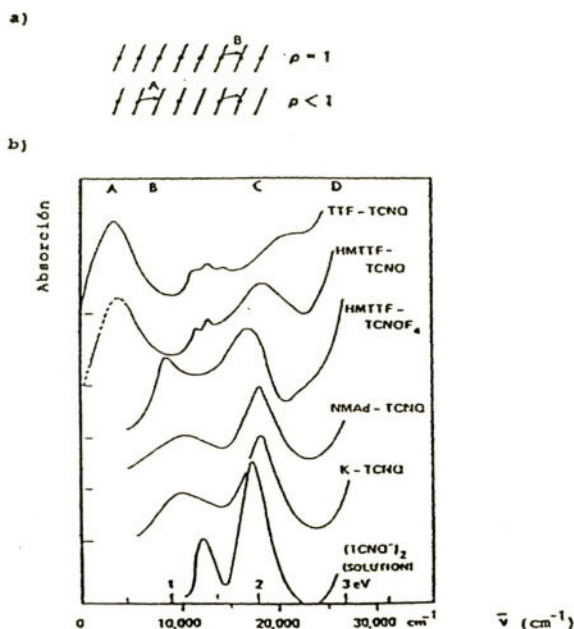


Figura 15. a) Diagrama esquemático de las transiciones electrónicas b) Espectro de absorción óptica de algunos CTC derivados del TCNO

Las medidas de conductividad deben realizarse sobre monocristal ya que las realizadas con muestras policristalinas tendrán siempre un valor más bajo de conductividad debido a los defectos entre granos. Estas medidas requieren además de un cristal apropiado una gran meticulosidad y experiencia. Por ello es conveniente disponer de otra técnica que nos pueda dar idea de la posibilidad de que un determinado compuesto sea metálico. El método más sencillo es observar la banda de transferencia de carga "A" en el correspondiente espectro electrónico. En efecto, ya hemos comentado que uno de los requisitos para obtener un metal orgánico es que el compuesto debe tener valencia mixta y los compuestos con estas características poseen una banda de energía baja (en la zona del infrarrojo cercano) llamada banda "A" correspondiente a transiciones electrónicas intermoleculares de transferencia de carga entre moléculas con carga y moléculas neutras<sup>8</sup>.

<sup>8</sup> Torrance, J. B., Scott, B. A., Kaufman, F. B. Solid State Commun., 1975, 17, 1369.

También en el infrarrojo aparecen para los compuestos de valencia mixta bandas anchas, denominados modos  $a_g$ , correspondientes al acoplamiento de los electrones de conducción con las vibraciones de los enlaces de la molécula (figura 16).<sup>9</sup> En la figura 15 se ilustran los espectros de distintos compuestos de valencia mixta y totalmente iónicos.

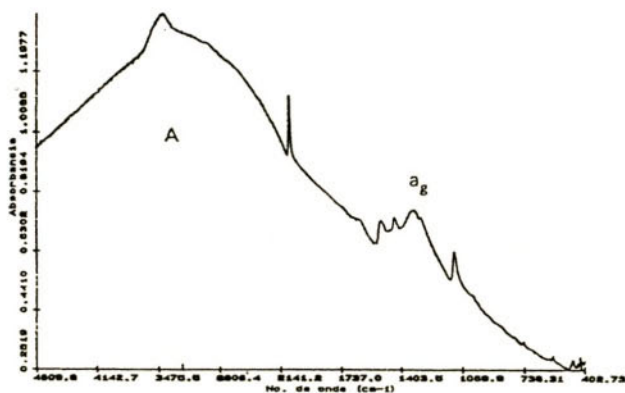


Figura 16. Espectro IR de la sal de valencia mixta (BET-TTF)SCN

<sup>9</sup> M. Meneghetti, C. Pecile Phys. Rev. B, 1990. 42, 1605.



# MEDIDA DE LAS PROPIEDADES ELÉCTRICAS, MAGNÉTICAS Y ÓPTICAS EN CONDUCTORES MOLECULARES

**Carlos J. Gómez García**

*Dpto. de Química Inorgánica. Univ. de Valencia,*

*C/ Dr. Moliner, 46100 Burjasot (Valencia)*

*e-mail: carlos.gomez@uv.es*

*http://www.uv.es/~uimm*

## **Resumen:**

La caracterización de los materiales moleculares conductores y/o magnéticos implica la utilización de un gran número de técnicas: (i) medidas de transporte (poder termoeléctrico y conductividad eléctrica d.c. en función de diversas variables como la temperatura, la presión, la presencia de un campo magnético y su orientación con respecto al cristal, etc.), (ii) medidas magnéticas (espectroscopía de resonancia de spin electrónico en función de la temperatura y de la orientación del cristal con respecto al campo magnético, susceptibilidad magnética en función de la temperatura y magnetización) y (iii) medidas ópticas (espectroscopías ultravioleta-visible, infrarroja y raman). En esta contribución se indican los fundamentos de cada una de estas técnicas, la forma de realizar cada tipo de medida indicando las necesidades experimentales e instrumentales y por último se explica la forma de extraer información de todas estas medidas mediante la interpretación de los resultados y su ajuste a modelos teóricos.

*Palabras clave:* conductores orgánicos, magnetismo molecular, conductividad eléctrica, susceptibilidad magnética, resonancia de spin electrónico, espectroscopías ópticas.

## **1. Introducción**

Dentro de la química y física de los materiales moleculares, uno de los objetivos más buscados es el diseño, síntesis y caracterización de materiales con propiedades eléctricas de interés (conductividad y superconductividad)<sup>1</sup>. Esta búsqueda ha conocido dos grandes impulsos: en

<sup>1</sup> (a) Williams, J. M.; Ferraro, J. R.; Thorn, R. J.; Carlson, K. D.; Geiser, U.; Wang, H. H.; Kini, A. M.; Whangbo M. H. *Organic Superconductors. Synthesis, Structure, Properties and Theory*; Grimes, R. N., Ed.; Prentice Hall: Englewood Cliffs, New Jersey, **1992**; (b) Ishiguro, T.; Yamaji, K. *Organic Superconductors*, Springer Series in Solid State Sciences, vol. 88, Springer-Verlag, Berlin, **1990**; (c) Adam, M.; Müllen, K. *Adv. Mater.* **1994**, *6*, 439; (d) Graja, A. *Low Dimensional Organic Conductors*. World Scientific Publishing, Singapore, **1992**.

1973, con la síntesis del primer conductor orgánico:<sup>2</sup> (TTF)(TCNQ) y en 1980, con el descubrimiento de la superconductividad en las llamadas sales de Bechgaard.<sup>3</sup> Este hallazgo puso a trabajar en este área a un gran número de grupos y en tan sólo diez años se han conseguido superconductores con transiciones por encima de los 12 K. Estos materiales, denominados genéricamente metales orgánicos o metales sintéticos, pueden ser clasificados, de acuerdo a su composición, en dos grandes grupos: complejos de transferencia de carga (CTC) y sales radicales (SR). Estas últimas pueden, a su vez, dividirse en sales de cationes radicales (SCR) y sales de aniones radicales (SAR). Los CTC están formados por un dador y un aceptor que poseen un potencial de ionización y una afinidad electrónica próximas, lo que permite que se produzca una transferencia de carga (no entera) del dador al aceptor (el caso límite, de transferencia de una carga entera, correspondería a una reacción clásica de tipo redox). Las sales radicales están formadas por un radical orgánico (catiónico o aniónico) y su correspondiente contraión (ver tabla 1).

De todos los materiales moleculares, las SCR son las que han dado un mayor número de compuestos conductores y superconductores, y son las más estudiadas y caracterizadas. Estas sales están formadas por un radical orgánico, que actúa como dador electrónico, y un contraión más o menos simple, que puede jugar un papel decisivo en las propiedades estructurales, electrónicas y magnéticas del material.

**Tabla 1.** Clasificación de las sales radicales y de los complejos de transferencia de carga.

	<b>Dadores</b> (TTF, Per,...)	<b>Cationes</b> (K <sup>+</sup> , TBA <sup>+</sup> ,...)
<b>Aceptores</b>	CTC	SAR
(TCNQ, C <sub>60</sub> ,...)		
<b>Aniones</b>	SCR	sales iónicas
(Cl <sup>-</sup> , I <sub>3</sub> <sup>-</sup> , MX <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ,...)		

Los radicales orgánicos más utilizados son el tetratiofulvaleno (TTF para los amigos) y sus derivados, entre los que destaca el bis-etilénditio-tetratiofulvaleno (BEDT-TTF ó ET, en honor al personaje de Steven Spielberg, descubierto el mismo año que nuestro dador, ver figura 1). Como contraiones se han utilizado los más diversos aniones, desde entidades simples monovalentes como I<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, CN<sup>-</sup>, SCN<sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>,... hasta grandes polianiones con cargas de hasta -6, como β-[Mo<sub>8</sub>O<sub>26</sub>]<sup>-4</sup>, [XW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]<sup>-8+n</sup> (X<sup>+n</sup> = P<sup>V</sup>, Si<sup>IV</sup>, Fe<sup>III</sup>, Co<sup>II</sup>, Cu<sup>II</sup>,...), [P<sub>2</sub>M<sub>18</sub>O<sub>62</sub>]<sup>-6</sup> (M = W y Mo), etc.

<sup>2</sup> Ferraris, J.; Cowan, D. O.; Walatka, V. J.; Perlstein, J. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 948.

<sup>3</sup> Se denomina así a un conjunto de sales de cationes radicales formadas por el dador TMTSF con aniones simples (**PF<sub>6</sub>**, **AsF<sub>6</sub>**, **TaF<sub>6</sub>**, **NbF<sub>6</sub>**, **SbF<sub>6</sub>**, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, **ReO<sub>4</sub>**<sup>-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, BrO<sub>4</sub><sup>-</sup>, IO<sub>4</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, FSO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup> y TeF<sub>6</sub><sup>-</sup>), de las cuales seis (en negrita) presentan superconductividad a temperaturas muy bajas (T<sub>c</sub> < 1 K) a presiones elevadas (5-12 kbar) y una de ellas, (TMTSF)<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub>, a presión ambiente: (a) Bechgaard, K.; Jacobsen, C. S.; Mortensen, K.; Pedersen, M. J.; Thorup, N. *Solid State Commun.* **1980**, *33*, 1119; (b) Bechgaard, K.; Carneiro, K.; Rasmussen, F. G.; Olsen, K.; Rindorf, G.; Jacobsen, C. S.; Pederson, H. J.; Scott, J. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 2440.

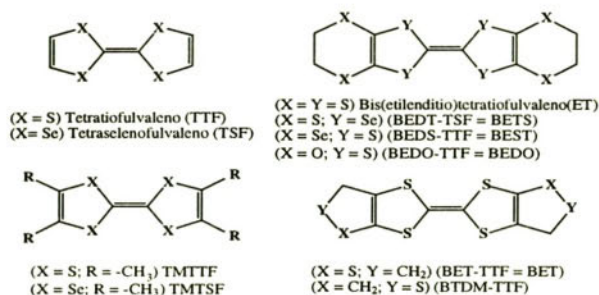


Figura 1. Retrato de familia del TTF

Aunque a priori es imposible predecir con exactitud las propiedades eléctricas que tendrá un material de este tipo, sí se conocen las dos condiciones que éste debe cumplir para ser un conductor eléctrico: (i) Desde el punto de vista estructural, estos materiales deben presentar apilamientos homogéneos y uniformes (generalmente mono o bi-dimensionales) del dador orgánico que permitan una transferencia electrónica entre las moléculas del dador. (ii) Desde el punto de vista electrónico, es necesaria la existencia de un estado de valencia mixta en las moléculas que forman estos apilamientos. Para obtener la primera condición se han realizado múltiples esfuerzos sintéticos que han dado lugar a un gran número de derivados del TTF donde se ha aumentado el número de heteroátomos (el ET es un claro ejemplo, donde hay 8 átomos de azufre), o bien se han sustituido éstos por átomos con orbitales más extendidos que favorezcan las interacciones entre moléculas (de hecho, los primeros superconductores se obtuvieron con el tetrametil-tetraselenofulvaleno, TMTSF, un derivado del TM-TTF en el que sus 4 átomos de S han sido sustituidos por Se, ver figura 1). Los principales logros en la carrera hacia la síntesis de materiales conductores y superconductores con temperaturas críticas cada vez más elevadas se resume en la tabla 2:

**Tabla 2.** Resumen de la historia de los metales sintéticos

Año	Acontecimiento
1962	Síntesis del TCNQ
1963	Síntesis de sales de TCNQ: C <sub>5</sub> (TCNQ) <sub>3</sub>
1970	Síntesis de TTF
1973	(TTF)(TCNQ), el primer metal orgánico
1976	Síntesis de TMTSF
1978	Síntesis del BEDT-TTF (ET)
1979	Síntesis de (TMTST)(DMTCNQ) ( $\sigma = 10^5 \text{ S.cm}^{-1}$ a P = 10 kbar, T = 1 K)
1979	Sales de Bechgaard: (TMTSF) <sub>2</sub> X, primeros superconductores (SC) orgánicos (a P elevadas)



Año	Acontecimiento
1981	(TMTSF) <sub>2</sub> ClO <sub>4</sub> , 1 <sup>er</sup> SC orgánico a P ambiente
1983	(ET) <sub>2</sub> ReO <sub>4</sub> , primer SC con un dador con S
1984-86	Síntesis de la serie $\beta$ -(ET) <sub>2</sub> X (X = I <sub>3</sub> <sup>-</sup> , IBr <sub>2</sub> <sup>-</sup> , AuI <sub>2</sub> <sup>-</sup> ), T <sub>c</sub> = 1.4, 2.8 y 5.0 K
1986-89	Sales de Ni(dmit) <sub>2</sub> <sup>-n</sup> , T <sub>c</sub> = 1.6-5.9 a P elevadas
1987-88	$\kappa$ -(ET) <sub>2</sub> Cu(SCN) <sub>2</sub> , T <sub>c</sub> = 10.4 K (MDT-TTF) <sub>2</sub> AuI <sub>2</sub> , primer SC con un dador asimétrico (T <sub>c</sub> = 4.5 K)
1989	Síntesis de BEDO-TTF y de sus sales radicales Síntesis de (BEDO-TTF) <sub>3</sub> Cu <sub>2</sub> (CN) <sub>3</sub> , primer SC con un dador con O
1990	$\kappa$ -(ET) <sub>2</sub> Cu[N(CN) <sub>2</sub> ]X (X = Cl/Br) T <sub>c</sub> = 12.8/11.6 K
1995	1 <sup>er</sup> superconductor con un anión paramagnético: (ET) <sub>4</sub> (H <sub>3</sub> O)Fe(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CN (T <sub>c</sub> = 8.5 K)

Entre las ventajas de los materiales moleculares conductores destaca su ligereza (densidades de 1.5-2.0 g.cm<sup>-3</sup>, frente a los  $\approx$  9 g.cm<sup>-3</sup> del cobre o los  $\approx$  7 g.cm<sup>-3</sup> de los superconductores cerámicos), su alto control de impurezas y su baja generación de calor. Su ligereza los hace buenos candidatos para ser usados en la industria automovilística y aeronáutica, donde se busca reducir el peso al mínimo. También han sido propuestos para su uso en motores eléctricos compactos de alta eficacia y, dado que disipan muy poco calor, en la construcción de circuitos de alta densidad para ordenadores. Incluso han sido utilizados como componentes fotorresistentes.

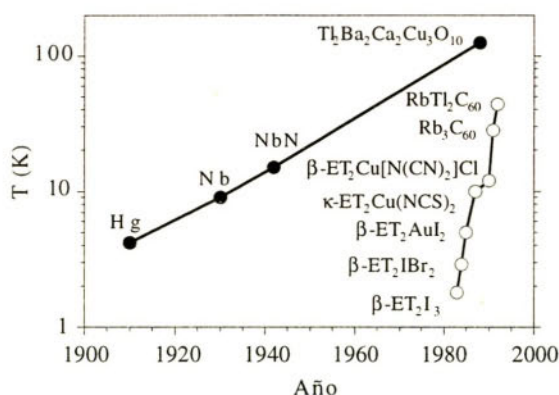


Figura 2.  $T_c$  frente al año de descubrimiento de los superconductores óxidos cerámicos (círculos negros) y de los orgánicos, incluyendo los derivados de los fullerenos (círculos blancos).

Pero estos materiales, además de su interés como posibles conductores eléctricos orgánicos, han despertado un gran interés desde que en 1980 se anunciara el descubrimiento de la superconductividad (a presiones elevadas) en las ya mencionadas sales de Bechgaard. Desde entonces, un gran número de superconductores orgánicos moleculares ha sido descubierto. Así, en la actualidad se conocen más de 50 superconductores orgánicos con temperaturas críticas que alcanzan los 12 K (ver tabla 3) a presión ambiental. Aunque estas temperaturas críticas están aún bastante alejadas de las alcanzadas con los superconductores cerámicos, la progresión sufrida por aquellos en los últimos años, así como el mejor conocimiento que tenemos de la química sintética de estos materiales moleculares, hace pensar que en un futuro próximo se alcancen temperaturas críticas más elevadas (ver figura 2).

No obstante, como en todo material molecular, el control de las propiedades de éste está aún lejos de ser conseguido, ya que, si bien podemos diseñar las moléculas a voluntad (especialmente los dadores orgánicos), el control de la disposición específica de estas moléculas en un sólido tridimensional con el fin de obtener una(s) propiedad(es) determinada(s), no es posible.

Paralelo al incremento en la investigación de estos metales sintéticos, ha habido un desarrollo de las técnicas que se utilizan en su caracterización. El hecho de que no siempre es fácil la obtención de estos materiales como monocristales aptos para la determinación estructural por difracción de rayos-X, hace que un gran número de técnicas sean necesarias para su caracterización física. Además, aún cuando se conoce la estructura de estas sales radicales, el estudio de sus propiedades físicas hace que técnicas como la resonancia paramagnética electrónica (EPR), las espectroscopías UV-VIS, I.R. y Raman, las medidas de susceptibilidad magnética estática y de magnetización, las medidas de conductividad eléctrica sobre monocristal a presión ambiente y a altas presiones, de magnetorresistencia y de poder termoeléctrico, se hayan convertido en rutinarias.

**Tabla 3.** Principales superconductores orgánicos de la familia del TTF y sus temperaturas críticas.

Compuesto	$T_c$ (K) (P)
(TMTSF) <sub>2</sub> ClO <sub>4</sub>	1.4
(TMTSF) <sub>2</sub> PF <sub>6</sub>	1.2 (6.5 kbar)
(TMTSF) <sub>2</sub> AsF <sub>6</sub>	1.3 (9 kbar)
(TMTSF) <sub>2</sub> SbF <sub>6</sub>	0.4 (11 kbar)
(TMTSF) <sub>2</sub> TaF <sub>6</sub>	1.4 (12 kbar)
(TMTSF) <sub>2</sub> ReO <sub>4</sub>	1.3 (9.5 kbar)
(TMTSF) <sub>2</sub> FSO <sub>3</sub>	3 (5 kbar)
(ET) <sub>2</sub> ReO <sub>4</sub>	2 (4.5 kbar)
α-(ET) <sub>2</sub> I <sub>3</sub>	7-8
αβ-(ET) <sub>2</sub> I <sub>3</sub>	2.5-6.9
β-(ET) <sub>2</sub> I <sub>3</sub>	1.4
β <sub>H</sub> -(ET) <sub>2</sub> I <sub>3</sub>	8.1
β*-(ET) <sub>2</sub> I <sub>3</sub>	8 (0.5 kbar)

Compuesto	T <sub>c</sub> (K) (P)
$\gamma$ -(ET) <sub>2</sub> I <sub>2.5</sub>	2.5
$\varepsilon$ -(ET) <sub>2</sub> I <sub>3</sub> (I <sub>8</sub> ) <sub>0.5</sub>	2.5
$\alpha$ -(ET) <sub>2</sub> I <sub>3</sub> (dop I <sub>2</sub> )	3.3
$\varepsilon\theta\beta$ -(ET) <sub>2</sub> I <sub>3</sub>	6
$\theta$ -(ET) <sub>2</sub> I <sub>3</sub>	3.6
$\kappa$ -(ET) <sub>2</sub> I <sub>3</sub>	3.6
$\theta$ -(ET) <sub>2</sub> (I <sub>3</sub> ) <sub>1-x</sub> (AuI <sub>2</sub> ) <sub>x</sub>	3.6
$\kappa$ -(ET) <sub>2</sub> (I <sub>3</sub> ) <sub>1-x</sub> (AuI <sub>2</sub> ) <sub>x</sub>	3.6
$\beta$ -(ET) <sub>2</sub> IBr <sub>2</sub>	2.8
$\beta$ -(ET) <sub>2</sub> AuI <sub>2</sub>	5.0
(ET) <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	2 (16 kbar)
(ET) <sub>4</sub> Hg <sub>3</sub> Cl <sub>8</sub>	5.3 (29 kbar)
(ET) <sub>4</sub> Hg <sub>2.89</sub> Br <sub>8</sub>	4.3-6.7 (3.5 kbar)
(ET) <sub>4</sub> Hg <sub>1.41</sub> Br <sub>4</sub>	2.0
$\beta$ -(ET) <sub>1.96</sub> (MET) <sub>0.04</sub> I <sub>3</sub>	4.6
$\kappa$ -(ET) <sub>2</sub> Cu(NCS) <sub>2</sub>	10.4
$\kappa$ -(d-ET) <sub>2</sub> Cu(NCS) <sub>2</sub>	11.4
$\kappa$ -(ET) <sub>2</sub> Cu[N(CN) <sub>2</sub> ]Br	11.6
$\kappa$ -(ET) <sub>2</sub> Cu[N(CN) <sub>2</sub> ]Cl	12.8 (0.3 kbar)
$\kappa$ -(ET) <sub>2</sub> Ag(CN) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	5.0
(ET) <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> (CN) <sub>3</sub>	- 4
(MDT-TTF) <sub>2</sub> AuI <sub>2</sub>	4.5
(DMET) <sub>2</sub> Au(CN) <sub>2</sub>	0.8 (5 kbar)
(DMET) <sub>2</sub> AuCl <sub>2</sub>	0.83
(DMET) <sub>2</sub> AuBr <sub>2</sub>	1 (1.5 kbar)
$\kappa$ -(DMET) <sub>2</sub> AuBr <sub>2</sub>	1.9
(DMET) <sub>2</sub> AuI <sub>2</sub>	0.55 (5 kbar)
(DMET) <sub>2</sub> I <sub>3</sub>	0.47
(DMET) <sub>2</sub> IBr <sub>2</sub>	0.59
(BEDO-TTF) <sub>3</sub> Cu <sub>2</sub> (NCS) <sub>3</sub>	1.1
(ET) <sub>2</sub> NH <sub>4</sub> Hg(SCN) <sub>4</sub>	1.15
$\lambda$ -(BETS) <sub>2</sub> GaCl <sub>4</sub>	- 8
(TTF)[Ni(dmit) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	1.62 (7 kbar)
(Me <sub>4</sub> N)[Ni(dmit) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	5.0 (7 kbar)
$\alpha$ -(TTF)[Pd(dmit) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	1.7 (22 kbar)
(ET) <sub>4</sub> Hg <sub>3</sub> Cl <sub>8</sub>	1.8 (12 kbar)
$\lambda$ -BETS <sub>2</sub> (FeCl <sub>4</sub> ) <sub>0.5</sub> (GaCl <sub>4</sub> ) <sub>0.5</sub>	4.6
ET <sub>4</sub> (H <sub>3</sub> O)Fe(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CN	8.5



En lo que sigue vamos a analizar la manera experimental de realizar cada una de las técnicas mencionadas, los requerimientos necesarios para llevarlas a cabo y la información que podemos obtener con dichas técnicas. Conviene señalar que éstas no son las únicas técnicas empleadas, pero sí son las de más fácil acceso y las que proporcionan una mayor información y, por lo tanto, las más utilizadas.

## 2. Medidas de conductividad eléctrica

El comportamiento eléctrico de estos materiales puede ser muy diverso: desde materiales aislantes (con conductividades menores de  $10^{-10} \text{ S.cm}^{-1}$ ) hasta superconductores con  $T_c$  superiores a 12 K, pasando por comportamientos semiconductores y metálicos. Además, la mayor parte de ellos sufren transiciones metal-semiconductor, metal-aislante, semiconductor-aislante o metal-superconductor al descender la temperatura. Todos estos comportamientos hacen que el estudio de las propiedades eléctricas en función de la temperatura sea de capital importancia a la hora de caracterizar un metal orgánico.

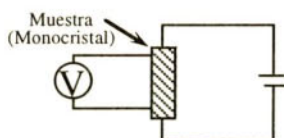


Figura 3. Esquema del montaje que se realiza para medir conductividades sobre monocristal

Las medidas de conductividad eléctrica se suelen realizar con un montaje sencillo, como el que se muestra en la figura 3: el monocristal se conecta por medio de cuatro cables (generalmente de oro o platino de diámetros entre 10 y  $50 \mu\text{m}$ ) a una fuente de alimentación de corriente continua y a un microvoltímetro.

La soldadura entre los hilos de oro o platino y el monocristal se realiza mediante una laca de grafito, plata o platino (emulsión, en un disolvente orgánico, generalmente una cetona, de polvo muy fino de grafito, plata o platino en estado metálico). Esta laca forma unas soldaduras en frío al evaporarse el disolvente orgánico. La fuente de alimentación suministra intensidades de corriente muy pequeñas (del orden de  $1 \mu\text{A}$ ) para evitar que los cristales se calienten, hecho que provoca microfrazuras que hacen subir la resistencia de la muestra y para asegurarnos de que la ley de Ohm se cumple, ya que para hacer circular una intensidad muy elevada en las muestra semiconductores hemos de aplicar una gran diferencia de potencial y el campo eléctrico ya no es homogéneo a lo largo de la muestra. No obstante, debido a la fragilidad de este tipo de materiales estas microfrazuras son casi inevitables y lo más normal es que bien por el descenso de la temperatura (contracción térmica) o por los sobrecalentamientos locales, éstas se produzcan. Para evitarlo las medidas se realizan descendiendo muy lentamente la temperatura

(a razón de 1 K/min) y los cristales se pueden sumergir en una resina para atenuar los movimientos de éste y sus contracciones térmicas.

Para realizar las medidas de conductividad sobre monocristal existen diferentes tipos de montajes, en función del tamaño y forma del monocristal y de la dirección en la que queramos determinar la resistencia. En la figura 4.a se muestra el método llamado de los cuatro contactos. En este montaje se hace pasar la corriente eléctrica por los hilos extremos y se mide la diferencia de potencial entre los hilos centrales. Existen también otras posibles configuraciones, dependiendo de la morfología del monocristal. Así, cuando disponemos de plaquetas de espesor despreciable es posible soldar un hilo en cada esquina y medir así la conductividad en las dos direcciones del plano de la plaqueta (configuración de tipo Van der Pauw, figura 4.b). Si los monocristales son paralelepípedos es posible medir la conductividad en las tres direcciones con el método de Montgomery, similar al de Van der Pauw.



Figura 4. Montaje de los cuatro contactos (a) y de Van der Pauw (b) para la realización de medidas de conductividad eléctrica sobre monocristal

En el caso más simple, cuando los cuatro contactos se sitúan en línea, aplicando la ley de Joule:

$$R = V/I \quad (1)$$

podemos calcular el valor de la resistencia (en ohmios,  $\Omega$ ) del material. Dado que esta resistencia depende de la morfología del cristal, para poder establecer comparaciones se debe calcular la resistividad. Para ello, basta con medir la distancia entre los dos contactos donde medimos la diferencia de potencial ( $l$ ) y la sección de nuestra muestra ( $S$ ) y calcular la resistividad del material con la ecuación:

$$\rho = R \cdot (S/l) \quad (2)$$

( $\rho$  tiene unidades de  $\Omega \cdot \text{cm}$ ) y la conductividad:

$$\sigma = 1/\rho \quad (3)$$

(en unidades de  $\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ,  $S$  = Siemens =  $\Omega^{-1}$ ). Utilizando un sistema de refrigeración es posible medir la dependencia de la conductividad con la temperatura, que es la medida que nos dará una información más precisa sobre el comportamiento de nuestro material, como veremos más adelante.



Antes de estudiar los distintos comportamientos de la conductividad en función de la temperatura vamos a comparar los metales orgánicos con los clásicos y a intentar explicar, de manera cualitativa, las predicciones de la teoría de bandas en su comportamiento en función de la temperatura. La primera diferencia que se observa entre ambos tipos de metales es la elevada anisotropía que presentan los metales orgánicos. Así, los conductores orgánicos monodimensionales presentan una conductividad según el eje de los apilamientos ( $\sigma_{||}$ ) varios órdenes de magnitud superiores a las obtenidas en las direcciones perpendiculares a dicho eje ( $\sigma_{\perp}$ ). Igualmente, en los metales bidimensionales las conductividades en el plano de empaquetamiento de las moléculas orgánicas ( $\sigma_{||1}$  y  $\sigma_{||2}$ ) son mucho mayores que las de la dirección perpendicular a dicho plano ( $\sigma_{\perp}$ ). Dentro del plano las conductividades suelen ser muy similares ( $\sigma_{||1} \sim \sigma_{||2}$ ). Esta anisotropía en los metales orgánicos es claramente comprensible a la vista de las estructuras de este tipo de materiales: cadenas o capas de radicales aisladas por cadenas o capas de aniones que interrumpen la deslocalización electrónica. La segunda diferencia importante es el valor absoluto de la conductividad a temperatura ambiente ( $\sigma_{RT}$ ): en los metales clásicos  $\sigma_{RT}$  es del orden de  $10^5$ - $10^6$  S.cm<sup>-1</sup> (como en el Cu, Ag y Au), mientras que en los metales orgánicos ésta es menor de  $10^3$  S.cm<sup>-1</sup>. Esta diferencia está bien explicada por la teoría de bandas que se aplica a los metales clásicos (y que, con ciertas precauciones, también puede ser aplicada a los metales orgánicos). En efecto, la conductividad viene determinada por la expresión:

$$\sigma = ne^2\tau/m \quad (4)$$

donde  $n$  es la densidad de portadores de carga  $e$  y de masa  $m$ . De manera cualitativa es fácil ver que en los conductores orgánicos la densidad de portadores,  $n$ , es mucho menor, ya que, generalmente, hay un portador por molécula orgánica (en los metales clásicos hay al menos un portador por átomo metálico). Por lo tanto, dado que  $n$  es mucho menor en los conductores orgánicos,  $\sigma$  debe ser también mucho menor. Además, existe un segundo factor muy importante, aunque más difícil de evaluar: el tiempo de relajación,  $\tau$ . Este tiempo de relajación es proporcional al recorrido libre medio de los portadores,  $\lambda$ :

$$\tau = \lambda/v \quad (5)$$

donde  $v$  es la velocidad de los portadores que, a su vez, es inversamente proporcional al número de fonones de la red conductora, es decir, al número posible de vibraciones de esta red. Dado que las moléculas orgánicas poseen un número mucho mayor de posibles vibraciones, podemos concluir que en estos materiales el recorrido libre medio de los portadores,  $\lambda$ , es menor, por lo que  $\tau$  y, por lo tanto,  $\sigma$  deben ser menores en los conductores orgánicos. En resumen, los conductores orgánicos pueden ser clasificados como metales con menor densidad de portadores y menores movibilidades que los metales clásicos.

En las sales radicales con dadores de tipo TTF que muestran un comportamiento semiconductor (la mayoría) también existen diferencias con respecto a los semiconductores clásicos.



cos. En las sales radicales, debido a que las interacciones intermoleculares son débiles (fuerzas de Van der Waals y puentes de H), las bandas de valencia y de conducción son muy estrechas y su diferencia de energía ("energy gap") es menor que en los semiconductores clásicos. Así, en la mayoría de los semiconductores orgánicos nos encontramos con diferencias de energía del orden de 100 meV.

La teoría de bandas también nos permite evaluar la variación de  $\sigma$  en función de la temperatura para los metales orgánicos. En efecto, para un metal clásico la probabilidad de dispersión,  $1/\tau$ , es proporcional al cuadrado de la amplitud media de vibración de los átomos metálicos, la cual, a su vez, es proporcional a la temperatura absoluta. Es decir, la conductividad es inversamente proporcional a la temperatura:

$$\sigma = f(1/T) \quad (6)$$

que es el comportamiento que encontramos también en las sales radicales conductoras.

Aunque en los metales orgánicos el valor de  $\sigma$  a temperatura ambiente nos da una idea del tipo de comportamiento eléctrico que tendrá nuestra muestra (aunque los límites no son muy precisos, cuando  $\sigma < 10^{-10} \text{ S.cm}^{-1}$  tendremos un aislante, cuando  $10^{-10} < \sigma < 10^0 \text{ S.cm}^{-1}$ , tendremos un semiconductor y cuando  $\sigma > 10^0 \text{ S.cm}^{-1}$  tendremos un metal), es más informativo estudiar la variación de  $\sigma$  con la temperatura. Como ya se ha dicho, un aumento de la conductividad al disminuir la temperatura indica un comportamiento metálico. Por otra parte, un semiconductor muestra el comportamiento inverso:  $\sigma$  disminuye al disminuir T. En este último caso, para calcular la energía de activación del semiconductor (que se define como la mitad de la diferencia de energía entre las bandas de conducción y de valencia), tendremos que representar una curva de tipo Arrhenius. En efecto, dado que la dependencia de la conductividad con la temperatura en un semiconductor sigue una ley de tipo Arrhenius:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a/KT) \quad (7)$$

la representación de  $\ln \sigma$  frente a  $1/T$  nos dará una recta cuya pendiente es directamente proporcional a la  $E_a$ . Concretamente, si  $\rho$  viene dado en  $\Omega.\text{cm}$  y representamos  $\ln \rho$  frente a  $1000/T$ , en  $\text{K}^{-1}$ , la  $E_a$  viene dada por la ecuación:

$$E_a (\text{meV}) = 86.1708 * \text{pendiente} \quad (8)$$

Otra posible información que podemos obtener de las medidas de conductividad es la dimensionalidad electrónica de la muestra y, como ya se ha mencionado, su anisotropía. Si bien, esto sólo es posible cuando los monocristales son lo suficientemente grandes para poder medir la conductividad según diferentes direcciones. Así, las llamadas sales de Bechgaard son conductores puramente monodimensionales ( $\sigma_{||}/\sigma_{\perp} \sim 10^2\text{-}10^4$ ) mientras que la mayoría de los conductores orgánicos son bidimensionales ( $\sigma_{||1}/\sigma_{||2} \sim 1$  y  $\sigma_{||}/\sigma_{\perp} \sim 10^2\text{-}10^4$ ).

Cuando las muestras presentan transiciones metal-superconductor, éstas suelen ser estudiadas por diferentes técnicas, ya que la  $T_c$  puede variar ligeramente en función de la técnica utilizada para su determinación. Así, además de las medidas de conductividad en función de la temperatura, es también posible realizar otro tipo de medidas:

(i) Las medidas de susceptibilidad magnética tanto en campo continuo (d.c.) como en campo alternativo (a.c) en función de la temperatura. El primer tipo de medida nos muestra un descenso brusco y un cambio de signo de la susceptibilidad al pasar de la zona metálica, donde la susceptibilidad suele tener un valor constante y positivo denominado paramagnetismo de Pauli a la zona superconductora donde la muestra presenta un valor negativo de susceptibilidad ya que ésta pasa a ser diamagnética. El segundo tipo de medidas, las medidas a.c., nos indican la temperatura de la transición metal-superconductor,  $T_c$ , por la aparición de un máximo en la susceptibilidad fuera de fase y un punto de inflexión en la señal en fase.

(ii) También resultan muy informativas las medidas de variaciones de la frecuencia de resonancia. Estas medidas consisten en situar un monocristal en una cavidad de resonancia (similar a las que poseen los espectrómetros de EPR) y medir la variación en la frecuencia de resonancia al ir descendiendo la temperatura. En los materiales superconductores al llegar a la temperatura de la transición se produce una disminución brusca en la penetración del vector de campo eléctrico,  $\vec{E}$ , en la muestra, por lo que la frecuencia de resonancia cambiará de manera brusca (de hecho, en los espectros EPR por debajo de  $T_c$  desaparece la señal del radical). Este tipo de medidas permiten determinar de manera bastante precisa y rápida la temperatura de la transición.

(iii) Un tercer tipo de determinación de  $T_c$  consiste en las medidas del efecto Meissner. Estas medidas se basan en la conocida propiedad de los materiales superconductores a repeler el campo magnético por debajo de la  $T_c$  (efecto Meissner). El efecto Meissner,  $M$ , viene determinado por:

$$M = -4\pi\chi (1-n) \quad (9)$$

donde  $\chi$  es la susceptibilidad por unidad de volumen (adimensional) y  $n$  es el factor de desmagnetización, que nos da una medida cuantitativa de la repulsión que sufre el campo magnético por la muestra superconductora. El efecto Meissner se suele medir en relación al que produce un superconductor perfecto de susceptibilidad  $-1/4\pi$ . Así, en los superconductores orgánicos este efecto suele ser superior al 50 %, lo cual indica que se trata de superconductores de volumen, pero que poseen un gran número de defectos que hacen disminuir el efecto Meissner, ya que el campo magnético es capaz de penetrar gracias a los defectos de los cristales.

Aunque las medidas de conductividad se suelen hacer a presión ambiente, es posible realizarlas a distintas presiones. De hecho, los primeros superconductores que se descubrieron, las sales de Bechgaard, mostraban la transición superconductora únicamente bajo presión. La mayor parte de los superconductores moleculares conocidos muestran un descenso en la  $T_c$  al aumentar la presión, es decir,  $dT_c/dP < 0$ . Los valores típicos de esta variación son del orden de  $-0.1$  a  $-1$  K/kbar, aunque se han observado valores de hasta  $-3$  K/kbar. Un caso significativo lo



constituye la sal  $\text{ET}_4\text{Hg}_{2.89}\text{Br}_8$  (y algunos superconductores de la familia del dmit) que presenta un valor de  $dT_c/dP > 0$ , concretamente, su  $T_c$  aumenta desde 4.2 K a P ambiente (1 bar) hasta 6.7 K a 3.5 kbar con una pendiente de unos 0.7 K/kbar. A presiones superiores parece ser que tiene lugar una transición estructural y la  $T_c$  comienza a descender, tal y como ocurre en la inmensa mayoría de las sales radicales superconductoras. Este comportamiento ha servido para eliminar la posibilidad de que la superconductividad en esta sal sea debida a la presencia de Hg elemental ( $T_c = 4.2$  K). Como ya se ha indicado, en algunos casos la aplicación de presión suprime la transición metal-aislante y el compuesto se mantiene en su estado metálico hasta bajas temperaturas o bien presenta una transición metal-superconductor inducida por la presión, tal y como ocurre en las sales de Bechgaard.

Otra variable que se puede utilizar en las medidas de conductividad es la presencia de un campo magnético (medidas de magnetorresistencia) y su orientación con respecto al cristal.

Finalmente, existe otra técnica que permite determinar el comportamiento eléctrico de nuestro material, así como la naturaleza de los portadores de carga: las medidas de poder termoeléctrico.<sup>4</sup> Estas medidas se realizan sobre muestras similares a las utilizadas en las medidas de conductividad eléctrica. La técnica se basa en el llamado efecto Seebeck, que consiste en la generación de una diferencia de potencial por la existencia de un gradiente de temperaturas en un material conductor. Una imagen muy simple del proceso se encuentra en la figura 5.a: Si suponemos un material en el que los portadores son electrones, el gradiente de temperaturas producirá un exceso de electrones en el extremo frío de la muestra (esto se debe a que los electrones calientes se mueven con mayor velocidad y, por lo tanto, parten más rápidamente del extremo caliente hacia el frío que del frío al caliente, produciéndose una acumulación de cargas en el extremo frío). La consecuencia evidente es que el material queda cargado negativamente en el extremo frío ( $T_0$ ) y positivamente en el caliente ( $T_0 + \delta T$ ). Esta diferencia de carga genera un campo eléctrico,  $\vec{E}$ , que produce una diferencia de potencial. El campo eléctrico generado es proporcional al gradiente de temperaturas:

$$\vec{E} = S \vec{\nabla} T \quad (10)$$

donde el factor de proporcionalidad,  $S$ , es el llamado coeficiente de Seebeck. Resulta inmediato ver que el signo de  $S$  nos dará el tipo de portadores, así, cuando éstos posean carga negativa  $S$  tendrá signo negativo (el vector  $\vec{E}$  y  $\vec{\nabla} T$  tendrán sentidos opuestos) y viceversa.

Existe también el efecto contrario al de Seebeck: el efecto Peltier (figura 5.b). En este caso, la circulación de una corriente eléctrica genera un gradiente de temperaturas, ya que las partículas que se mueven por la corriente eléctrica tienen una cierta cantidad de calor, es decir, el flujo de partículas ( $\vec{i}$ ) implica un flujo de energía calorífica ( $\vec{u}$ ). La medida de la diferencia de

<sup>4</sup> Chaikin, P. M. en *Organic Superconductors*, Kresin, V. Z.; Little, W. A.; Eds., Plenum Press, New York, 1990, pag. 101.



temperaturas entre los extremos de la muestra nos dará el llamado coeficiente de Peltier,  $\Pi$ , que se define como la relación entre el flujo de calor y el de corriente:

$$\Pi = \hat{u} / \hat{i} \quad (11)$$

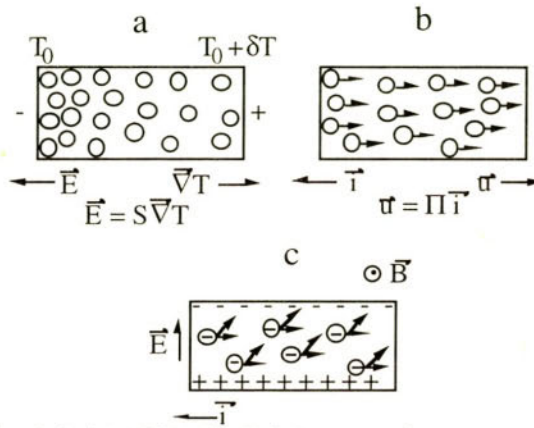


Figura 5. Esquema del efecto Seebeck (a), Peltier (b) y Hall (c) en un conductor con portadores de carga negativa

Si el vector que describe el movimiento de los portadores es  $\hat{v}$ , la corriente eléctrica generada será:

$$\hat{i} = nq \hat{v} \quad (12)$$

donde  $n$  es el número de portadores de carga  $q$ . Análogamente, el flujo de energía térmica por unidad de temperatura será:

$$\hat{u} = nc \hat{v} \quad (13)$$

donde  $c$  es el producto de la energía térmica de los portadores de carga por su temperatura. Por lo tanto, el coeficiente de Peltier (que se define como la relación entre el flujo de calor,  $\hat{u}$ , y el de corriente,  $\hat{i}$ , será:

$$\Pi = c * T / q \quad (14)$$

De la relación de Onsager entre los dos coeficientes de transporte térmico y eléctrico:

$$S = \Pi / T \quad (15)$$

deducimos que:

$$S = c/q \quad (16)$$

es decir, el coeficiente de Seebeck es una medida de la cantidad de calor por portador de carga.

Existe un tercer tipo de medidas, las llamadas de efecto Hall (figura 5.c), que permiten también conocer el tipo de portadores de carga. Estas medidas se basan en la generación de una diferencia de potencial cuando aplicamos un campo magnético ( $\vec{B}$ ) a un material por el que circula una corriente eléctrica ( $\vec{i}$ ). El campo magnético aplicado debe ser perpendicular a la dirección de la corriente eléctrica y el vector de campo eléctrico generado ( $\vec{E}$ ) sigue la dirección perpendicular a ambos:  $\vec{E} = \vec{i} \times \vec{B}$  (efecto Hall). Las medidas de este efecto consisten en hacer pasar una corriente por un material, aplicar un campo magnético perpendicular a dicha corriente y medir la diferencia de potencial en la dirección perpendicular a ambos. El coeficiente que relaciona el producto vectorial del campo magnético y la corriente eléctrica con el vector de campo eléctrico, se denomina coeficiente Hall,  $R_H$ , cuyo signo depende del tipo de portadores.

Pero además de darnos una información sobre el tipo de portadores y su energía térmica asociada, el estudio de la variación del coeficiente de Seebeck con la temperatura (medidas de poder termoeléctrico) nos proporciona una información directa del tipo de comportamiento eléctrico de nuestro material. Así, para un conductor metálico el poder termoeléctrico es muy pequeño ( $< 87 \mu\text{volts/K}$ ) y es directamente proporcional a la temperatura, mientras que en los semiconductores éste es mucho mayor ( $> 87 \mu\text{volts/K}$ ) y es inversamente proporcional a  $T$ . En la tabla 4 se resumen los diferentes tipos de comportamientos del poder termoeléctrico que podemos observar dependiendo de la naturaleza de nuestros materiales:

**Tabla 4.** Resumen de los diferentes comportamientos característicos del poder termoeléctrico en función de la temperatura para diferentes tipos de materiales

Tipo de Material	Poder Termoeléctrico
General	"calor"
	$qT$
Clásico	$k_B$
	$q$
Metales	$k_B k_B T$
	$q \quad \epsilon_F$
Semiconductores	$k_B \quad E_g$
	$q \quad 2k_B T$
Superconductores	0

### 3. Medidas de espectroscopía de resonancia paramagnética electrónica (EPR)

La espectroscopia de resonancia paramagnética electrónica (EPR) es una de las técnicas más extendidas y útiles para la caracterización de los metales sintéticos por diversas razones: (i) Es suficiente un pequeño monocristal (del tamaño de los utilizados para la determinación de estructuras por difracción de rayos-X), (ii) el tiempo que se necesita para hacer un estudio completo de EPR es relativamente corto (uno o dos días) y (iii) la información que se obtiene de éstos es muy precisa y completa (se puede determinar la fase cristalina, la orientación de los radicales en el cristal, la existencia de transiciones estructurales y electrónicas, la susceptibilidad de spin de estos radicales sin necesidad de hacer correcciones diamagnéticas ni del portamuestras, ni de otras especies paramagnéticas presentes en el compuesto,...).

Los monocristales se fijan con la ayuda de silicona a un tubo de cuarzo (tanto la silicona como el cuarzo son "silenciosos en EPR", es decir, que no dan ningún tipo de señal que pueda interferir con la de nuestra muestra) y se inserta ésta en el interior de la cavidad de resonancia donde se aplica un campo magnético variable. En espectroscopía de EPR debemos distinguir dos tipos de experimentos: (i) Rotaciones a temperatura constante: consisten en girar el portamuestras con el monocristal, con la ayuda de un goniómetro, según un eje determinado (puede coincidir con algún eje cristalográfico, pero no es necesario) e ir adquiriendo los espectros EPR después de cada rotación. (ii) Variaciones térmicas: en este tipo de experiencias fijamos el monocristal en una posición determinada, hacemos variar (generalmente descendiendo) la temperatura y adquirimos los espectros EPR a diferentes temperaturas. En este último tipo de experiencias es también importante controlar que la velocidad de descenso de la temperatura de la muestra no sea demasiado elevada para evitar fracturas por contracciones térmicas bruscas.

Salvo en los raros casos en los que el anión es paramagnético, el espectro EPR de estos materiales nos proporciona información directa únicamente sobre el radical orgánico de la sal radical. Concretamente, por lo general, esta información se encuentra estudiando el comportamiento de tres parámetros de la señal EPR:

(i) La anchura de la señal medida entre los picos,  $\Delta H$ . Este parámetro nos da una información directa sobre la estructura de la red orgánica en la sal radical. Dado que la anchura de la señal de los electrones de conducción está determinada principalmente por el tiempo de relajación de la red,  $\tau$ , y la constante de acoplamiento spin-órbita,  $\Delta g$ , por la relación de Elliot:

$$\Delta H \approx (\Delta g)^2 / \tau \quad (17)$$

la anchura de la señal nos va a dar una medida directa del tiempo de relajación de la red, el cual depende de las interacciones entre los radicales, es decir, del tipo de empaquetamiento de la red orgánica responsable de la conductividad. Así, para redes monodimensionales, los contactos intercadenas son poco efectivos, por lo que el tiempo de relajación será elevado, lo que nos conduce a señales estrechas (del orden de 5-10 Gauss), mientras que en sistemas bidimensionales los contactos son más eficaces y el tiempo de relajación se hace menor, con lo que las



señales serán más anchas (del orden de 50-100 Gauss). Más aún, dado que existen diferentes tipos de redes bidimensionales (ver figura 6), un estudio más detallado de la "dimensionalidad efectiva" de estas redes nos puede permitir distinguir entre unas y otras. Así, la estructura de tipo  $\beta$  presenta los peores contactos entre las cadenas de los dadores orgánicos (las moléculas de apilamientos vecinos son paralelas y se encuentran fuera de fase), por lo que esta estructura conduce a señales más estrechas que las demás fases bidimensionales (del orden de 20-30 Gauss, frente a los 50-100 Gauss, típicos de las fases  $\alpha$  y  $\kappa$ , donde los contactos son mas eficaces y los tiempos de relajación menores).

Para comprender, aunque sólo de manera cualitativa, el comportamiento que muestra  $\Delta H$  en función de la temperatura, debemos tener presente la relación existente entre la conductividad eléctrica y el tiempo de relajación,  $t$ :

$$\sigma = ne^2\tau / m \quad (18)$$

donde  $m$  es la masa efectiva y  $n$  es el número de portadores. Dado que los materiales metálicos muestran un aumento de  $\sigma$  al disminuir la temperatura, el tiempo de relajación,  $\tau$ , debe también aumentar al descender la temperatura y, según la relación de Elliot,  $\Delta H$  disminuirá. Este es, de hecho, el comportamiento típico de los metales orgánicos:  $\Delta H$  desciende desde 50-100 Gauss a temperatura ambiente, hasta 5-10 Gauss a 4.2 K.

Sin embargo, existe un buen número de sales que presentan la estructura de tipo  $\kappa$  cuya anchura de señal aumenta al disminuir la temperatura. Este hecho puede ser explicado cualitativamente por la existencia de dos tiempos de relajación muy diferentes en estas fases  $\kappa$  ( $\tau_{||}$  y  $\tau_{\perp}$ , intra e inter-dímeros, respectivamente), de los cuales  $\tau_{||}$  disminuye al bajar la temperatura, produciendo un aumento de  $\Delta H$ . Este comportamiento excepcional de las fases  $\kappa$  permite determinar su existencia cuando se observe este comportamiento, si bien la no observación de este comportamiento no excluye la posibilidad de existencia de una fase  $\kappa$ , ya que hay fases  $\kappa$  cristalográficas que no presentan este tipo de variación térmica de la anchura de la señal EPR (son las denominadas fases pseudo- $\kappa$ , y generalmente en ellas los dímeros de ET están formados por una sola molécula cristalográficamente independiente). Finalmente, cabe mencionar que aunque a partir de las dos ecuaciones anteriores (17 y 18) se puede calcular la conductividad eléctrica,  $\sigma$ , los valores obtenidos no suelen coincidir con los que se obtienen por medidas de conductividad. Este hecho se debe a que la relación de Elliot es tan sólo aplicable a metales tridimensionales "clásicos" y en este casos nos hallamos ante metales bidimensionales bastante anisotrópicos.

(ii) El segundo parámetro EPR de importancia es el factor  $g$  (que viene determinado por la posición de la señal). La determinación de este factor  $g$  es muy sencilla, en la práctica se le calcula a partir de la posición del punto de inflexión de la señal EPR por comparación con la señal producida por un compuesto de referencia: el difenilpicrilhidracil (más conocido como Dpph), que es un radical orgánico estable cuya señal aparece a un valor de  $g = 2.0036$ . Dado que el valor de  $g$  es inversamente proporcional al valor del campo magnético,  $H_0$ , al que aparece la señal de nuestra muestra, el cálculo de  $g$  de nuestra muestra ( $g_0$ ) vendrá dado por la expresión:

$$g_0 = 2.0036 + 2.0036 * \frac{(H_0 - H_{Dpph})}{H_0} \quad (19)$$

de manera que tan sólo debemos medir la distancia entre la señal de la muestra ( $H_0$ ) y la de la referencia ( $H_{Dpph}$ ) para calcular el factor  $g$  de nuestra señal.

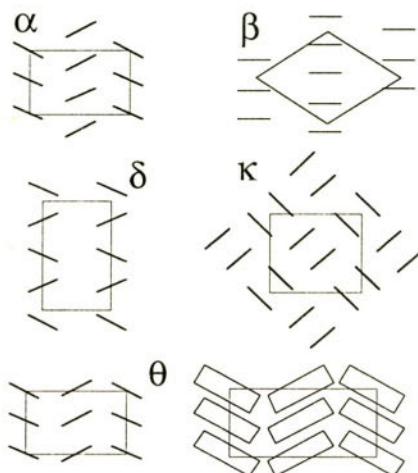


Figura 6. Principales tipos de empaquetamientos bidimensionales de las sales de cationes de radicales de la familia del TTF

Desafortunadamente, el parámetro  $g$  no nos proporciona ninguna información sobre la fase cristalina ya que éste es independiente de ésta. En todas las fases conocidas los valores de  $g$  oscilan entre 2.012 y 2.003. Sin embargo, el valor de  $g$  es bastante sensible a la orientación de las moléculas del dador orgánico. Así, cuando el campo magnético externo,  $H_{ext}$ , es paralelo al doble enlace central  $C=C$  del esqueleto de TTF (ver figura 7), tendremos un valor máximo de  $g$  ( $\approx 2.012$ ), mientras que cuando  $H_{ext}$  es perpendicular a este enlace y está en el plano de la molécula, el valor de  $g$  es intermedio ( $\approx 2.006$ ) y cuando  $H_{ext}$  es perpendicular al enlace central  $C=C$  y al plano de la molécula entonces obtenemos el valor mínimo de  $g$  ( $\approx 2.003$ ). Este comportamiento de  $g$  nos permite, en medidas sobre monocristal, conocer la orientación de las moléculas del dador en el cristal.

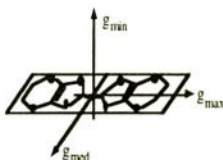


Figura 7. Valores del tensor  $g$  en la molécula de BEDT-TTF cuando el campo magnético,  $H_{ext}$ , es paralelo al doble enlace  $C=C$  central, perpendicular a dicho enlace, en el plano de la molécula y perpendicular al plano de la molécula



(iii) El tercer parámetro que se estudia generalmente en los espectros EPR es la variación térmica de la susceptibilidad de spin ( $\chi_s$ ). Dado que ésta es difícil de calcular en valores absolutos, se calculan los valores relativos con respecto a su valor a temperatura ambiente. La susceptibilidad de spin es proporcional al área de la señal de EPR. Esta relación permite calcular muy fácilmente la susceptibilidad relativa sin más que integrar la señal EPR para cada temperatura y dividirlo por el valor encontrado a temperatura ambiente (en el caso de señales Lorentzianas el área de la señal es proporcional al producto de la intensidad de la señal ( $I$ ) por el cuadrado de su anchura ( $\Delta H$ ), lo que permite un cálculo más simple de la susceptibilidad relativa. El estudio de la  $\chi_s$  en función de la temperatura nos permite obtener información sobre el comportamiento magnético de los electrones de conducción sin tener que introducir correcciones diamagnéticas propias de la muestra, ni del portamuestras y, en las sales radicales que poseen aniones paramagnéticos, permite el estudio de la subred orgánica independientemente de la subred inorgánica paramagnética. El comportamiento de la susceptibilidad de spin puede ser muy diverso (ver más adelante en el capítulo de medidas de susceptibilidad estática). La principal diferencia que puede observarse entre las medidas de susceptibilidad de spin (obtenida a partir de la integración de la señal EPR) y la obtenida con un susceptómetro radica en que la primera es una medida de resonancia, lo que implica que a bajas temperaturas los efectos de penetración puedan provocar una disminución de la intensidad de la señal, es decir, de la susceptibilidad. Así, en los compuestos metálicos  $\chi_s$  es constante (susceptibilidad de Pauli) y a bajas temperaturas suele disminuir debido a una disminución de la longitud de penetración del campo magnético como consecuencia del aumento de la conductividad eléctrica (efecto "skin").<sup>5</sup> También es posible determinar la existencia de transiciones metal-aislante, ya que en éstas  $\chi_s$  disminuye aproximadamente en un orden de magnitud.

En algunos materiales semiconductores se ha observado la existencia de una disminución brusca de la susceptibilidad de spin a una determinada temperatura. Esta disminución ha sido asociada a la existencia de una distorsión estructural denominada spin-Peierls. Esta distorsión consiste en una dimerización de la cadena de spin 1/2 de manera que cada dímero posee dos spines acoplados antiferromagnéticamente, lo cual da lugar a un estado fundamental no magnético ( $S = 0$ ) que se traduce en una disminución brusca de la susceptibilidad de spin (que tenderá a cero por debajo de la transición).

#### 4. Medidas de susceptibilidad magnética estática

Esta técnica, muy utilizada en los materiales magnéticos moleculares por razones obvias, es menos empleada en los materiales conductores orgánicos por varias razones. En primer lugar, la inmensa mayoría de los metales orgánicos poseen aniones diamagnéticos, por lo que la susceptibilidad estática que medimos en un susceptómetro (de tipo SQUID o balanza magnética) es similar

<sup>5</sup> Este efecto implica que tan sólo estemos midiendo el comportamiento superficial de la muestra y, por lo tanto, la intensidad de la señal disminuye.



a la que obtenemos por integración de la señal EPR. Además, estos materiales presentan momentos magnéticos muy pequeños, del mismo orden que los portamuestras que se utilizan en las medidas magnéticas, lo cual obliga a utilizar las mayores cantidades de muestra posible (al menos unos 10 mg, mientras que un espectro EPR requiere tan sólo un monocristal de algunos  $\mu\text{g}$ ) y a tomar muchas precauciones a la hora de hacer las correcciones diamagnéticas y del portamuestras. Si tenemos en cuenta que el método generalmente empleado de electrocristalización permite la obtención de unos 5 mg de muestra en los casos más favorables, y que en éstas es habitual la presencia de dos o más tipos de fases, la obtención de muestra adecuadas para realizar medidas de susceptibilidad estática suele ser un impedimento importante en un gran número de casos. Afortunadamente, las medidas de magnetismo estáticas no requieren muestras monocristalinas, por lo que en los casos en los que la síntesis da lugar a cristales de una sola fase y en aquellos en los que el anión presenta un momento magnético elevado (haluros de metales de transición o de tierras raras, polianiones con metales de transición o con clusters metálicos,...) si es posible, y muy informativa, la realización de medidas magnéticas en este tipo de materiales.

Las medidas de magnetismo estático se realizan generalmente en susceptómetros de tipo SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) (figuras 8 y 9).

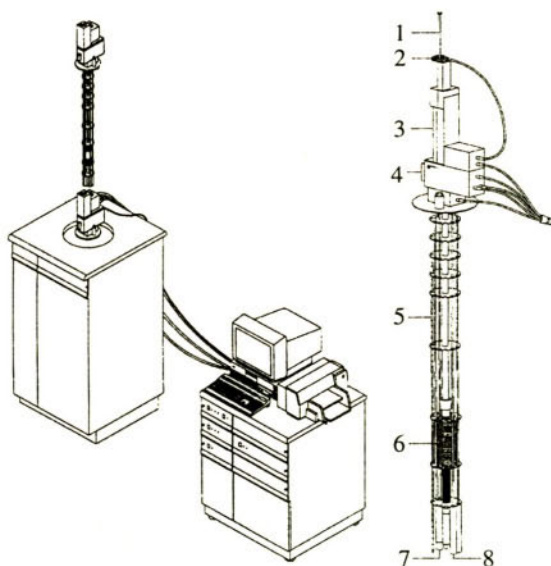


Figura 8. Esquema de un susceptómetro de tipo SQUID

La muestra, de masa conocida, se sitúa en una pequeña cápsula de plástico diamagnético que es previamente calibrada en el mismo intervalo de temperaturas y al mismo campo magnético al que van a ser hechas las medidas en la muestra. Esta cápsula se sitúa en el centro de una pajita de plástico que se fija en el extremo inferior de una varilla de aluminio o de fibra de

vidrio (1). La varilla es introducida en una antecámara (3) donde se hacen varias purgas con helio gaseoso antes de descender la muestra a la cavidad mediante la apertura de la válvula de la antecámara (4). Para realizar una medida se hace pasar de forma cíclica la muestra entre dos bobinas que se encuentran en la cavidad situadas a 3 cm de distancia entre ellas (figura 9). En estas bobinas se genera una corriente inducida ( $\Delta I$ ) debida a la variación del flujo del campo magnético ( $\Delta \Phi$ ) en las mismas cuyo valor se relaciona con esta variación de flujo y con la impedancia del circuito (L):

$$\Delta I = \Delta \Phi / L \quad (20)$$

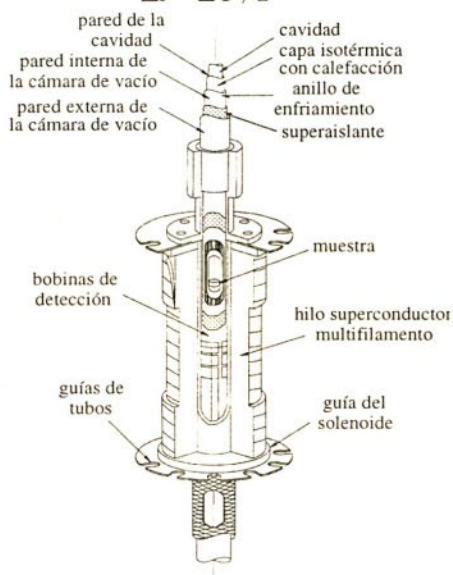


Figura 9. Esquema del solenoide superconductor y de la cavidad de un susceptómetro SQUID

Dado que la variación del flujo es proporcional al momento magnético de la muestra, la medida de esta corriente inducida nos permitirá determinar directamente el valor del momento magnético de nuestra muestra. Esta corriente inducida es detectada por un circuito superconductor (8) (denominado SQUID) quien, a su vez, genera una diferencia de potencial de salida proporcional a la corriente que circulaba por el circuito superconductor y, por lo tanto, proporcional al momento magnético de la muestra. La corriente de salida generada por el SQUID (que se mide con un voltímetro de precisión) oscila con el movimiento cíclico de la muestra y es máxima cuando ésta pasa por las bobinas. La diferencia entre los picos correspondientes a cada bobina es la lectura que muestra el instrumento, una vez transformada matemáticamente para expresarla en unidades de  $\text{emu} \cdot \text{g}^{-1}$  o bien  $\text{emu} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Este método evita los ruidos de fondo y desviaciones instrumentales. Además, el detector superconductor proporciona dos ventajas importantes frente a los detectores de bobinas convencionales: (i) La intensidad generada es independiente de la veloci-



dad de cambio de flujo del campo magnético. (ii) La sensibilidad para la detección de cambios de flujo es mucho mayor en un detector de tipo SQUID que en uno normal.

Los aparatos de última generación son capaces de medir un gran número de ciclos de manera muy rápida, por lo que el número de scans que pueden realizarse es mucho mayor, lo que mejora la relación señal/ruido de fondo y la sensibilidad del aparato.

Asimismo, es posible realizar medidas sobre monocristales y hacerlos girar mediante un sistema de motores (2) en las tres direcciones del espacio, con el fin de hacer estudios de anisotropía del momento magnético.

El campo magnético es generado mediante un solenoide superconductor (6) (figura 9) que está especialmente compensado para lograr un campo magnético uniforme. Para las medidas de magnetización se mantiene la temperatura constante y se hace variar el campo magnético, generalmente entre 0 y 5-7 T (1 Tesla =  $10^4$  Gauss). Esta variación se consigue modificando la corriente del solenoide superconductor. Una vez alcanzado el campo deseado se cierra el circuito superconductor, quedando así atrapada la corriente en el solenoide superconductor y, por lo tanto, el campo magnético. Como el imán es superconductor, esta corriente no disminuye ni tampoco el campo magnético. Este sistema elimina ruido de fondo y las oscilaciones de la fuente de alimentación. Asimismo, se disminuye el consumo de He ya que no se disipa calor en el solenoide superconductor. Para atenuar el ruido magnético de fondo en tres órdenes de magnitud se utiliza un escudo superconductor situado entre el imán y la muestra. El otro tipo de experiencias que se suele realizar en un susceptómetro es la medida de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura. Para ello se fija el campo magnético y se hace variar la temperatura (generalmente entre 2 y 400 K).

La temperatura de la muestra se controla mediante He gaseoso que se obtiene por evaporación de He líquido de un Dewar, y cuyo flujo se controla mediante una válvula de precisión (7). La temperatura de este He gaseoso se controla mediante un calentador situado debajo de la cámara de medida. Dos termómetros situados uno a la entrada del helio gaseoso y otro en las proximidades de la muestra miden continuamente la temperatura. Para conseguir descender hasta temperaturas de 1.7 K, se llena un pequeño depósito de He líquido junto a la muestra (que se encuentra a 4.2 K) y se evapora este He líquido a presión reducida, con lo que se consigue que su temperatura baje unos 2.5 K por debajo de su punto de ebullición. Este procedimiento tiene dos grandes inconvenientes: por un lado se requiere una espera de unos 20-30 minutos para llenar este pequeño depósito de He líquido y por otro lado, dada la capacidad limitada de este depósito, la temperatura tan sólo puede mantenerse por debajo de 4.2 K durante unos 40-60 minutos. En los sistemas de última generación existe un capilar que permite la inyección de He líquido a baja presión (que se encuentra a unos 2 K) directamente del dewar, lo que resuelve ambos problemas.

Por lo general, los susceptómetros nos dan la medida de la imanación,  $M$ , que es proporcional al campo magnético,  $H$ , en un amplio intervalo de éste. El factor de proporcionalidad es la susceptibilidad magnética,  $\chi$ , es decir:  $M = \chi * H$ . Así pues, el cálculo de la susceptibilidad resulta inmediato a partir de la medida de la imanación suministrada por el susceptómetro y del valor del campo magnético al que se ha realizado la medida. Sin embargo, la susceptibilidad así calcu-



lada es la que corresponde a la muestra utilizada. Con el fin de poder establecer comparaciones la susceptibilidad se divide entre la masa de la muestra (así obtenemos la llamada susceptibilidad por gramo,  $\chi_g$ ) y se multiplica por el peso molecular de la muestra, para obtener la susceptibilidad molar ( $\chi_m$ ). Al igual que en las medidas de EPR, en las medidas de susceptibilidad resulta mucho más informativo el conocer la variación de ésta con la temperatura, por ello estas medidas se hacen casi siempre haciendo variar la temperatura de la muestra y midiendo la imantación para cada temperatura.

Para analizar el comportamiento magnético de nuestra muestra, además de la representación de  $\chi_m$  frente a la temperatura, se suele representar el inverso de la susceptibilidad frente a la temperatura ( $1/\chi_m$  frente a  $T$ ) o bien el producto de la susceptibilidad por la temperatura frente a la temperatura ( $\chi_m T$  frente a  $T$ ). Este segundo tipo de representación nos da una idea directa del comportamiento del momento magnético ( $\mu$ ) en función de la temperatura.

$$(\mu = \sqrt{8\chi_m T})$$

Las propiedades magnéticas de este tipo de sistemas vienen determinadas por el acoplamiento de los spines  $S = 1/2$  que se localizan en los radicales orgánicos en estos materiales. Este acoplamiento viene expresado por el hamiltoniano:

$$H = 2J \sum_i (\alpha S_i^x S_{i+1}^x + \beta S_i^y S_{i+1}^y + \gamma S_i^z S_{i+1}^z) \quad (21)$$

donde  $J$  es la integral de canje y  $S_i^j$  es la componente según la dirección  $j$  del spin localizado en la posición  $i$ . El signo de  $J$  nos define el tipo de acoplamiento (ferromagnético si  $J > 0$  y antiferromagnético si  $J < 0$ ). Los parámetros  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$  nos dan una indicación sobre la anisotropía de la interacción de canje. Así, si  $\alpha = \beta = \gamma$  el canje es isótropo y se expresa por el modelo de Heisenberg. Cuando  $\gamma = 0$  y  $\alpha = \beta = 0$ , obtenemos el modelo de Ising, mientras que para  $\gamma = 0$  y  $\alpha = \beta \neq 0$  tenemos el modelo XY. El modelo totalmente anisotrópico se obtiene cuando  $\alpha \neq \beta \neq \gamma$ . El modelo de Heisenberg aplicado para una cadena regular con interacciones antiferromagnéticas (modelo de Bonner y Fisher)<sup>6</sup> nos da una variación de la susceptibilidad con la temperatura que presenta un máximo a  $kT_{\max} / |J| = 1.282$  de valor  $\chi_{\max} |J| / Ng^2 \mu_B^2 = 0.07346$ . Este es el comportamiento típico en un gran número de sistemas monodimensionales. En otras sales radicales se observa la existencia de cadenas de spin  $S = 1/2$  que no interaccionan entre ellos. En estos casos la susceptibilidad sigue la ley de Curie:

$$\chi = N\mu^2/kT = C/T \quad (22)$$

<sup>6</sup> (a) Bonner, J. C.; Fisher, M. E. *Phys. Rev.* **1964**, *135*, A640; (b) Eggert, S.; Affleck, I.; Takahashi, M. *Phys. Rev. Lett.* **1994**, *73*, 332.

y la representación de  $1/\chi$  frente a  $T$  nos dará una recta de pendiente  $1/C$ . Existen otros casos en los que las cadenas radicales están dimerizadas, por lo que el estado fundamental puede ser singlete ( $S = 0$ ), cuando los spines de ambos radicales se encuentren acoplados antiferromagnéticamente, o bien triplete ( $S = 1$ ), si éstos están acoplados ferromagnéticamente. La susceptibilidad en este caso viene dada por la expresión:

$$\chi = \frac{Ng^2\mu_B^2}{kT} \frac{1}{3 + \exp(-J/kT)} \quad (23)$$

La representación de  $\chi$  con esta expresión presenta un máximo para  $T = J/1.61K$ . El límite de la ecuación anterior cuando  $T \rightarrow \infty$  es la ley de Curie antes indicada.

Otro posible comportamiento es el observado en las sales que presentan un carácter metálico. Estas sales muestran un aumento en la susceptibilidad al disminuir  $T$  a bajas temperaturas del tipo Curie ( $\chi = C^*T^{-1}$ ) o bien:

$$\chi = C^*T^{-\alpha} \quad (24)$$

Este comportamiento se debe a la presencia de defectos en los cristales (rupturas en los apilamientos) y a la presencia de impurezas de tipo paramagnético. A altas temperaturas estos compuestos metálicos muestran el comportamiento típico de un gas de electrones libres:

$$\chi_{\perp} = \left( \frac{e^2}{4\pi mc^2} \right) \left( \frac{3N}{\pi} \right)^{1/3} \quad (25)$$

es decir, la susceptibilidad es independiente de la temperatura (la representación de la susceptibilidad frente a la temperatura es una línea horizontal de valor  $\approx 2.6 \cdot 10^{-4} \text{ emu.mol}^{-1}$ ) y se denomina susceptibilidad de Pauli.

Las sales conductoras que sufren una transición a una fase superconductora presentan una disminución en la susceptibilidad a medida que se acercan a  $T_c$ . Cuando se alcanza  $T_c$  la susceptibilidad decrece de manera brusca ya que la fase superconductora es diamagnética.

Existe, finalmente, un conjunto de sales que muestran un comportamiento metálico a altas temperaturas (susceptibilidad de tipo Pauli) y a bajas temperaturas  $\chi$  aumenta al disminuir  $T$  siguiendo una ley de tipo:

$$\chi(T) = A.T^{-\alpha} \quad (26)$$

con  $\alpha \approx 3/4$ . Este comportamiento a bajas temperaturas es típico de sistemas de baja dimensionalidad desordenados.

Si bien, en algunos casos ninguno de los modelos existentes puede reproducir adecuadamente el comportamiento de la susceptibilidad observado experimentalmente. En estos casos se suelen introducir diferentes mecanismos simultáneamente para obtener una correcta descripción de la variación térmica de la susceptibilidad. Esta posibilidad está justificada en la mayor



parte de los casos dada la gran complejidad de las interacciones que entran en juego en las redes bidimensionales de la mayoría de las sales radicales. Así, el esquema de las interacciones magnéticas en este tipo de sistemas puede estar constituido por redes triangulares o rectangulares con varias integrales de canje diferentes, para las cuales aún no existen modelos dada la enorme complejidad que ello supone.<sup>7</sup>

Más interesante resulta esta técnica en los casos en los que el anión que forma la sal con el dador orgánico tenga un momento magnético (es decir, cuando presente algún metal de transición o tierra rara con spines desapareados). En estas escasas sales, la integración de la señal EPR no permite obtener la susceptibilidad de spin ya que la señal que observamos en EPR es una suma de la señal de los electrones de conducción de los radicales orgánicos más la(s) señal(es) provenientes del centro metálico que se halla en el anión. Además, la posibilidad de existencia de algún tipo de acoplamiento (ferro o antiferromagnético) entre ambos tipos de sub-redes (la conductora y la magnética), hacen que un susceptómetro para la realización de medidas de magnetismo estático sea una herramienta muy útil.

## 5. Espectroscopías ópticas: UV-Vis, IR y Raman

Estas técnicas permiten el análisis de las transiciones electrónicas (espectroscopía UV-Vis) así como los modos vibracionales de los radicales orgánicos y de los aniones que forman las sales radicales (espectroscopías I.R. y Raman). Además, la espectroscopía Raman permite el cálculo del grado de ionicidad de las moléculas del dador orgánico que, por lo general es de 0.5, pero que puede variar entre 0 y 1 (y en algunas ocasiones puede llegar hasta 2).

El espectro UV-Vis de una muestra de sal radical se realiza por lo general en estado sólido, en pastillas de KBr prensadas (las mismas que se utilizan para los espectros I.R.) o bien en emulsiones del sólido en algún disolvente que no reaccione con la muestra y cuyo espectro UV-Vis no interfiera con el de nuestra muestra. El espectro UV-Vis de este tipo de materiales muestra dos tipos de bandas: las intramoleculares, a energías por encima de los  $15000\text{ cm}^{-1}$  y las intermoleculares, a energías entre  $4000$  y  $12000\text{ cm}^{-1}$ . Las más informativas son estas últimas, ya que nos informan sobre los estados de valencia de los radicales orgánicos. Concretamente, hay dos tipos de bandas intermoleculares que pueden observarse en un espectro UV-Vis: La banda denominada A (que aparece en torno a  $5000\text{ cm}^{-1}$ ), debida a transiciones electrónicas entre moléculas con un grado de ionicidad intermedio y la banda B (en torno a  $10000\text{ cm}^{-1}$ ), cuando estas transiciones tienen lugar entre radicales totalmente ionizados (ver esquema 1).

La observación de la banda A constituye una prueba irrefutable de la existencia de un estado de valencia mixta en los radicales, condición imprescindible para la formación de un conductor

<sup>7</sup> Existe un modelo bidimensional, denominado QLAF (Quadratic Layer AntiFerromagnet), que supone la presencia de una red de tipo cuadrada con la misma integral de canje en ambas direcciones del plano. El comportamiento de una red de este tipo muestra un máximo en la susceptibilidad similar al del modelo de Bonner y Fisher: Lines, M. E. J. *Phys. Chem. Solids* **1970**, *31*, 101.



metálico (esta banda es denominada la huella digital del estado de valencia mixta). Además, la posición de esta banda A nos puede dar una idea de si nuestro metal será un buen conductor, ya que cuanto mayor sea la conductividad, menor será la energía a la que aparece esta banda.



El espectro I.R. se puede realizar en monocristales o en muestras policristalinas (generalmente en pastillas prensadas de KBr en las que la concentración de muestra es del orden del 1%, es decir, se necesitan cantidades de aproximadamente 1 mg o bien es dispersiones de la muestra en algún disolvente orgánico que no interfiera como nujol). Este segundo soporte puede resultar útil cuando la sal radical pueda reaccionar con el Br<sup>-</sup> (sustitución del anión de la sal radical por Br<sup>-</sup> o bien oxidación total del radical orgánico por los aniones Br<sup>-</sup>).

La información que nos proporciona un espectro I.R. es muy diversa: En primer lugar, podemos confirmar la existencia de la banda de tipo A, ya que ésta suele ser visible en el I.R. lejano (o al menos la cola de esta banda, que en la mayoría de los casos llega hasta los 2500-3000 cm<sup>-1</sup>). Además, en la región 2850-3000 cm<sup>-1</sup> aparecen las bandas de los grupos -CH<sub>2</sub>- de dadores como el ET. La posición de estas bandas en algunas sales superconductoras de ET ha sido correlacionada recientemente<sup>[8]</sup> con la T<sub>c</sub> e incluso es posible distinguir entre diferentes fases sin más que estudiar la posición de dichas bandas.<sup>9</sup> Pero la zona que resulta más interesante es la región entre 1600-1000 cm<sup>-1</sup>. En esta zona aparecen las principales bandas de los dadores de tipo TTF. Entre éstas, destaca la banda del modo vibracional ν<sub>27</sub>(b<sub>1u</sub>), que corresponde al doble enlace C=C central del esqueleto de TTF. Recientemente se ha establecido una relación linear entre la frecuencia de dicha banda y el grado de ionicidad de la molécula de ET en un gran número de sales (ver figura 10). Esta relación es muy útil ya que el grado de ionicidad de las moléculas de dador en la mayor parte de las sales no es fácilmente calculable, pues normalmente coexisten varias moléculas de dador cristalográficamente independientes y cada una de ellas puede poseer una carga diferente. La relación encontrada es fácilmente explicable: la frecuencia de la banda depende de la constante de fuerza y de la longitud del enlace C=C que, a su vez, depende de la densidad electrónica sobre dicho enlace, es decir, del grado de ionicidad de ésta. En términos de orbitales moleculares podemos decir que el orbital frontera HOMO posee densidad enlazante en el enlace C=C central y densidad antienlazante en los enlaces C-S contiguos. Por ello, cuando oxidamos al dador (arrancamos un electrón de este orbital) estamos disminuyendo tanto el carácter enlazante del enlace C=C central (que se alarga entre 0.06 y 0.1 Å) como el carácter antienlazante de los enlaces C-S contiguos (que se acortan unos 0.02-0.03 Å).

<sup>8</sup> Moldenhauer, J.; Horn, Ch.; Pokhodnia, K. I.; Schweitzer, D.; Heinen, I.; Keller, H. J. *Synth. Metals* **1993**, *60*, 31.

<sup>9</sup> Gärtner, S.; Schweitzer, D.; Keller, H. J. *Synth. Metals* **1991**, *44*, 227.

El conocimiento del grado de ionicidad de las moléculas de dador puede permitir en algunos casos calcular fácilmente la estequiometría de una sal radical. Otra utilidad del espectro I.R. suele ser la confirmación de la presencia del dador orgánico por comparación del espectro de la sal radical con el del dador en estado neutro o en otras sales donde esta presencia y su grado de ionicidad hayan sido confirmados por otras técnicas.

Por otro lado, el espectro I.R. también nos proporciona valiosa información sobre el anión, ya que, aunque en la mayoría de los casos el anión que entra a formar parte de la sal radical es el que se utilizó en la síntesis electroquímica, existen algunos casos en los que éstos sufren reacciones redox, de polimerización o de sustitución e incluso en algunos casos el anión encontrado ha sido  $\text{Cl}^-$ , proveniente del disolvente orgánico utilizado en la electrocristalización (generalmente  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  o  $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CHCl}_2$ ). La presencia de  $\text{H}_2\text{O}$  de cristalización también puede ser detectada en el espectro I.R. Esta presencia conviene confirmarla ya que la existencia de moléculas de agua en la red puede cambiar las propiedades físicas de manera drástica.

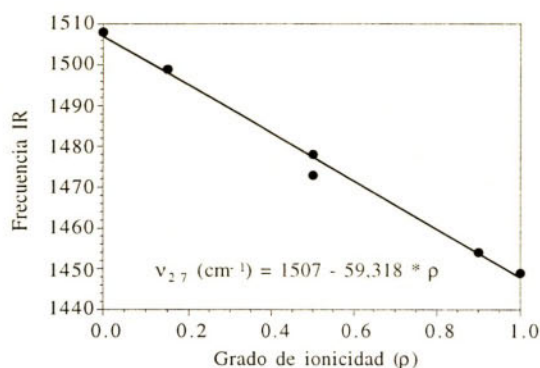


Figura 10. Relación entre el grado de ionicidad ( $p$ ) de las moléculas de ET y la frecuencia IR del modo  $\nu_{27}$  (en  $\text{cm}^{-1}$ ).

Finalmente, la espectroscopía Raman polarizada puede proporcionar información similar a la obtenida con la espectroscopía I.R., si bien, dado que los modos que aparecen en una suelen ser prohibidos en la otra, estas dos técnicas se complementan y permiten, en muchos casos, verificar las informaciones obtenidas a partir de una de ellas. Además, la espectroscopía Raman se realiza con un láser de baja potencia (para no quemar la muestra), lo que permite realizarla sobre muestras monocristalinas de unas micras de longitud. Esto permite la realización de los espectros para diferentes orientaciones de los monocristales, lo que puede darnos una idea de la orientación de las moléculas de dador en el monocristal, en función de los modos observados en cada orientación. Por otro lado, la necesidad de monocristales de tan sólo unas micras, hace que esta técnica pueda ser utilizada en la inmensa mayoría de las sales radicales sintetizadas.

Al igual que en la espectroscopía I.R., en Raman también es posible establecer una relación lineal entre el grado de ionicidad y la frecuencia de las bandas correspondientes al doble enlace



C=C central del TTF.<sup>10</sup> Estas bandas, en Raman, son las que derivan de los modos simétricos  $\nu_2(a_g)$  y  $\nu_3(a_g)$ . Como puede verse en la figura 11, en el caso de sales radicales de ET, la frecuencia de estas bandas sigue una relación aproximadamente lineal con el grado de ionicidad de las moléculas de ET, pudiendo llegar a variar hasta  $90\text{ cm}^{-1}$  para diferencias de una unidad en el grado de ionicidad.

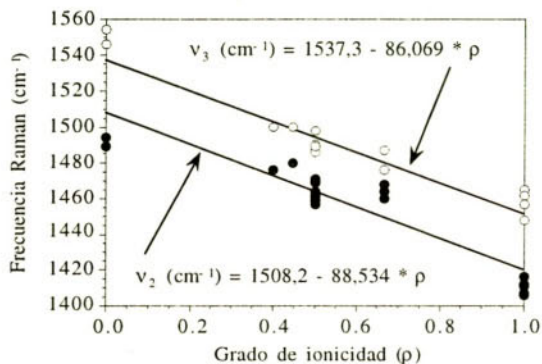


Figura 11. Relación entre el grado de ionicidad ( $\rho$ ) de las moléculas de ET y la frecuencia Raman de los modos  $\nu_2$  y  $\nu_3$ .

## 6. Conclusiones

Como se ha visto, el número de técnicas que se pueden utilizar en la caracterización y estudio de las propiedades físicas de las sales radicales conductoras es muy elevado, y la información que de ellas podemos obtener es bastante completa y precisa. No obstante, la caracterización de una sal radical implica siempre la utilización del mayor número posible de ellas y es siempre aconsejable confirmar los datos de algunas de ellas con otras técnicas complementarias.

Por supuesto, para la identificación exacta y precisa de una sal radical es aconsejable la determinación de la estructura por difracción de rayos-X sobre monocristal (que suele ser la primera técnica a utilizar cuando obtenemos este tipo de materiales). Sin embargo, la dificultad de obtención de monocristales de tamaño y calidad adecuada para esta determinación estructural hace que en muchos casos el estudio se deba realizar utilizando gran parte de las técnicas que aquí se han expuesto y algunas más que, por falta de espacio y tiempo no han podido ser estudiadas. No obstante, las aquí mencionadas son las que mayor información aportan y las más asequibles en los laboratorios que se dedican al estudio de estos materiales.

Finalmente, no debemos olvidar un último aspecto a estudiar en estas sales radicales: el estudio de la estructura de bandas por métodos teóricos como el modelo de Hückel extendido. Este modelo permite predecir, a partir de las coordenadas atómicas proporcionadas por la reso-

<sup>10</sup> (a) Swietlik, R.; Garrigou-Lagrange, C.; Sourisseau, C.; Pages, G.; Delhaes, P. *J. Mater. Chem.* **1992**, *2*, 857; (b) Hau Wang, H.; Ferraro, J. R.; Williams, J. M.; Geiser, U.; Schlueter, A. J. *Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1893.



lución estructural, la estructura de bandas de la sal radical y, por lo tanto, las propiedades electrónicas de ésta. Además, el estudio de la estructura de bandas puede explicar de manera cualitativa el comportamiento de estos materiales en la mayoría de los casos y confirmar las atribuciones que hayamos realizado, en base a los datos experimentales, sobre la estructura electrónica de los radicales y su distribución de carga.

# TETRATIAFULVALENOS: DISEÑO MOLECULAR Y CONTROL DE PROPIEDADES

**Javier Garín**

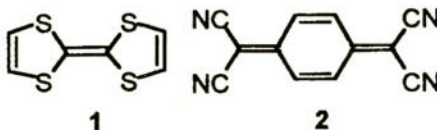
*Departamento de Química Orgánica, ICMA,  
Universidad de Zaragoza-CSIC, E-50009 Zaragoza*

## Abstract

En esta revisión se presentan los requisitos fundamentales para la obtención de materiales moleculares conductores derivados de tetratiafulvalenos, así como una descripción de las aportaciones que la química ha hecho en este campo con el fin de obtener nuevos materiales con mejores propiedades. Se describen, asimismo, otros sistemas tetratiafulvalénicos y análogos, de interés en la química supramolecular, la electrónica molecular y la óptica no lineal.

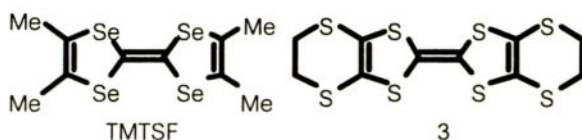
## 1. Introducción histórica

El tetratiafulvaleno (TTF, **1**) fue preparado en 1970 por varios grupos de investigación, si bien no adquirió una especial importancia hasta que en 1973 se publicó la síntesis del complejo de transferencia de carga (CTC) formado por el TTF y un aceptor electrónico, el tetracianoquinodimetano (TCNQ, **2**).



Dicho complejo (TTF.TCNQ) mostró un comportamiento metálico ( $\sigma_{\text{rt}} = 500 \text{ Scm}^{-1}$ ,  $\sigma_{\text{max}} = 10^4 \text{ Scm}^{-1}$  a 59K), pasando a ser el primer metal orgánico conocido. No resulta, pues, sorprendente que los químicos dedicaran grandes esfuerzos a la preparación de derivados análo-

gos del TTF (y del TCNQ) que pudieran dar lugar a nuevos materiales con propiedades mejoradas. Estos esfuerzos sintéticos, cuya racionalización será comentada más tarde, dieron lugar, entre otros, a la preparación del primer superconductor orgánico,  $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ , en 1980, y a toda una familia de superconductores basados en el BEDT-TTF (también llamado ET, **3**), de los que el  $\kappa\text{-ET}_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Cl}$  ostenta el record de temperatura crítica (12.5K).



Un tratamiento detallado de estos temas puede encontrarse en numerosos libros [1] y reviews [2].

## 2. ¿Por qué el TTF?

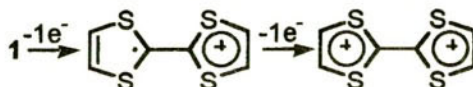
Si se desea conseguir un metal o un superconductor orgánico, el punto de partida debe ser un modelo de bandas. Si las bandas que llamaremos HOMO y LUMO de un sólido orgánico pudieran solaparse, este solapamiento daría lugar a una banda parcialmente ocupada, lo que provocaría la aparición de conductividad eléctrica (siempre que se cumplieran los requisitos estructurales adecuados); sin embargo, esta posibilidad aún no ha podido realizarse, dado que los huecos ("gaps") HOMO-LUMO suelen ser de varios eV y las anchuras de banda son de algunos cientos de meV. Por tanto, la mayor parte de los esfuerzos para conseguir bandas parcialmente llenas se han dirigido a la sustracción de electrones (oxidación) de la banda HOMO o a la adición de electrones (reducción) a la banda LUMO. Aunque conceptualmente similares, nosotros nos fijaremos en el primero de estos procesos: la oxidación de una molécula dadora (D) para dar lugar a su correspondiente catión-radical  $\text{D}^{+\cdot}$ . Desde un punto de vista práctico, ello impone ya fuertes limitaciones acerca del tipo de dadores electrónicos a utilizar:

a) la molécula D debe poseer un potencial de ionización (PI) relativamente bajo, ya que de lo contrario la especie  $\text{D}^{+\cdot}$  sería inestable. De hecho, la mayoría de los componentes utilizados como dadores en conductores orgánicos poseen valores de  $\text{PI} \approx 6.3 - 6.9 \text{ eV}$  (cf.  $\text{PI}(\text{TTF}) = 6.92 \text{ eV}$ ,  $\text{PI}(\text{benceno}) = 9.24 \text{ eV}$ ); estos bajos valores de PI suelen traducirse también en bajos valores de potenciales redox, mucho más fáciles de medir, por ejemplo mediante voltametría cíclica (para el TTF mismo:  $E_{1/2} = +0.34 \text{ V}$ ,  $E_{1/2} = +0.78 \text{ V}$  vs.  $\text{Ag/AgCl}$  en  $\text{MeCN}$ ).

b) el catión-radical formado debe ser estable cinética y termodinámicamente. Una solución clásica para estabilizar cinéticamente las especies orgánicas de capa abierta (como los radicales) ha sido el empleo de grupos voluminosos, pero ello conduciría en este caso a un pobre solapamiento de los OM  $\pi$ , el cual es necesario para obtener una banda. Por ello, la solución tradicional consiste en obtener cationes-radicales planos y muy estabilizados termodinámicamente.



te. El TTF constituye un excelente ejemplo, ya que tanto la especie  $\text{TTF}^{+\cdot}$  como el dicatión,  $\text{TTF}^{2+}$ , presentan contribuciones de cationes 1,3-ditiofeno heteroaromáticos ( $6e-\pi$ ).



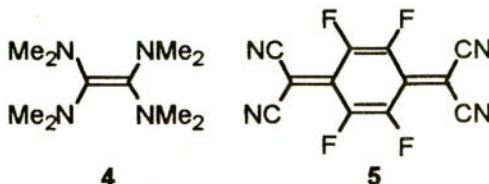
La estabilidad termodinámica del catión-radical puede estimarse por la expresión  $\log K = \Delta E/0.059$ , donde  $\Delta E = E_2^{1/2} - E_1^{1/2}$  (en voltios). Para el TTF mismo  $\log K \approx 6$ .

### 3. Requisitos para la obtención de materiales conductores

Además de los requisitos moleculares (electrónicos y estructurales) antes mencionados, para alcanzar la conductividad eléctrica en un sólido molecular formado por una o dos especies de capa abierta son necesarias otras condiciones:

a) Apilamientos segregados: la mayor parte de los sólidos orgánicos de transferencia de carga cristalizan de forma que las moléculas del dador y del aceptor alternan en una misma pila (pilas mixtas); tanto si éstas son neutras ( $D^0A^0$ ) como iónicas ( $D^+A^-$ ) el sólido resultante es aislante. Se necesitan, pues, pilas (o láminas bidimensionales) separadas (segregadas) del dador y del aceptor en las que, además, el espaciado entre las unidades constituyentes sea uniforme de cara a la obtención de bandas. No obstante, esta es una condición necesaria pero no suficiente para la conductividad, ya que si las pilas son completamente iónicas (de tipo  $D^+D^+D^+$ ) el sólido resultante es un aislante (llamado de Mott-Hubbard). Esto nos lleva a un segundo requisito fundamental:

b) Transferencia de carga ( $\delta$ ) parcial: con el fin de evitar la obtención de aislantes, es preciso que las moléculas de dador no cedan completamente un electrón a las del aceptor:  $0 < \delta < 1$ . Esta capacidad de cesión de electrones puede estimarse mediante datos de voltametría cíclica, y así se han podido obtener correlaciones aproximadas acerca de los mejores pares posibles de D y A para la obtención de metales orgánicos. Una de ellas establece:  $-0.02 \leq E_1(D) - E_1(A) \leq 0.34$  V, siendo  $E_1(D)$  el primer potencial de oxidación del dador y  $E_1(A)$  el primer potencial de reducción del aceptor. En general, se observa que los sólidos de transferencia de carga conductores se obtienen para valores  $0.4 < \delta < 0.7$ , en los que, además, el apilamiento es segregado ( $D^{\delta+}D^{\delta+}D^{\delta+}$ ). Este es, por ejemplo, el caso del complejo TTF.TCNQ en el que el valor de  $\delta = 0.59$ . Resulta asimismo fácil comprender por qué dadores electrónicos demasiado buenos (como el TDAE, **4**) o aceptores muy potentes (como el TCNQF4, **5**) no suelen dar lugar a sólidos conductores.



Estos y otros factores se han discutido ampliamente en la bibliografía [1d, 2b, 3].

#### 4. La dimensionalidad y el término U

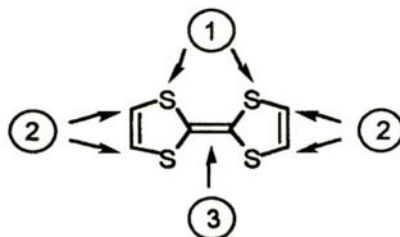
Como hemos comentado anteriormente, los mejores constituyentes de metales orgánicos son moléculas planas o casi planas, que forman pilas segregadas o láminas bidimensionales. Ello conlleva que las propiedades resultantes de las sales sean muy anisótropas, asociadas con una única dirección del cristal. Por ello, a muchos de estos metales orgánicos se les ha llamado metales unidimensionales (1D) o cuasi-unidimensionales. El problema de estos sistemas es que son inestables frente a transiciones estructurales a bajas temperaturas (distorsión de Peierls) o magnéticas, etc. De hecho, este fenómeno es el responsable de la transición metal-aislante que le sobreviene al TTF.TCNQ a  $\approx 50\text{K}$ . Por tanto, para estabilizar el estado metálico y, eventualmente, llegar a un estado superconductor se ha dedicado un gran esfuerzo a la preparación de sistemas de mayor dimensionalidad (las soluciones "químicas" a este problema se describen más adelante).

Ya hemos mencionado también la necesidad de obtener bandas parcialmente llenas. Pero, incluso si se tienen, si el coste energético de colocar más de una carga en una molécula dada es grande, los electrones se localizarán y la conductividad disminuirá. Este coste refleja las repulsiones coulombianas intramoleculares, y suele denotarse mediante el término U. Para disminuirlo, resulta conveniente estabilizar las especies cargadas positivamente, lo que puede conseguirse mediante una mayor deslocalización de la carga.

Si bien la física de esos sistemas ha sido muy bien estudiada [1d, 4] nosotros nos centraremos en las aportaciones que la química ha hecho con el fin de resolver estos problemas y obtener materiales con mejores propiedades.

#### 5. Algunas modificaciones estructurales del TTF

La química ha ofrecido numerosas soluciones a los estrictos requerimientos necesarios para alcanzar la conductividad en materiales moleculares de transferencia de carga. (Revisiones generales de la síntesis y reactividad de tetratíafulvalenos y compuestos análogos se encuentran en la referencia [5]). Tomando como base el esqueleto de TTF, algunas de ellas pueden resumirse así:



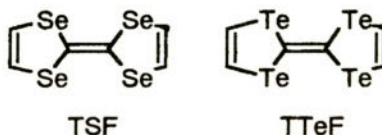
Sustitución de los átomos de S por Se o Te (1).

Incorporación de heteroátomos adicionales en su periferia, especialmente O, S, Se y Te (2).

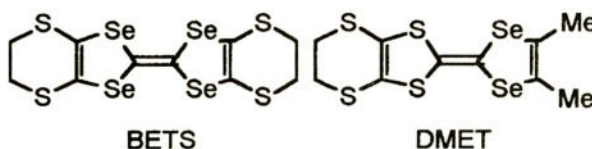
Sustitución del C=C central por espaciadores conjugados mayores (3).

### 5.1. Sustitución de los átomos de S por Se o Te

La estabilización del estado metálico en CTC derivados de tetraselenafulvalenos, en comparación con sus análogos de S, así como el descubrimiento de la superconductividad en sales de TMTSF, provocó un ímpetu hacia la síntesis de tetraselenafulvalenos a finales de los 70. La presencia de átomos de Se, más grandes, con orbitales más difusos y más polarizables debía conducir a mayores solapamientos intermoleculares, no sólo dentro de una pila sino también entre pilas y, por tanto, a un aumento de la dimensionalidad.



Consideraciones similares pueden hacerse acerca de los derivados de TTeF, si bien la síntesis de esta familia de compuestos ha resultado ser especialmente difícil, a lo que sin duda debe contribuir la poca fortaleza de los enlaces C-Te. Las dificultades sintéticas, y especialmente el uso de productos tóxicos ha limitado también la preparación de derivados de TFS. Todo ello, unido a la escasa solubilidad de ambos tipos de derivados, ha impuesto serias limitaciones al desarrollo de la química de ambos tipos de dadores, si bien se conocen sales superconductoras derivadas de dadores como el BETS o como el DMET (un diselenaditiafulvaleno).



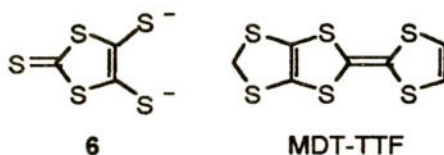
Hay algunos reviews sobre la preparación de los derivados de TFS y TTeF [6].

### 5.2. Incorporación de heteroátomos adicionales en su periferia, especialmente O, S, Se y Te

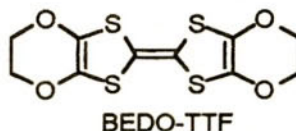
Esta ha sido una estrategia muy utilizada, especialmente por lo que respecta a la incorporación de átomos de S unidos directamente al TTF. A ello han contribuido dos factores: a) el



gran número de sales superconductoras preparadas a partir del ET (**3**), [1c] lo cual se debe a su carácter 2D - causado por dichos S externos - y a la flexibilidad de los puentes etileno y b) a la fácil accesibilidad sintética de estos compuestos a partir del anión dmit (**6**) [7]. Otro derivado similar, esta vez no simétrico, que ha dado lugar a superconductores es el MDT-TTF.



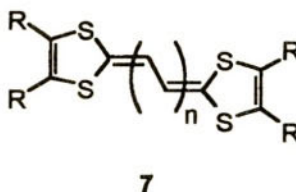
De manera similar han podido unirse átomos de Se y Te a la periferia del TTF, utilizando estrategias de litación por lo general, así como átomos de O. El más conocido de estos dadores es el BEDO-TTF que también ha dado lugar a sales superconductoras.



### 5.3. *Sustitución del C=C central por espaciadores conjugados mayores*

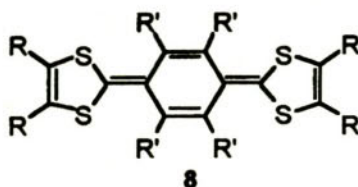
Esta aproximación se basa en las siguientes premisas: a) una mayor estabilización de los estados oxidados; b) una disminución de las repulsiones coulombianas en los estados policatiónicos; y c) un aumento de la dimensionalidad de los materiales por multiplicación de las interacciones  $\pi$  y aumento de los contactos inter- e intracadenas gracias a las densidades de carga atenuadas.

El espaciador central puede ser tanto acíclico como cíclico. Dentro de los espaciadores acíclicos, los más utilizados han sido los poliénicos (**7**).

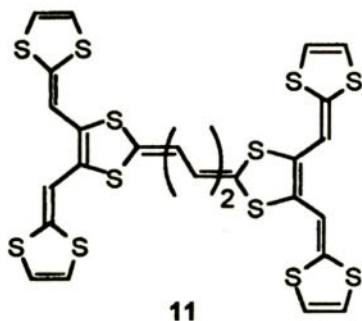
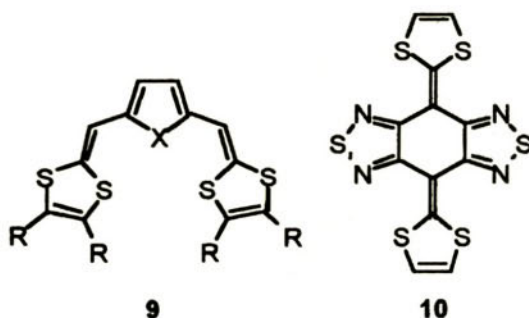


Estos derivados muestran, como era de esperar, potenciales de oxidación más bajos (tanto el primero como el segundo) que los TTF's sencillos y, además, una diferencia pequeña entre ambos potenciales redox, lo que demuestra las menores repulsiones intramoleculares en la especie dicatiónica. Incluso en algunos casos ambas ondas coalescen, dando lugar a una sola onda de dos electrones. Sin embargo, la preparación de sales de TC a partir de estos dadores resulta,

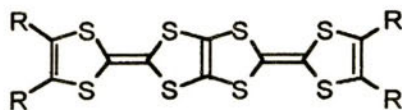
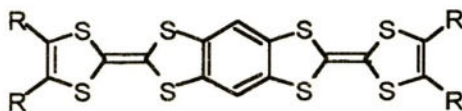
en general, difícil. Más aún, la oxidación de algunos de estos derivados poliénicos es químicamente irreversible y conduce a procesos de ciclación, que se han demostrado tanto química, como electroquímicamente y en condiciones de impacto electrónico.



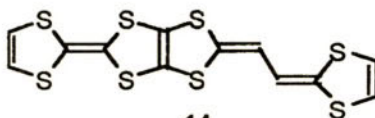
Como espaciadores cíclicos se han utilizado sistemas carbocíclicos (p. ej. derivados de tipo **8**) y sistemas heterocíclicos. Mencionaremos sólo algunos ejemplos representativos: los compuestos **9**, **10** (que es un semiconductor molecular de un solo componente) y **11**, que muestra dos ondas reversibles de dos electrones cada una. Resulta imposible recoger aquí todos los resultados en este campo, aunque el lector interesado puede referirse a algunos reviews [2c, 5f, 8].



La presencia de dos o más unidades de TTF condensadas entre sí puede considerarse como un caso particular de este tipo de derivados. En compuestos tales como **12** y **13** la oxidación tiene lugar en cuatro etapas consecutivas de un electrón, lo que demuestra la interacción entre las dos unidades de TTF.

**12****13**

Un derivado análogo, que ha dado lugar a sales superconductoras es el dador **14**.

**14**

## 6. Otros tetratíafulvalenos

Mencionaremos aquí otros dos tipos de TTF's que han despertado un gran interés: por un lado los TTF's diméricos y análogos superiores y, por otro, los TTF's dotados de grupos funcionales, especialmente aquellos que son capaces de formar puentes de hidrógeno.

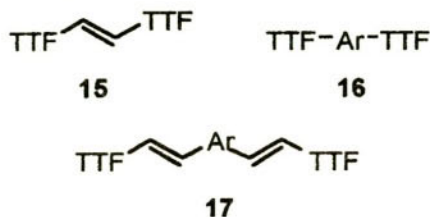
### 6.1. TTF's diméricos y homólogos

En los últimos años se ha dedicado mucho esfuerzo a la preparación de ese tipo de derivados, en los que las unidades de TTF están unidas por uno o más grupos espaciadores (saturados, insaturados o heteroatómicos) [5f, 9]. Ello se debe a que estos dadores pueden mostrar interacciones intramoleculares, a través de los enlaces o del espacio, entre las unidades de TTF y mostrar un comportamiento redox en varias etapas, lo que puede permitir un control de la estequiometría y propiedades físicas de sus CTC, así como la aparición de nuevos tipos de estructuras (muchos de estos dadores no son planos).

a) Espaciadores insaturados: Aunque parezca sorprendente a primera vista, compuestos como **15**, **16** y **17** muestran sólo dos ondas de oxidación reversibles, cada una de dos electrones, lo que muestra que apenas hay interacción entre las unidades TTF, lo que se ha explicado por el pequeño coeficiente del HOMO en los carbonos externos del TTF. Sin embargo, algunos de estos derivados dan CTC de estequiometría 1:1 de alta conductividad (TCNQF,  $\sigma = 3.6$

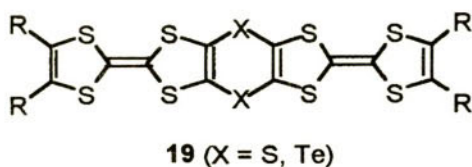
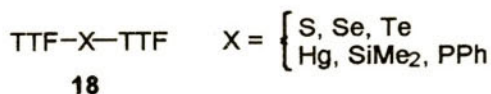


$\text{Scm}^{-1}$ ), lo que indica una cierta interacción entre las unidades dadoras y un estado de valencia mixta en el estado de catión-radical.



Ar = arileno, hetarileno

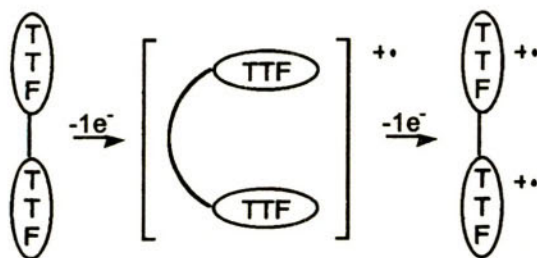
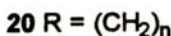
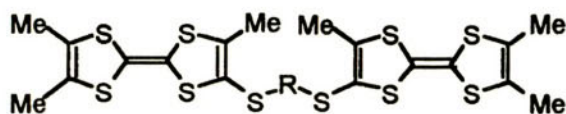
b) Espaciadores heteroatómicos: Los compuestos preparados de este tipo (como **18** y **19**) se han diseñado pensando en la ventaja adicional que puede presentar el heteroátomo espaciador en cuanto a su participación en las interacciones intermoleculares en el sólido.



En cuanto a su comportamiento electroquímico, estos compuestos suelen presentar tres ondas de oxidación, de 1, 1 y 2 electrones respectivamente (aunque otros muestran sólo dos ondas de dos electrones). Parece que la interacción dominante es la repulsión coulombiana entre las dos unidades de TTF, la cual depende de la naturaleza del átomo o átomos puente y de la distancia de los dos centros redox.

c) Espaciadores saturados: Los derivados de este tipo, en los que cadenas alifáticas unen dos unidades de TTF, presentan estructuras más flexibles, consecuencia de la libertad conformational del espaciador. Ello se ha puesto de manifiesto en los compuestos **20**: para  $n = 1$  ó  $2$  el sistema pierde sucesivamente 1, 1 y 2 electrones, lo que se interpreta postulando una estructura sandwich (**21**) que estabiliza el monocatión; la segunda oxidación es más difícil, a causa de la mayor repulsión coulombiana, y se traduce en una estructura desplegada, por lo que las dos unidades  $\text{TTF}^{+\bullet}$  se comportan independientemente y los dos electrones restantes se arrancan al mismo potencial.

Para espaciadores más largos ( $n = 3$  ó  $10$ ) el voltamograma de **20** muestra sólo dos ondas de dos electrones (unidades aisladas).



**21**

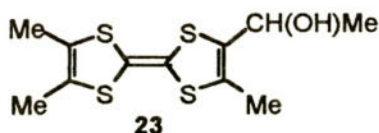
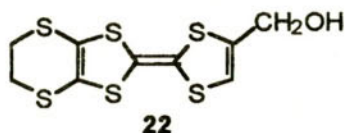
Además de estos ejemplos representativos, cabe mencionar que existe todo un amplio abanico de estructuras más o menos exóticas, que incorporan más de un puente entre las dos unidades TTF, o que pueden clasificarse como ciclofanos, catenanos, dendrímeros, etc.

## 6.2. TTF's funcionalizados

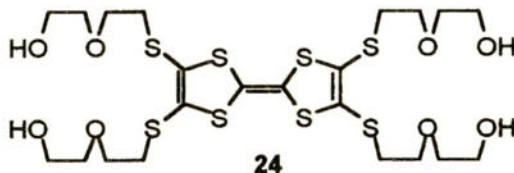
Durante largo tiempo fue prácticamente imposible contar con tetratíafulvalenos dotados de grupos funcionales y, por tanto, susceptibles de ser trabajados químicamente para dar lugar a nuevos TTF's sustituidos. Ello obligaba a realizar una síntesis *ex novo* del esqueleto de TTF para cada nuevo dador, con lo que ello conlleva en cuanto al elevado número de etapas, separaciones cromatográficas, etc. El panorama actual es mucho más flexible desde el punto de vista sintético, lo cual se debe en buena parte a tres factores: la utilización del dmit (**6**) ya mencionado, la protección de grupos tiolato en la periferia del TTF con bromopropionitrilo [10] y la litación de TTF's y posterior reacción de la especie metalada con una gran variedad de electrófilos [5e, 11]. Todo ello ha permitido la realización de un gran número de reacciones (alquilaciones, acilaciones, reducciones, descarboxilaciones...etc.) y la obtención de muchos nuevos derivados, interesantes por sí mismos o por ser precursores de otros.

Entre estos derivados, aquellos que poseen grupos capaces de formar puentes de hidrógeno resultan especialmente interesantes, ya que la fuerza y direccionalidad de estos enlaces está siendo muy estudiada como un elemento de control importante en ingeniería cristalina. En particular, los puentes de hidrógeno pueden ofrecer una posibilidad adicional de aumentar la dimensionalidad en sólidos de transferencia de carga, por aumento de interacciones entre moléculas vecinas. Incluso la importancia de los puentes de hidrógeno débiles C-H...anión, C-H...S y

C-H...OH<sub>2</sub> en sales del ET ha sido bien reconocida y estudiada [1b, 1c, 12]. No resulta, pues, sorprendente, que se haya dedicado un gran esfuerzo a la preparación de TTF's con grupos OH, NH y similares, ya que los puentes de hidrógeno intermoleculares que pueden formar (dador...dador ó dador...anión) deberían ejercer un efecto estructural orientador y aumentar la dimensionalidad del sistema [2c].

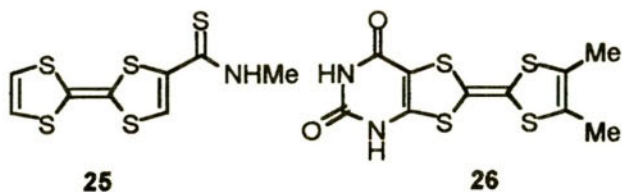


Entre los derivados con grupos OH, podemos mencionar el dador **22**, cuyo perclorato (**D2**.ClO<sub>4</sub>) muestra una fase  $\kappa$  con enlaces débiles O-H...O (dador...anión), el alcohol **23**, que forma un CTC con TCNQ de estequiometría 1:1 y puentes de hidrógeno O-H...NC, y el compuesto **24**, que forma puentes O-H...O inter e intramoleculares, dando una estructura muy ordenada a pesar de sus largas cadenas.



También se ha descrito un bis(arborol)TTF que podría funcionar como prototipo de cable molecular.

Entre los TTF's con grupos NH puede destacarse la tioamida **25**, que, como dador neutro presenta una estructura de fase  $\kappa$  con enlaces N-H...S y el sistema **26**, que en estado sólido forma dímeros por medio de dos puentes N-H...O relativamente fuertes.





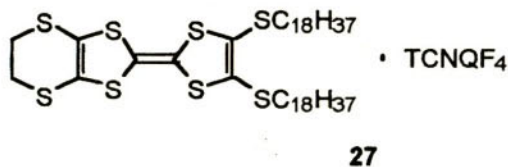
## 7. Hacia materiales blandos

Dado que los actuales conocimientos de ingeniería cristalina son todavía muy limitados, aparte de controlar los factores moleculares (tamaño, potencial redox, introducción de grupos funcionales...) aún es muy poco lo que puede hacerse para inducir a las moléculas a empaquetarse según un modelo conveniente y previamente diseñado. Las fuerzas que controlan el empaquetamiento cristalino son sutiles y ello hace que la serendipia juegue aún un papel importante en los experimentos de (electro)cristalización. No resulta sorprendente, pues, que se intenten desarrollar otros métodos "a medida" de organización de derivados electroactivos, como el TTF, en los que podamos ejercer un mayor control sobre la arquitectura supramolecular. Aunque se han hecho progresos en varias direcciones (monocapas autoensambladas, etc.) [13], nosotros nos fijaremos únicamente en dos de estas aproximaciones.

### 7.1. *Films de Langmuir-Blodgett (LB)*

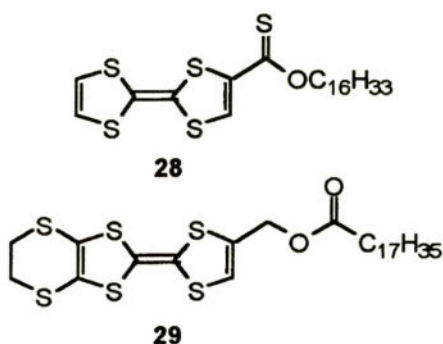
Esta técnica se basa en la deposición ordenada de capas monomoleculares de un compuesto anfifílico sobre un sustrato (los detalles de la misma pueden encontrarse en [14]). Puesto que las capas son efectivamente "pilas" segregadas, este procedimiento ofrece un grado de control alto sobre la orientación de las moléculas individuales. Si se trata de obtener films LB conductores a partir de TTF's, se necesita alcanzar un estado de valencia mixta, lo que suele lograrse por oxidación química (exponiendo el film a vapores de yodo, etc.) o electroquímica (durante o después de la deposición sobre un soporte conductor). Un problema que presenta esta técnica es que las multicapas obtenidas presentan una baja estabilidad y tienden a degradarse con el tiempo (semanas o meses).

Por este método se han depositado films de CTC que incorporan un derivado de TTF y uno de TCNQ. Uno de ellos (o ambos) son anfifílicos, lo que tradicionalmente se ha conseguido uniendo cadenas largas e hidrófobas al esqueleto base de los componentes. Un ejemplo de este tipo de films lo ofrece el CTC **27**. Cuando se deposita el complejo es aislante, debido a la transferencia de carga total, pero después del dopado con yodo se vuelve conductor ( $\sigma = 5.10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$ ), por formación de un complejo ternario de valencia mixta.



En general, son más interesantes los films de sales de catión-radical obtenidos a partir de TTF's anfifílicos. La estrategia habitual consiste en la deposición de un TTF anfifílico y su oxidación posterior. Muchos de estos TTF's poseen una cadena alifática de al menos dieciseis carbo-

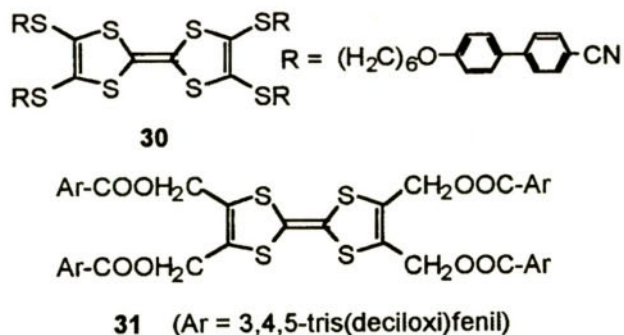
nos, unida al TTF por un grupo polar, tal como una cetona, un éster o un tioéster (p. ej. **28**, **29**), lo que provoca que el fragmento TTF-grupo polar actúe como parte hidrófila de la molécula. Así, el compuesto **28** da lugar a films LB de alta conductividad después de dopado, mientras que **29** posee una conductividad sorprendentemente alta antes de su oxidación, lo que se ha atribuido a interacciones intermoleculares S...S de los puentes etilenditio [15].



Finalmente citaremos que ya se conocen algunos ejemplos de TTF's carentes de cadenas largas pero que, sin embargo, dan lugar a films LB semiconductores. El estudio de films LB conductores ha sido ampliamente revisado [16].

## 7.2. Cristales líquidos

Una alternativa a la ordenación en capas que hemos visto la ofrecen los cristales líquidos, ya que es posible aprovechar el ordenamiento de la mesofase para inducir a los tetratíafulvalenos a adoptar nuevos tipos de estructuras supramoleculares. Esta aproximación aún ha sido muy poco explorada, ya que se conocen pocos ejemplos de TTF's mesógenos, lo que impide establecer por el momento relaciones estructura/propiedad para este tipo de derivados. Sin embargo, recientemente hemos podido preparar los derivados **30** y **31**.

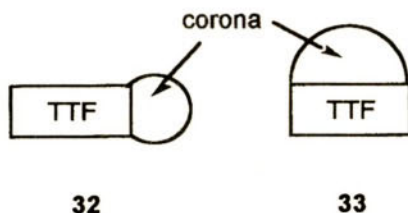


El primero de ellos es un cristal líquido calamítico y presenta un rico mesomorfismo, tanto en estado neutro como de catión-radical. Por su parte, el derivado **31** es el primer cristal líquido discótico con un núcleo central de TTF. Para algunas referencias recientes, véase [17].

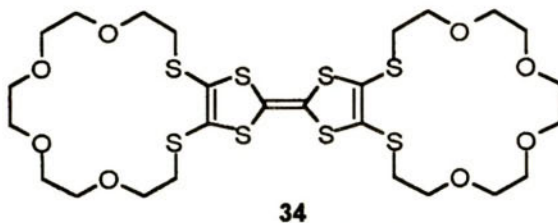
## 8. Tetratíafulvalenos ionoactivos

Desde hace años hay un gran interés por los sistemas moleculares que contienen un centro redox activo y un receptor capaz de unirse a cationes, ya que dichos sistemas pueden actuar como sensores químicos y como ligandos electroquímicamente controlables [18]. Si bien el ferroceno ha sido una molécula muy estudiada con este fin, también se han preparado derivados de TTF dotados *a priori* de las propiedades acomplejantes deseadas.

La unión de un receptor, típicamente un éter corona (o un criptando), a un TTF puede realizarse según dos tipos de estrategias, que dan lugar a los sistemas **32** y **33** respectivamente.

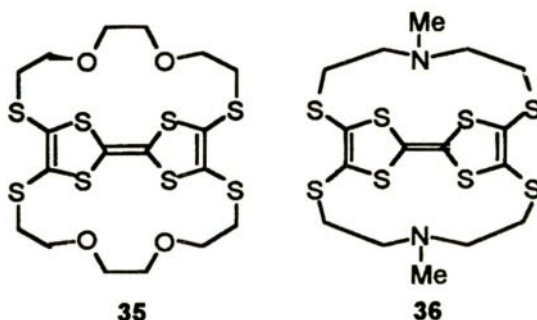


En el primero de ellos el macrociclo está unido a dos carbonos contiguos del TTF, mientras que en el segundo el macrociclo une dos átomos de carbono situados en cada uno de los anillos de ditiol del TTF. Como es de esperar, la capacidad acomplejante y la selectividad de estos sistemas depende del tamaño de la cavidad y la naturaleza de los heteroátomos presentes en el macrociclo. El compuesto **34** y derivados análogos han sido muy estudiados mediante una variedad de técnicas (RMN, PDMS, voltametría cíclica) y muestran una cierta selectividad por los iones  $\text{Na}^+$  y  $\text{Ag}^+$ , que ha podido cuantificarse mediante espectroscopia UV-visible, voltametría cíclica y espectrometría de masas.

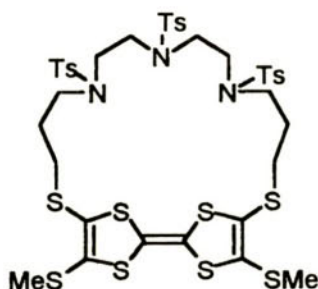


Respecto a los compuestos de tipo **33** (v. gr. **35** y **36**), su estructura parece más adecuada para controlar electroquímicamente la expulsión de un catión acomplejado, dada la mejor situación relativa de la entidad acomplejante y del centro redox (mayores repulsiones coulombianas entre el catión metálico y el  $\text{TTF}^{+\bullet}$  formado).





El problema con la mayoría de los derivados preparados de este tipo es que los puentes de unión son demasiado cortos, con lo que el tamaño de la cavidad es muy pequeño para aceptar huéspedes metálicos. Además, estos puentes cortos fuerzan una distorsión muy notable de la planaridad del TTF, lo que se traduce en potenciales altos de oxidación o en oxidaciones irreversibles. La incorporación de puentes mayores se ha logrado muy recientemente y ha conducido, entre otros, al compuesto **37**, que muestra potenciales de oxidación reversibles (e idénticos a los del tetraquis(metilto)tetratiafulvaleno) y que muestra una buena afinidad por el catión  $\text{Ag}^+$ .



Para un review de este tema y algunas referencias recientes, véase [19].

## 9. TTF's en sistemas de TC intramolecular (TCI)

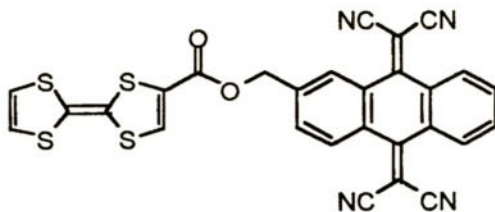
Si el TTF ha sido una molécula tan estudiada, ello se ha debido a las interesantes propiedades que muestra como dador  $\pi$  en complejos de transferencia de carga intermolecular. Sin embargo, el estudio de su capacidad como dador intramolecular es más reciente y, por tanto, menos conocido. En general, los sistemas dador-aceptor (D-A) son de gran interés en el estudio de los procesos de transferencia electrónica y sus propiedades y posibles aplicaciones dependen en buena medida de la naturaleza del espaciador entre las dos unidades electroactivas. Así, los sistemas de tipo D- $\sigma$ -A son importantes en el diseño de sistemas fotosintéticos artificiales y de dispositivos de electrónica molecular. Por su parte, los sistemas D- $\pi$ -A en los que hay

una fuerte excitación de TCI han dado lugar a nuevos cromóforos con propiedades ópticas no lineales (ONL) de segundo orden.

En el caso de los derivados de tipo TTF-A, la mayor parte de los estudios de TCI se han realizado en el estado fundamental, si bien hay algunos estudios de TC fotoinducida (los dados en estado excitado son mejores reductores y los aceptores en estado excitado son mejores oxidantes). Revisaremos algunos ejemplos de sistemas TTF-A clasificándolos según la naturaleza del espaciador:

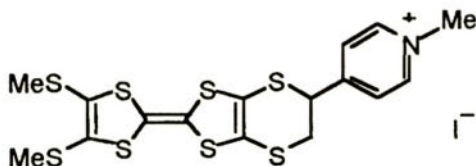
### 9.1. *Sistemas TTF- $\sigma$ -A*

Se han preparado numerosos compuestos de este tipo. Una combinación obvia la constituyen los sistemas en los que un TTF y un TCNQ están unidos covalentemente, como en el propuesto (pero aún no sintetizado) rectificador molecular de Aviram y Ratner. Así, se ha preparado el compuesto **38**, que presenta un estado fundamental neutro pero muestra en su espectro UV-visible una banda de TCI en disolución. La interacción intramolecular de ambos centros redox también ha sido confirmada por RPE. Hay también varios ejemplos de compuestos en los que el TTF está unido a una benzoquinona por uno o dos enlaces  $\sigma$ , pero no hay evidencias concluyentes de TCI en ellos, si bien en algunos casos es difícil reconciliar los datos que, en cuanto a posibles interacciones, suministran las diversas técnicas espectroscópicas y electroquímicas.



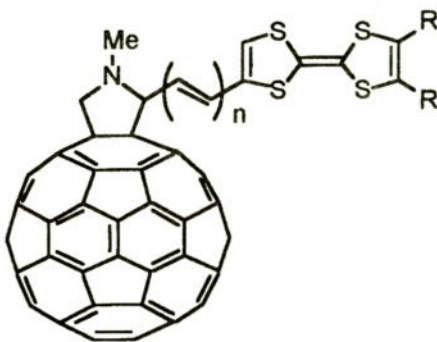
**38**

Otro aceptor muy utilizado ha sido el catión piridinio; aunque no se producen interacciones de TC intermoleculares entre el TTF y dicho catión, el compuesto **39**, en el que ambos grupos están próximos en el espacio (prácticamente ortogonales), da lugar a una banda de TCI. De manera similar, se han estudiado compuestos en los que un TTF está unido a cationes bipyridinio, encontrándose que también dan lugar a fenómenos de TCI.

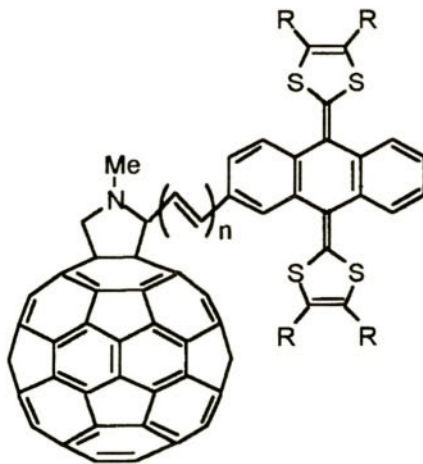


**39**

Si bien se conocen otros sistemas (como ftalocianina-( $\sigma$ -TTF)8 en el que el quenching de la fluorescencia de la ftalocianina se ha atribuido a una TCI), concluiremos este apartado citando algunos estudios acerca de diadas TTF- $\sigma$ -C60. Así, utilizando la aproximación desarrollada por Prato, se han preparado los sistemas **40** y **41** ( $n = 0, 1$ ).

**40**

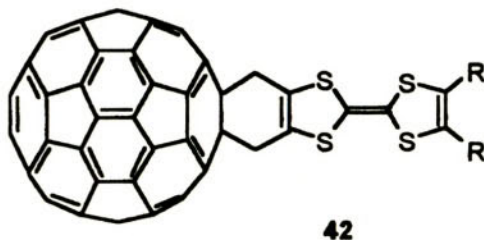
Aunque para ninguno de ellos se ha podido detectar la TCI, los estudios teóricos realizados para **40** sugieren que ésta es, en principio, posible. Por otra parte, los compuestos **41** muestran un comportamiento paramagnético y semiconductor. Con el fin de facilitar la TCI mediante una orientación espacial de los componentes más rígida, se han sintetizado las diadas **42**.

**41**

La modificación de los sustituyentes R ha permitido modular su separación HOMO-LUMO y estudiar la interacción entre ambos centros redox. La excitación por fotólisis flash de estos compuestos da lugar al estado excitado triplete del C60, que sufre la TCI fotoinducida desde el TTF

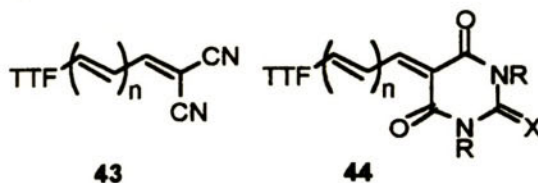


para generar un estado con separación de cargas ( $\text{TTF}^{+\cdot} \cdot \text{C60}^{-\cdot}$ ) que muestra una vida media larga. (Para algunos reviews recientes de sistemas D- $\sigma$ -A basados en TTF y/o fulerenos, véase [20]).

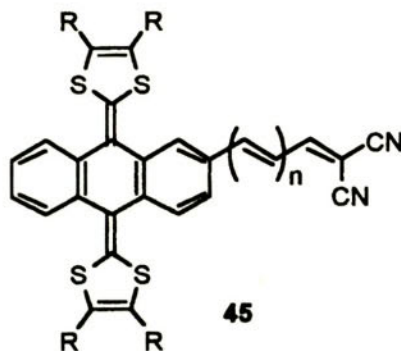


## 9.2. Sistemas TTF- $\pi$ -A

El estudio de estos sistemas es muy reciente y se ha llevado a cabo con el fin de obtener moléculas dotadas de una alta hiperpolarizabilidad molecular ( $\beta$ ), es decir, eficaces en generación de segundo armónico.



A tal fin se han preparado una variedad de sistemas (**43-45**), en los que han podido establecerse algunas correlaciones estructura / propiedad ONL en función de la naturaleza del dador, del aceptor y de la longitud del espaciador conjugado. Los valores experimentales de  $\mu\beta(0)$  determinados por EFISH concuerdan muy bien con los calculados por métodos semiempíricos y *ab initio*.



En todos estos sistemas se observan bandas de TCI, con la particularidad de que, en muchos de ellos, el aumento de la longitud del espaciador conjugado (y, por tanto, de  $\mu\beta(0)$ ) va acompañado de un desplazamiento hipsocrómico de la banda ITC, lo cual puede ser beneficioso en el control del compromiso transparencia /eficacia no lineal [21].

## Referencias

- [1] a) J. R. Ferraro, J. M. Williams, *Introduction to Synthetic Electrical Conductors*, Academic Press, 1987; b) G. Saito, S. Kagoshima (eds.), *The Physics and Chemistry of Organic Superconductors*, Springer Verlag, 1990; c) J. M. Williams, J. R. Ferraro, R. J. Thorn, K. D. Carlson, U. Geiser, H. H. Wang, A. M. Kini, M.-H. Whangbo, *Organic Superconductors (Including Fullerenes)*, Prentice Hall, 1992; d) J.-P. Farges (ed.), *Organic Conductors: Fundamentals and Applications*, Marcel Dekker, 1994.
- [2] a) N. Martín, C. Seoane, *Mundo Científico* 11 (1991) 820; b) M. R. Bryce, *Chem. Soc. Rev.* 20 (1991) 355; c) M. R. Bryce, *J. Mater. Chem.* 5 (1995) 1481; d) G. C. Papavassiliou, A. Terzis, P. Delhaes, en *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers*, vol. 1 (H. S. Nalwa, ed.), Wiley, 1997, 151.
- [3] D. O. Cowan en *New Aspects of Organic Chemistry I* (Z. Yoshida, T. Shiba, Y. Ohshiro, eds.), VCH, 1989, 177.
- [4] a) S. Kagoshima, H. Nagasawa, T. Sambongi, *One-Dimensional Conductors*, Springer, 1988; b) E. Conwell (ed.), *Highly Conducting Quasi-One-Dimensional Organic Crystals*, Academic Press, 1988; c) T. Ishiguro, K. Yamaji, *Organic Superconductors*, Springer Verlag, 1990; d) V. Z. Kresin, W. A. Little (eds.), *Organic Superconductivity*, Plenum, 1990; e) A. Graja, *Low-Dimensional Organic Conductors*, World Scientific, 1992; f) S. Roth, *One-Dimensional Metals*, VCH, 1995.
- [5] a) M. Narita, C. U. Pittman, *Synthesis* (1976) 489; b) A. Krief, *Tetrahedron* 42 (1986) 1209; c) G. Schukat, A. M. Richter, E. Fanghänel, *Sulfur Rep.* 7 (1987) 155; d) G. Schukat, E. Fanghänel, *Sulfur Rep.* 14 (1993) 245; e) J. Garín, *Adv. Heterocyclic Chem.* 62 (1995) 249; f) G. Schukat, E. Fanghänel, *Sulfur Rep.* 18 (1996) 1.
- [6] a) F. Wudl, en *Organoselenium Chemistry* (D. Liotta, ed.), Wiley, 1987, 395; b) D. Cowan, A. Kini en *The Chemistry of Organic and Selenium Compounds*, vol. 2, (S. Patai, ed.), Wiley, 1987, 463; c) D. O. Cowan, R. McCullough, A. Bailey, K. Lerstrup, D. Talham, D. Herr, M. Mays, *Phosphorus Sulfur* 67 (1992) 277.
- [7] N. Svenstrup, J. Becher, *Synthesis* (1995) 215.
- [8] a) F. Ogura, T. Otsubo, Y. Aso, *Sulfur Rep.* 11 (1992) 439; b) J. Roncali, *J. Mater. Chem.* 7 (1997) 2307.
- [9] a) T. Otsubo, Y. Aso, K. Takimiya, *Adv. Mater.* 8 (1996) 203; b) M. R. Bryce, W. Devonport, L. M. Goldenberg, C. Wang, *Chem. Commun.* (1998) 945.
- [10] K. B. Simonsen, J. Becher, *Synlett* (1997) 1211.

- [11] J. Garín en *New Organic Materials* (C. Seoane, N. Martín, eds.), Universidad Complutense de Madrid, 1994, 72.
- [12] J. J. Novoa, M. C. Rovira, C. Rovira, J. Veciana, J. Tarrés, *Adv. Mater.* 7 (1995) 233.
- [13] R. H. Tredgold, *J. Mater. Chem.* 5 (1995) 1095.
- [14] M. C. Petty, *Langmuir-Blodgett films: an introduction*, Cambridge University Press, 1996.
- [15] L. M. Goldenberg, R. Andreu, M. Savirón, A. J. Moore, J. Garín, M. R. Bryce, M. C. Petty, *J. Mater. Chem.* 5 (1995) 1593.
- [16] a) P. Delhaès, V. M. Yartsev en *Spectroscopy of New Materials* (R. J. H. Clark, R. E. Hester, eds.), Wiley, 1993, 199; b) L. M. Goldenberg, *J. Electroanal. Chem.* 379 (1994) 3; c) M. R. Bryce, M. C. Petty, *Nature* 374 (1995) 771; d) T. Nakamura en *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers*, vol. 1 (H. S. Nalwa, ed.), Wiley, 1997, 727; e) L. M. Goldenberg, *Russ. Chem. Rev.* 66 (1997) 1033.
- [17] a) R. Andreu, J. Barberá, J. Garín, J. Orduna, J. L. Serrano, T. Sierra, P. Leriche, M. Sallé, A. Riou, M. Jubault, A. Gorgues, *J. Mater. Chem.* 8 (1998) 881 y refs. allí citadas; b) R. Andreu, J. Garín, J. Orduna, J. Barberá, J. L. Serrano, T. Sierra, M. Sallé, A. Gorgues, *Tetrahedron* 54 (1998) 3895; c) M. J. Cook, G. Cooke, A. Jafari-Fini, *Chem. Commun.* (1996) 1925; d) R. A. Bissell, N. Boden, R. J. Bushby, C. W. G. Fishwick, E. Holland, B. Movaghar, G. Ungar, *Chem. Commun.* (1998) 113.
- [18] a) P. D. Beer, *Adv. Inorg. Chem.* 39 (1992) 79; b) C. D. Hall en *Ferrocenes* (A. Togni, T. Hayashi, eds.), VCH, 1995, 279; c) A. E. Kaifer, S. Mendoza en *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, vol. 1 (G. W. Gokel, ed.), Pergamon, 1996, 701; d) P. L. Boulas, M. Gómez-Kaifer, L. Echegoyen, *Angew. Chem. Int. Ed.* 37 (1998) 216.
- [19] a) T. Jørgensen, T. J. Hansen, J. Becher, *Chem. Soc. Rev.* 23 (1994) 41; b) R. Dienig, V. Morisson, A. J. Moore, L. M. Goldenberg, M. R. Bryce, J. M. Raoul, M. C. Petty, J. Garín, M. Savirón, I. K. Lednev, R. E. Hester, J. N. Moore, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* (1996) 1587; c) F. Le Derf, M. Sallé, N. Mercier, J. Becher, P. Richomme, A. Gorgues, J. Orduna, J. Garín, *Eur. J. Org. Chem.* (1998) 1861.
- [20] a) M. R. Bryce, *Adv. Mater.* 11 (1999) 11; b) N. Martín, L. Sánchez, B. Illescas, I. Pérez, *Chem. Rev.* 98 (1998) 2527.
- [21] a) A. I. de Lucas, N. Martín, L. Sánchez, C. Seoane, R. Andreu, J. Garín, J. Orduna, R. Alcalá, B. Villacampa, *Tetrahedron* 54 (1998) 4655; b) M. González, N. Martín, J. L. Segura, J. Garín, J. Orduna, *Tetrahedron Lett.* 39 (1998) 3269; c) J. Garín, J. Orduna, J. I. Rupérez, R. Alcalá, B. Villacampa, C. Sánchez, N. Martín, J. L. Segura, M. González, *Tetrahedron Lett.* 39 (1998) 3577; d) M. A. Herranz, N. Martín, L. Sánchez, J. Garín, J. Orduna, R. Alcalá, B. Villacampa, C. Sánchez, *Tetrahedron* 54 (1998) 11651.



# APLICACIONES DE LOS CRISTALES LÍQUIDOS

Luis T. Oriol<sup>1</sup> y M. Blanca Ros<sup>2</sup>

Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón.  
Universidad de Zaragoza - C.S.I.C. 50009-Zaragoza.

Este trabajo recoge una revisión de las diferentes aplicaciones de los cristales líquidos. La combinación en estos materiales de orden macroscópico y movilidad molecular ofrecen una amplia gama de posibilidades tecnológicas en diferentes campos de la ciencia.

*Keywords* : cristales líquidos, aplicaciones.

## 1. Introducción

Hasta hace algunos años, hablar de *cristales líquidos* como mucho provocaba cierto asombro porque no resultaba fácil conciliar ambas palabras con lo que cada una de ellas implica. En la actualidad sin embargo, si bien su conocimiento sigue siendo en cierta manera limitado, su nombre es cada vez más común. La razón de ello radica, fundamentalmente, en su insustituible aplicación en equipos portátiles de amplia variedad de usos: calculadoras, relojes, juegos electrónicos, ordenadores personales, televisiones, electrodomésticos, etc. Puede afirmarse que en casi todos los hogares se dispone de varios equipos que tienen visualizadores o dispositivos de presentación basados en este tipo de materiales, (comúnmente denominados como *displays*). Sin embargo, existen otros muchos productos basados en cristales líquidos que son menos conocidos. Desde cosméticos hasta termómetros, o tejidos resistentes al fuego o a los impactos deben sus propiedades a la consecución del denominado *cuarto estado* de agregación de la materia.

---

<sup>1</sup> Teléfono: 976 -762276, fax : 976 -761209, e-mail: loriol@posta.unizar.es.

<sup>2</sup> Teléfono : 976-762277, fax : 976-761209, e-mail : bros@posta.unizar.es.

Llevar a cabo una revisión de las diferentes aplicaciones de los cristales líquidos supone hablar principalmente de las aplicaciones que son ya realidades y de uso más o menos cotidiano. No obstante, y como reflejo de la actividad en el campo, se ha de mencionar que los cristales líquidos son el centro de atención en el desarrollo actual de aplicaciones complejas y en ocasiones, en competición con otras tradicionales, como por ejemplo los tubos de rayos catódicos.

Por otra parte, mencionaremos también que dentro de algunos años serán realidades otros dispositivos o materiales en los que el cristal líquido tan sólo se utiliza como una "herramienta" en la obtención de la ordenación macroscópica necesaria para la manifestación de propiedades físicas como la conductividad eléctrica o la actividad óptica no lineal tan importantes desde el punto vista tecnológico.

Las aplicaciones de los cristales líquidos están fundamentadas en las propiedades que presentan. Sin embargo, y una vez centrados en las aplicaciones presentes, su enumeración puede realizarse atendiendo a muy diferentes criterios. Según sea la propiedad física aprovechada, según sea el tipo de mesofase utilizada, o de forma más general, el tipo de cristal líquido, liótropo o termótropo, las aplicaciones pueden ser muy diferentes. Asimismo, la estructura química del material, de bajo peso molecular o de naturaleza polimérica también determina el campo de aplicación. O simplemente, se pueden describir las aplicaciones de los cristales líquidos según sea éste el agente activo o sea el que sufre una acción externa (Tablas 1, 2 y 3).

Cualquiera que sea o sean los criterios que se sigan, su revisión mostrará en última instancia que no todos los cristales líquidos tienen los mismos campos de aplicación.

Por otra parte, al igual que sucede en otros campos de los materiales, el desarrollo de una aplicación no sólo viene condicionada por la presencia de una u otra propiedad, sino que ese material ha de cumplir otra serie de requisitos imprescindibles para su utilización práctica. En el caso de los cristales líquidos citaremos como cruciales, junto a su estabilidad térmica, química y fotoquímica, la presencia de estado cristal líquido en un amplio intervalo de temperatura que permita y/o facilite su utilidad en diferentes condiciones. Estos requisitos se alcanzan en la práctica mediante mezclas multicomponente.

Tabla 1. *Diferentes criterios a seguir para el análisis de las aplicaciones de los cristales líquidos*

Propiedades	Tipo de mesofase	Tipo de cristal líquido	Estructura química	Agente
ordenación anisótropa	N	termótropo	bajo peso molecular	activo
fluidez	S	liótropo	polímeros	pasivo <sup>a</sup>
birrefringencia	Col			
actividad óptica	N* (Ch)			
anisotropía dieléctrica	SmC* , SmC* <sub>anti</sub>			
anisotropía magnética	SmA*			

[ (a) el cristal líquido es objeto de una acción externa ]

Tabla 2. *Diferentes campos de aplicación de los cristales líquidos en los que el material es objeto de una acción externa*

Agente externo	Campo de aplicación	Tipo de ordenación
Temperatura	Termoindicadores	CCh
	Filtros ópticos	Ch y N
	Holografía	Ch y N
	Detectores piroeléctricos	SmC*
	Decoración y efectos artísticos	Ch
Presión y otros agentes mecánicos	Piezodetectores	SmC*
	Dispositivos opto-acústicos	N
Campo electromagnético	Displays	N, Ch, S
	Moduladores y filtros	N, Ch, SmC*, SmA*
	Fenómenos ópticos no lineales	N, Ch, SmC*
	Ensayos no destructivos de circuitos eléctricos	N
	Registro de imágenes	Ch

Tabla 3. *Diferentes campos de aplicación de los cristales líquidos en los que el material es el agente activo*

Tipo de acción	Campo de aplicación	Tipo de ordenación
Matriz ordenadora	Fabricación de polarizadores	N
	Espectroscopía de RMN y RSEN	N, SmA
Solvente anisótropo	Cromatografía	N, Ch
	Tecnología de polímeros	N, liótrope
	Fotoquímica	N

## 2. Aplicaciones de los cristales líquidos

En este apartado describiremos algunas de las aplicaciones de los materiales mesógenos. En algunas de ellas se están utilizando tanto compuestos de bajo peso molecular como polímeros. Sin embargo, su desarrollo ha estado principalmente ligado a materiales de bajo peso molecular. Por dicho motivo las comentaremos aquí, dejando para otro apartado aquellas aplicaciones mucho más específicas para los materiales de alto peso molecular.



## 2.a. *Aplicaciones ópticas*

Una de las propiedades más interesantes de los cristales líquidos es su birrefringencia. El ejemplo más evidente de esta propiedad es que una estructura prismática de cristal líquido puede separar un haz de luz no polarizado en dos componentes con polarizaciones normales entre sí. O por ejemplo, es responsable del aspecto de un cristal líquido cuando se observa a través de un microscopio con luz polarizada, lo que permite la identificación del tipo de mesofase mediante sus particulares texturas.

A nivel tecnológico, esta propiedad ha llevado a utilizar cristales líquidos en elementos tales como retardadores o polarizadores lineales, que son la base de diferentes componentes ópticos.

También desde el punto de vista óptico, merecen especial atención las aplicaciones ópticas derivadas de las ordenaciones helicoidales que aparecen en las mesofases quirales, especialmente la mesofase colestérica (Ch o N\*).

Dichas estructuras, con gran poder rotatorio, son responsables de que estos materiales exhiban reflexión selectiva de la luz. Esta selectividad está siendo utilizada por ejemplo, para la obtención de luz polarizada circularmente a izquierdas o a derechas a partir de luz polarizada linealmente. Sin embargo, esta propiedad ha sido especialmente atractiva desde el punto de vista cromático.

Los cristales líquidos colestéricos que tienen su paso de hélice en el rango del visible son capaces de reflejar selectivamente colores en función del ángulo de incidencia de la luz, o de variaciones de su paso de hélice mediante la adición de impurezas, cambios de temperatura o de presión. Todo ello ha llevado a su utilización en muy diferentes campos. Desde la industria textil y artículos de diseño, hasta el terreno de los sensores de presión, radiación o de temperatura.

Los dispositivos más conocidos son los termómetros con forma de lámina en los que se muestra la temperatura ambiente o corporal en una escala de barras o números de diferentes colores, mientras el resto de la lámina permanece oscuro. Están contruidos de manera que el paso de hélice varía a lo largo de dicha lámina. De esta forma, las variaciones de paso de hélice favorecen el paso de luz en una determinada zona de la misma, la cual queda coloreada, destacando sobre el resto más oscuro.

## 2.b. *Aplicaciones electroópticas*

Uno de los principales motores del avance e interés por los cristales líquidos, lo ha constituido su utilización para el diseño de dispositivos que combinan la fluidez y la anisotropía óptica y dieléctrica de estos materiales. A ello ha contribuido la disponibilidad de cristales líquidos dieléctricamente positivos y negativos, tiempos de respuesta adecuados, mejoras en la tecnología de fabricación así como en la electrónica de control. Fruto de todo ello es la gran difusión de dispositivos optoelectrónicos basados en cristal líquido, de bajo precio y mínimo consumo, ya que en muchos de ellos se utiliza la luz ambiental.

En ellos se están usando diferentes tipos de mesofases dependiendo de las aplicaciones del dispositivo en concreto. Los más ampliamente utilizados son los basados en materiales nemáticos, sin embargo la mayor velocidad de conmutación unido a otras ventajas tecnológicas de los materiales ferroeléctricos ( $\text{SmC}^*$ ) o aquellos con efecto electroclínico ( $\text{SmA}^*$ ), los convierte en centro de atención en el desarrollo actual de otros sistemas más complejos, como pantallas de televisión y de ordenador planas, cabezales de impresoras de calidad láser, válvulas de luz, etc.

Entre los dispositivos optoelectrónicos más ampliamente extendidos están los denominados *displays*. Los hay de muchos tipos, cada uno de ellos con diferentes características y aplicaciones, aunque su configuración es similar.

A modo de ejemplo representativo, en la Figura 2, se muestran los componentes y el funcionamiento de un dispositivo nemático de tipo twist (TN), con el que se fabrican la mayoría de los visualizadores que aparecen en los equipos electrónicos que no requieren altas densidades de información, ni prestaciones especiales o velocidades de respuestas altas. En estos dispositivos tipo *sandwich*, una fina capa de cristal líquido se coloca entre dos vidrios recubiertos interiormente con electrodos transparentes, y todo ello a su vez entre dos láminas de polarizadores, que están cruzados (las direcciones de polarización forman  $90^\circ$ ).

En un reloj o calculadora, la luz que llega a la superficie del display pasa a través del polarizador, seleccionándose una dirección de polarización. Esta luz polarizada atraviesa el vidrio y el cristal líquido. Dependiendo de la orientación de las moléculas en el monodominio de cristal líquido esta dirección de polarización será modificada o no. Hecho que se puede controlar mediante la aplicación o no de un campo eléctrico. De esta forma, después de atravesar el cristal líquido y el otro vidrio de la celda, la luz llegará al otro polarizador el cual permitirá o no pasar luz al espejo inferior y con ello la reflexión o no de luz. En definitiva, mediante estados cerrado/abierto del circuito eléctrico (off/on) se pueden conseguir respuestas brillo/oscuridad.

La división del electrodo en áreas permite la selección de zonas brillantes u oscuras en función de la aplicación de campo eléctrico, y si esas zonas responden a un determinado diseño, se pueden obtener desde números a letras o figuras de diferentes formas.

Con un fundamento similar se están utilizando también los materiales donde el cristal líquido se dispersa en una matriz polimérica (PLCD). El cumplimiento de una serie de requisitos relativos a los índices de refracción del polímero y orientación del cristal líquido, este tipo de materiales permiten respuestas transparencia/opacidad en unos dispositivos que además ofrecen una serie de ventajas, como ausencia de polarizadores y flexibilidad. Por ello están atrayendo gran interés por ejemplo, en la confección de ventanas que cambian de translúcidas a opacas (vehículos, oficinas, en el hogar, etc.)

En los últimos años una de las líneas de mayor interés en el campo de las aplicaciones de los cristales líquidos es su utilización en moduladores espaciales de luz (SLM). Mientras que un dispositivo que permita la regulación de la transmisión de luz se puede considerar como una válvula de luz, estos dispositivos permiten además controlar dicha transmisión en diferentes localizaciones y de forma independiente. Este tipo de dispositivos forman parte esencial de los sistemas de procesado óptico, siendo especialmente aptos como elementos integrantes de la etapa de forma-

ción de imagen. En un primer momento se utilizaron materiales nemáticos, sin embargo en la actualidad los cristales líquidos ferroeléctricos o con efecto electroclínico son los más atractivos.

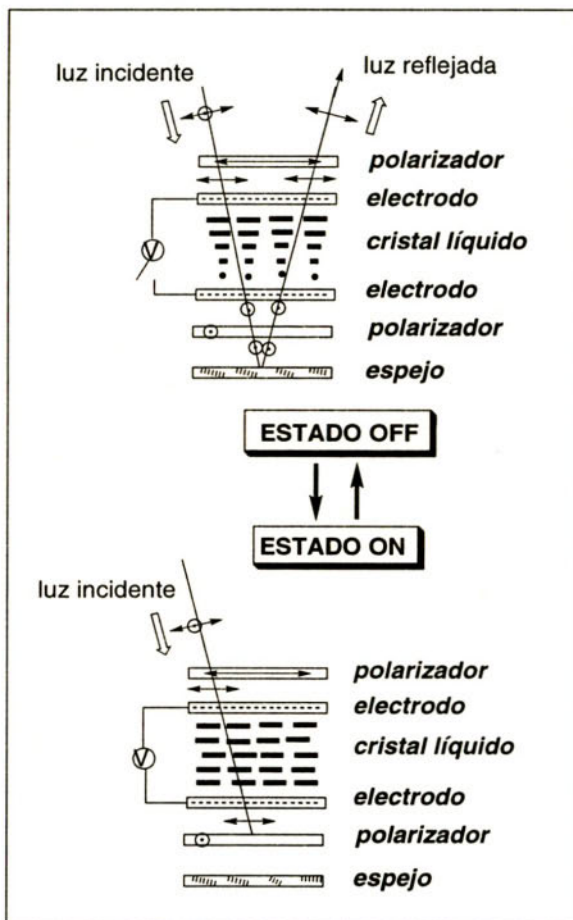


Figura 1. Funcionamiento de una célula de twisted nemático. El segundo polarizador permite o corta el paso de la luz dependiendo del estado de polarización después de atravesar el cristal líquido

## 2.c. Otras aplicaciones

Junto a estas aplicaciones tecnológicas donde se utilizan las particulares propiedades ópticas y/o eléctricas de los cristales líquidos, mencionaremos también aquellas en las que se utiliza simplemente el hecho de tener un medio ordenado de forma anisótropa. Los cristales líquidos se



están utilizando como solventes o soportes anisótropos en espectroscopia, cromatografía de gases o para reacciones químicas, como agentes que permiten controlar la orientación o la movilidad.

Desde el punto de vista espectroscópico los cristales líquidos están permitiendo realizar estudios de particular interés en campos como la resonancia magnética nuclear, resonancia de spin electrónico o actividad óptica.

El interés por los materiales mesógenos como medios de reacción se debe al deseo de utilizar su anisotropía para controlar la eficacia y especificidad en microsíntesis, para estudios de mecanismos de reacción o como modelos de medios organizados involucrados en sistemas biológicos.

Los cristales líquidos se han utilizado ampliamente como fases estacionarias en cromatografía de gases debido a los beneficios que implican la combinación de la resolución analítica de la cromatografía de gases con las propiedades únicas de selectividad estructural y de forma que ofrece una mesofase. Son especialmente importantes en la separación de isómeros geométricos y de posición que tienen propiedades físicas muy similares y que no pueden separarse mediante columnas convencionales que principalmente diferencian en función de puntos de ebullición/peso molecular o polaridad.

### 3. Aplicaciones de Polímeros Cristales Líquidos

*"The potential of Polymer Chemistry will be limited only by the imagination and ingenuity of scientists".*

Prof. H. F. Mark

Gran parte de los avances en ciencia e ingeniería de materiales giran alrededor del uso de polímeros con una estructura molecular y una organización supramolecular "diseñadas" para satisfacer propiedades específicas. Un ejemplo muy significativo del grado de control que puede ejercerse sobre materiales polímeros lo constituyen los polímeros cristales líquidos (PCLs). A continuación se van repasar algunos ejemplos de cómo la combinación de la anisotropía y auto-organización de la fase cristal líquido con la facilidad de procesamiento de los polímeros, da lugar a materiales con aplicaciones muy diversas.

#### 3.a. Aplicaciones estructurales

Las excelentes propiedades mecánicas que presentan las fibras de KEVLAR se basan en el procesamiento de la fase nemática que forma una poliamida completamente aromática en ácido sulfúrico. Se trata por lo tanto de un PCL de cadena principal liótropo. La historia del descubrimiento de este polímero y el posterior escalado y desarrollo a nivel industrial, es una interesante y pedagógica lección de Química, Físico-Química e Ingeniería de Polímeros que nos permite compren-

der el, a menudo, arduo camino desde la investigación básica hasta la aplicación comercial final (se recomienda la lectura de la referencia [1]). La policondensación de cloruro de terftáloilo con p-fenilendiamina en N-metilpirrolidona-CaCl<sub>2</sub> da lugar a un polímero rígido que, en altas concentraciones en ácido sulfúrico 100%, da lugar a una fase nemática. En realidad lo que se procesa es un complejo cristalino que forma la poliamida con el ácido sulfúrico (relación 1:10) y que funde a mesofase a 70° C. Al fluir por la hilera los dominios cristal líquido se orientan en la dirección de deformación, lo que lleva a que las cadenas estén totalmente extendidas y orientadas en la dirección de flujo. Al salir la fibra por la hilera se deja un pequeño tramo libre al aire ("air gap", que es fundamental para conseguir una adecuada orientación) antes de pasar por un baño de agua que elimina el ácido para obtener un material cristalino con la estructura que se presenta en la Figura 2. La estructura consta de "hojas" de macromoléculas unidas por puentes de hidrógeno y extendidas a lo largo del radio de la fibra con una perfecta orientación axial y longitudinal. Esta "auto-organización" es la responsable última de las excelentes propiedades tensiles de estas fibras, que les ha permitido competir en la fabricación de neumáticos, cables, cuerdas, fabricación de tejidos especiales como por ejemplo chalecos antibalas, cascos militares, etc. También es utilizado en la fabricación de composites como sustitutos (o conjuntamente) de la fibra de carbono, ya que proporciona una mayor resistencia a impactos. En efecto, además de sus excelentes propiedades en la dirección del eje de la fibra, las macromoléculas de esta aramida son capaces de tolerar impactos (de forma similar a metales, por ejemplo) por cambios conformacionales en los enlaces tal y como se muestra en la Figura 3. Sin embargo en el caso de la fibra de carbono compuestas de anillos coplanares se produce una fractura frágil.

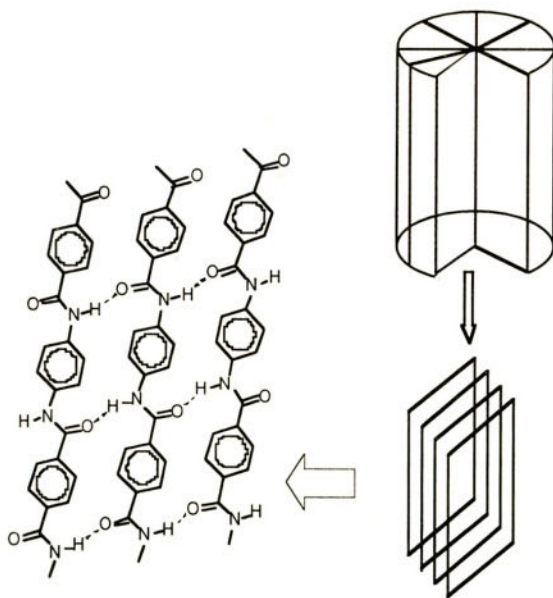


Figura 2. Estructura de la fibra de KEVLAR<sup>®</sup>

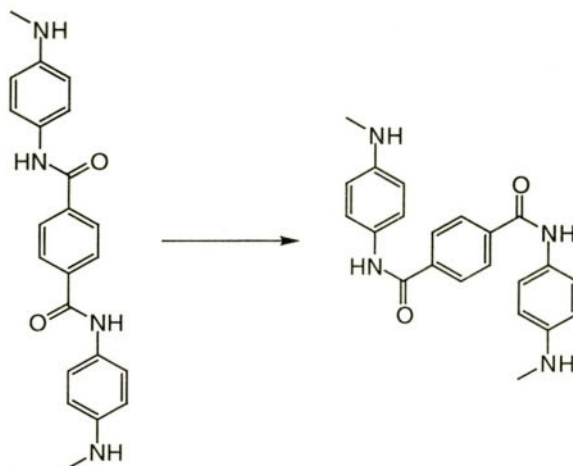


Figura 3. Cambios conformacionales en las cadenas de KEVLAR que justifican su resistencia a impactos

Junto a las aramidas, se han desarrollado fibras de polímeros heterocíclicos, también procesadas de fases liótropas, de excelentes propiedades y gran estabilidad térmica: polibenzoxazoles, PBZO, y polibenzotiazoles, PBZT (conocidos como PBX en general, véase Figura 4). La investigación en fibras de estos polímeros ha estado principalmente promovida por la Fuerza Aérea Norteamericana, como parte de un extenso programa (SDI, Strategic Defense Initiative, y ULISSES, Ultra Light-weight Structures with Supressed Electromagnetic Signatures) para desarrollar materiales estructurales para aplicaciones aeroespaciales (e.g. aviones con invisibilidad radar). En la TABLA 4 se comparan propiedades mecánicas de estos polímeros con respecto a fibras metálicas, de carbono o de otros polímeros. Obsérvese que en la comparación de propiedades debe tenerse en cuenta la densidad; es decir, la propiedades mecánicas específicas (resultantes de dividir la propiedad en cuestión por la densidad) son claramente favorables a estos polímeros rígidos auto-organizados, máxime en aquellas aplicaciones donde una disminución de peso supone un ahorro energético importante como por ejemplo en la industria aeroespacial.

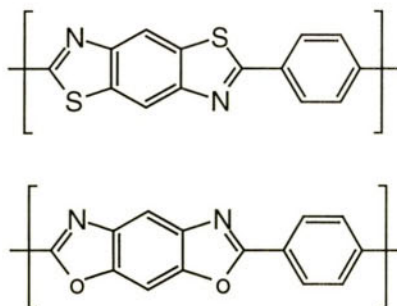


Figura 4. Polímeros heterocíclicos



Tabla 4. *Propiedades de fibras comerciales*

Material	Módulo (Gpa)	Tensión límite (Gpa)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )
Acero	200	2,8	7,80
Aleación-Al	71	0,6	2,70
Aleación-Ti	106	1,2	4,50
Fibra Vidrio	90	4,5	2,46
Fibra C P100	725	2,2	2,15
Kevlar 149	185	3,4	1,47
PBZT	325	4,1	1,58
PBZO	360	5,7	1,58
Spectra 1000 (PE-UHMW)	172	3,0	1,00
Vectran	65	2,9	1,40
Nylon	6	1,0	1,14
PET textil	12	1,2	1,39

En cualquier caso, debe mencionarse que tanto el KEVLAR como los PBX son materiales relativamente caros y que en ocasiones plantean problemas añadidos como puede ser su reciclado. Por ello, una de las líneas más interesantes en la producción de fibras de alto valor añadido, consiste en investigar como promover mesomorfismo en los denominados "commodity" (polímeros convencionales de bajo coste). Hay evidencias de que el procesado mediante "gel spinning" de polietileno UHMW ("ultra-high molecular weight") promueve mesomorfismo y, por tanto, auto-organización de las cadenas para dar fibras de elevadas prestaciones, mejoradas por técnicas de estirado (Spectra o Dyneema). También se han conseguido buenos resultados cuando se procesan soluciones liótropas de celulosa.

En ausencia de disolvente, todos los polímeros rígidos mostrados se descomponen antes de fundir. Para acceder a mesomorfismo es necesario disminuir notablemente las interacciones intermoleculares. Por este motivo en el desarrollo de PCLs termótropos se ha trabajado principalmente en poliésteres rígidos con diferentes alteraciones estructurales. [2] Los más destacados son: VECTRA (Hoechst) y XYDAR (Amoco). La favorable reología de estos materiales en fase cristal líquido (la auto-organización molecular en la dirección de flujo, supone una disminución de la viscosidad frente a macromoléculas no ordenadas) los hace aptos para moldeo por inyección en piezas complejas de la industria electrónica. No obstante, una de las aplicaciones con más futuro es la de ayudantes de flujo para el procesado de polímeros termoplásticos convencionales, en los que además la presencia de fibrillas de PCL mejora las propiedades mecánicas y decrece el coeficiente de expansión térmica.

### 3.b. Aplicaciones optoelectrónicas

Si bien la investigación en materiales para tecnologías opto-electrónicas se ha centrado durante mucho tiempo en semiconductores y cerámicas, en las dos últimas décadas se ha desarrollado una intensa actividad en el campo de materiales orgánicos. La combinación única de anisotropía óptica, fluidez, respuesta a campos, formación de fases vítreas y procesamiento ha hecho de los polímeros cristales líquidos, y en particular, de cadena lateral objeto de intenso estudio.

Una de las líneas de mayor actividad ha sido la de los dispositivos de almacenamiento de información óptica basados en películas (films) de PCLs de cadena lateral (abreviados SCLCPs). La grabación de información óptica con láser en estos materiales se demostró a principios de la década anterior. Los sistemas iniciales estaban basados en films de SCLCPs en los cuales se lograba un monodominio combinando campos eléctricos (AC) y ciclos térmicos. Estos monodominios son transparentes. La información se graba con un láser que calienta localmente el material y produce una transición de fase (mesofase a isotrópico) y al enfriar se pierde la orientación, con lo que las zonas irradiadas dispersan la luz. Basándose en estos principios, algunas compañías propusieron desarrollar discos compactos EDRAW (erasable direct read after write), en los que el borrado selectivo de la información puede lograrse calentando de nuevo el área en la que se ha grabado, y permitiendo a la fase cristal líquido que se desarrolle en presencia de campo eléctrico (restablece el monodominio). Los dispositivos experimentales ensayados permitían hasta  $10^4$ - $10^5$  ciclos escritura-borrado sin degradación y con un contraste mejor que muchos sistemas magnéticos o magneto-ópticos; sin embargo, no eran compatibles con la tecnología CD existente, a precios competitivos, especialmente por la necesidad de campos eléctricos.

No obstante, hay otras alternativas de almacenamiento de datos ópticos basados en SCLCPs que no necesitan campos eléctricos, y que son más útiles para almacenamientos que no requieran borrado. Por ejemplo, utilizar SCLCPs con un corto intervalo de mesofase y con el paso a isotrópico (I) cercano a  $T_g$ . De esta forma se pueden preparar películas del polímero, que dado su carácter mesomorfo presentarán dispersión de luz (además se pueden laminar sobre cualquier soporte, e.g. poliésteres); bastará irradiar selectivamente con un láser para calentar a I y al retirar el láser, el enfriamiento brusco congela el I y por tanto se genera una zona transparente.

Los PCLs también se pueden utilizar para almacenamiento holográfico. Para ello se han propuesto SCLCPs que contienen una proporción de grupos azo. En estos materiales se puede inducir y borrar ópticamente una birrefringencia mediante isomerización *trans-cis-trans* de los grupos azobenceno. En efecto, la isomerización fotoinducida del grupo azobenceno procede con un gran cambio estructural, como se refleja en su momento dipolar y en su geometría; por otra parte la geometría calamítica del isómero *trans* es compatible con el mesomorfismo pero no la geometría del isómero *cis*. El isómero *cis* revierte al isómero *trans*, bien térmicamente u ópticamente (véase Figura 5). De esta forma es posible controlar selectivamente la reorientación de grupos azobenceno, controlando la polarización de la luz de irradiación (se dispondrán de forma perpendicular a la polarización de la luz de excitación).







con un fotoiniciador y un inhibidor térmico, pueden ser llevados a la temperatura de mesofase, orientarlos (e.g. mediante tratamientos superficiales) y fijar dicha orientación mediante fotopolimerización. Pueden construirse de esta manera dispositivos ópticos pasivos, como polarizadores, dispositivos que separan el rayo ordinario y extraordinario ("beam splitters") o incluso "espejos moleculares". Esta técnica supone un alto grado de control sobre la arquitectura molecular de las películas polímeras obtenidas; basta seleccionar el tipo de mesofase orientación de la misma antes de irradiar. La Figura 7 muestra un esquema de esta técnica.

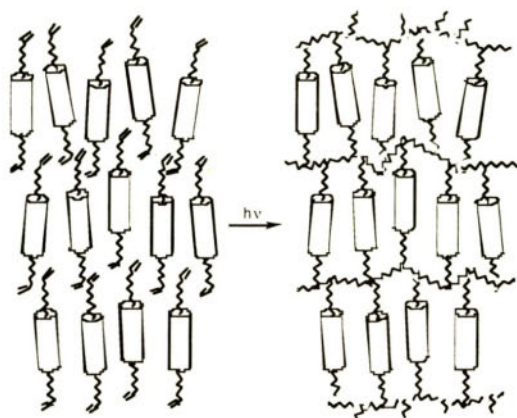


Figura 7. Fotopolimerización *in-situ* de monómeros reactivos en mesofase orientada

## REFERENCIAS

### *Libros y monografías :*

1. *Handbook of Liquid Crystals Vols. 1, 2.<sup>a</sup>, 2B y 3.* D. Demus, J. Goodby, G.W. Gray, H.W. Spiess, V. Vill, Eds. Wiley-VCH. Weinheim, 1998.
2. *Introduction to Liquid Crystals. Chemistry and Physics.* P.J. Colling y M. Hird. Taylor y Francis. Londres. 1997.
3. J. Otón, J.M. Sánchez Pena, F. Olarte y A. Serrano. *Mundo electrónico*. Suplemento No. 218.

### *Artículos:*

1. D. Tanner, J.A. Fitzgerald, B.R. Philips *Angew. Chem. Int. Ed. Adv. Mater.* **1989**, 28, 649.
2. J. Economy, *Angew. Chem. Int. Ed. Adv. Mater.* **1990**, 29, 1256.
3. K. M. Blackwood, *Science*, **1996**, 27.



# **ESTRUCTURAS Y PROPIEDADES ÓPTICAS DE MATERIALES POLICONJUGADOS A PARTIR DE SUS ESPECTROS VIBRACIONALES: ESPECTROSCOPÍA INFRARROJA Y RAMAN DE OLIGOTIOFENOS**

**J. T. López Navarrete**

*Departamento de Química Física.*

*Facultad de Ciencias. Universidad de Málaga.*

*29071-Málaga (Spain).*

## **Abstract**

El propósito de esta Conferencia es poner de manifiesto las contribuciones hechas por la espectroscopía vibracional al estudio de los materiales policonjugados, tanto en lo relativo a la interpretación de los espectros infrarrojos y Raman observados, como a las contribuciones de dinámica clásica y química cuántica. Por último, se presentará como ejemplo los estudios llevados a cabo sobre la espectroscopía vibracional en oligotiofenos.

*Keywords:* Oligómeros, espectroscopía vibracional.

## **1. Los espectros vibracionales como fuente de información**

Tradicionalmente los químicos han utilizado los espectros vibracionales como una técnica simple de caracterización de la calidad de los materiales que obtenían. Una rápida ojeada del espectro les bastaba para juzgar el éxito de las síntesis o la pureza de las muestras. Sin embargo, una pequeña comunidad de científicos dedicó mayor atención al detalle de las asignaciones vibracionales y, basándose en argumentos de simetría y en reglas de sustitución isotópicas, determinaron estructuras moleculares e incluso midieron parámetros geométricos. Un grupo aún menor se dedicó al estudio de los espectros vibracionales en términos de dinámica molecular soportada por argumentos teóricos o cálculos numéricos, llegando a obtener información sobre campos de fuerza, etc.



Los espectros vibracionales de los polímeros y de los oligómeros conjugados constituyen una fuente de información muy rica y específica de la estructura de estos materiales. El uso simultáneo de intensidades y de frecuencias vibracionales en sistemas oligoméricos nos permite comprender las propiedades moleculares y la problemática vibracional que plantea el caso del polímero. Desde otro punto de vista, el estudio de los espectros vibracionales puede proporcionar a la comunidad de científicos que trabajan en Ciencia de Materiales una técnica espectroscópica que permita obtener una información característica y específica de las propiedades moleculares más importantes, y cuyo conocimiento tiene gran importancia en el desarrollo tecnológico de estos nuevos materiales.

## 2. Espectros vibracionales a partir de cálculos químico-cuánticos

En la última década, uno de los progresos más importantes de la química computacional se refiere a la posibilidad de calcular geometrías y campos de fuerza moleculares tanto en sistemas de capa cerrada como abierta. Este desarrollo de los cálculos teóricos nos presentan a los métodos químico-cuánticos como una herramienta muy importante para obtener información de la estructura molecular y vibracional de los diferentes tipos de defectos que se pueden generar por dopado en los sistemas policonjugados.

La mayoría de los cálculos ab initio son obtenidos dentro del esquema del método de Hartree-Fock (HF). Sin embargo, el método HF falla a la hora de describir cualitativamente sistemas en los cuales el efecto de la correlación electrónica es importante. Entre estos tipos de sistemas encontramos, por ejemplo, las moléculas conjugadas o los sistemas de capa abierta, aunque el ejemplo más claro para el que los cálculos HF fallan en la reproducción de las frecuencias e intensidades vibracionales es el caso de los iones. Una aproximación alternativa que considera los efectos de correlación electrónica y donde los requerimientos computacionales son comparables a los del método de Hartree-Fock, la supone la Teoría de los Funcionales de Densidad (DFT)<sup>1</sup> Los cálculos DFT predicen valores de frecuencias vibracionales armónicas de mayor calidad que las de los cálculos HF, y son comparables a las de los cálculos MP2<sup>2</sup>. Por tanto, el menor coste computacional y la inclusión de efectos de correlación presentan al método DFT como más apropiado que el HF a la hora de tratar sistemas moleculares de gran tamaño.

## 3. Características espectroscópicas de los materiales policonjugados

<sup>1</sup> R. G. Parr y W. Yang. *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford Univ. Press, New York, 1989.

<sup>2</sup> B. J. Jonhson, P. M. W. Hill y J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 5612.

Todos los materiales policonjugados están constituidos por cadenas moleculares con átomos de carbono en estado de hibridación  $sp^2$  y en los que los enlaces simples y dobles se van alternando sucesivamente. La superposición de los orbitales  $p_z$  de dos átomos adyacentes es máxima cuando tales orbitales son paralelos, por tanto una conformación plana de la molécula favorece la deslocalización. Debemos notar que la nube electrónica no está confinada entre los átomos de carbono enlazados por enlaces dobles, sino que forma una distribución de carga que se extiende sobre un dominio molecular determinado. Se define la longitud de conjugación como la longitud de la porción de cadena en la que tiene lugar la deslocalización. Esta característica de los electrones  $p$  es la responsable de las propiedades tan particulares de estos materiales policonjugados.

### *Materiales en estado neutro*

i) Los espectros Raman tanto de oligómeros como de polímeros se pueden registrar en condiciones de Resonancia Raman (RR) ya que las líneas de excitación más comunes caen en el rango de frecuencias comprendido en el espectro electrónico del material. Por su parte, los espectros Raman registrados con líneas excitatrices en la región de energías del infrarrojo próximo (utilizando espectrómetros con transformada de Fourier) son espectros que están fuera de las condiciones de RR. Por otro lado, la sección eficaz de dispersión Raman (término que determina la intensidad de los espectros) en estos materiales policonjugados es muy grande comparada con las de los compuestos que sólo poseen enlaces sigma<sup>3</sup>.

ii) A pesar del gran número de grados de libertad y de la compleja estructura que presentan, los espectros vibracionales son extremadamente simples y sólo muestran algunas bandas muy intensas<sup>4</sup>. Algunas líneas de los espectros Raman de polímeros, particularmente las de la región desde 1600 a 1300  $cm^{-1}$ , muestran una variación suave y continua de su intensidad relativa y de su frecuencia con la longitud de conjugación y con la longitud de onda excitatriz del láser utilizado en el experimento. Se dice que presentan dispersión en frecuencia y en intensidad. Por su parte, los espectros Raman de los oligómeros sólo presentan dispersión en frecuencia e intensidad con la longitud de conjugación<sup>5</sup>.

iii) Los espectros infrarrojos de los polímeros promedian toda la distribución de pesos moleculares, por lo que no son selectivos a una determinada longitud de conjugación. Como consecuencia, dichos espectros no muestran dispersión en frecuencia. Algunas bandas infrarrojas de oligómeros cortos sí presentan, sin embargo, dispersión en frecuencia e intensidad con la longitud de cadena.

<sup>3</sup> G. Zerbi. *Conjugated Polymers*, Kluwer, Amsterdam, The Netherland, 1991.

<sup>4</sup> M. Gussoni, C. Castiglioni y G. Zerbi. *Spectroscopy of Advanced Materials*, Wiley, New York, USA, 1991.

<sup>5</sup> (a) V. Hernández, J. Casado, F.J. Ramírez, G. Zotti, Shu Hotta y J. T. López Navarrete, *J. Chem. Phys.* 104 (1996) 9271. (b) Y. Furukawa, T. Arakawa, M. Takeuchi y I. Harada, *J. Chem. Phys.* 81 (1984) 2907.



### *Materiales en estado oxidado*

iv) Tras el proceso de dopado, los espectros Raman se debilitan, ensanchándose progresivamente al aumentar el nivel de oxidación. En algunos casos se detectan bandas que muestran dispersión en intensidad y en frecuencia<sup>6</sup>. A altos niveles de dopado aparecen nuevas bandas Raman, lo que significa que surgen necesariamente de los materiales oxidados.

v) Los espectros infrarrojos están dominados, incluso a niveles muy bajos de dopado, por nuevas y muy intensas bandas que son independientes del tipo de dopado (p o n) y de la naturaleza química de la especie dopante. Estas bandas son de naturaleza puramente vibracional ya que resienten la sustitución isotópica. La intensidad de dichos espectros aumenta linealmente con el grado de doping. Finalmente, las bandas infrarrojas inducidas por el dopado presentan dispersión en frecuencia y en intensidad con la longitud de cadena<sup>7</sup>.

## **4. La Teoría de la Coordenada de la Conjugación Efectiva**

Las observaciones descritas en la sección anterior son de una importancia fundamental y debemos darle una explicación. Intuitivamente podemos decir que puede definirse una coordenada vibracional R asociada a la vibración que inicia la transición desde una estructura aromática a una quinoide. Entendido así, este movimiento provoca una variación de las densidades de carga, es decir, una gran variación de la polarizabilidad molecular y por tanto gran intensidad en el espectro Raman. Como la coordenada R describe la vibración sobre la cual el acoplamiento electrón-fonón es máximo, entonces las líneas Raman más intensas de los sistemas policonjugados se asignarán a los modos que reproduzcan los movimientos de R. La definición de la coordenada R está contenida en el tratamiento teórico del modelo de la Coordenada de Conjugación Efectiva (ECC) propuesto por el grupo del Prof. G. Zerbi del Politécnico de Milán<sup>8</sup>.

## **5. Espectroscopía vibracional de oligotiofenos neutros**

En los últimos años, se ha dedicado un notable esfuerzo a la interpretación sistemática de los espectros vibracionales de oligómeros en conexión con sus propiedades electrónicas y como modelo de polímeros. Los sistemas derivados de tiofeno siempre han supuesto un foco de interés especial debido a las excelentes propiedades que presentan tales como la estabilidad química tanto en su estado neutro como en el dopado. El análisis y asignación de los espectros vibracionales de oligotiofenos y politiofeno se encuentran discutidos en los trabajos de Navarrete y colabo-

<sup>6</sup> (a) J. Casado, V. Hernández, S. Hotta y J. T. López Navarrete, *Adv. Mater.* 10 (1998) 1458. (b) H. Eckhardt, L. Shacklette, J. S. Szobata y R. H. Baughman, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 117 (1985) 401.

<sup>7</sup> (a) J. Casado, V. Hernández, S. Hotta y J. T. López Navarrete, *J. Chem. Phys.* 109 (1998) 10419. (b) E. J. Mele, M. J. Rice, *Phys. Rev. Lett.* 45 (1980) 926.

<sup>8</sup> C. Castiglioni, M. Gussoni, J. T. López Navarrete y G. Zerbi, *Solid State Commun.* 65 (1988) 625.



radores<sup>9</sup>. Estos autores han estudiado teóricamente los espectros vibracionales de  $\alpha$ -oligotiofenos (desde el monómero al hexámero) proponiendo en primer lugar una asignación completa del espectro vibracional y, con la finalidad de transferir la mejor geometría y campo de fuerzas semiempírico al politiofeno, han calculado las curvas de dispersión fonónica de éste. Los mismos autores, una vez calculado el campo de fuerzas de politiofeno y localizado el modo R estudian teóricamente cómo, al variar la constante de fuerza asociada a esta coordenada colectiva, las bandas asociadas a la dinámica de la R van dispersando en frecuencia e intensidad, reproduciendo de esta forma el efecto de la ionización en politiofeno. Estos mismos autores han propuesto muy recientemente la asignación de los espectros vibracionales de varios sistemas oligotiofénicos<sup>10</sup>.

### Espectros Raman

La Figura 1 representa los espectros Raman de una serie de  $\alpha$ ,  $\alpha$ -dimetiloligotiofenos en estado sólido. Además, hemos calculado con metodología RHF/6-31G\*\* los espectros Raman, estudiando los autovectores involucrados en las vibraciones más importantes. La Figura 2 representa los citados espectros Raman teóricos.

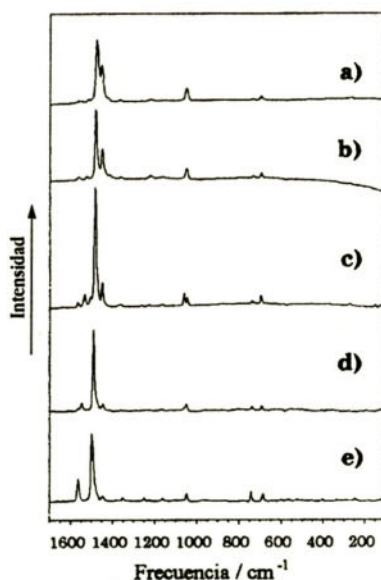


Figura 1. Espectros Raman entre 1700 y 100  $\text{cm}^{-1}$  de a) DMSSxT, b) DMQqT, c) DMQtT, d) DMTT y e) DMBT neutros en estado sólido

<sup>9</sup> (a) J. T. López Navarrete y G. Zerbi, J. Chem. Phys. 94 (1991) 957. (b) J. T. López Navarrete y G. Zerbi, J. Chem. Phys. 94 (1991) 949.

<sup>10</sup> J. Casado, S. Hotta, V. Hernández y J. T. López Navarrete, J. Phys. Chem. 103 (1999) 816.

Como ya hemos comentado anteriormente, los espectros Raman de los oligotiofenos muestran un perfil espectral muy simple, caracterizado por la presencia de muy pocas bandas, a pesar de la complejidad estructural. A altas frecuencias (entre  $1550$  y  $1500\text{ cm}^{-1}$ ) se observa la aparición de una banda débil que rápidamente pierde intensidad al aumentar la longitud de cadena, llegando a ser prácticamente indetectable en el hexámero. La disminución de la frecuencia en  $21\text{ cm}^{-1}$  al pasar del trímero al pentámero, cuando la cadena sólo ha aumentado en dos anillos, indica que existen constantes de interacción de gran peso entre los enlaces dobles-dobles y simples-dobles de anillos de tiofeno distintos, es decir estamos frente a sistemas donde la deslocalización intramolecular o conjugación aumenta considerablemente con el número de anillos. Esta banda, a la que denominaremos línea A, se puede correlacionar con la calculada teóricamente a  $1582\text{ cm}^{-1}$ . Si estudiamos su autovector asociado observamos que la vibración se encuentra principalmente localizada en los anillos más externos, lo que explica su progresivo debilitamiento al aumentar la longitud molecular. No obstante, se trata de una vibración fuertemente acoplada con la parte interna del sistema, lo que justifica la fuerte dispersión en frecuencias.

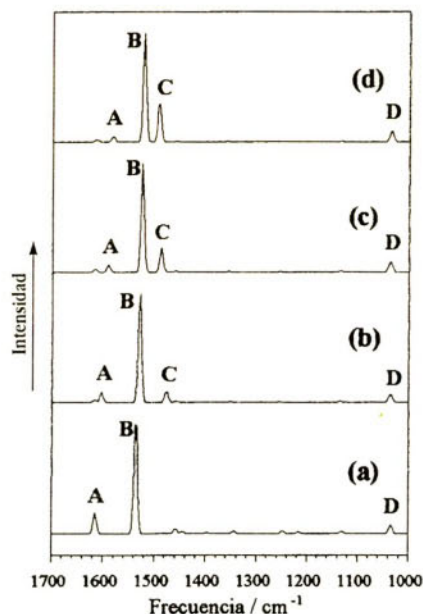


Figura 2. Espectros Raman calculados de a) DMBT, b) DMTT, c) DMQiT y d) DMQqT con metodología RHF/6-31G\*\* entre  $1700\text{ cm}^{-1}$  y  $1000\text{ cm}^{-1}$

En todos los compuestos, la banda más intensa del espectro Raman aparece alrededor de  $1490\text{ cm}^{-1}$ , con un desplazamiento hacia menor frecuencias de  $15\text{ cm}^{-1}$  al pasar del dímero al hexámero. Esta banda es una dispersión Raman característica de los sistemas aromáticos y heteroaromáticos, y prácticamente aparece siempre con una intensidad muy fuerte, dominando la totalidad

del espectro. En lo sucesivo, la denominaremos línea B. Como se deduce de su autovector teórico, se debe a una vibración de tensión simétrica que involucra a todos los dobles enlaces aromáticos (tanto externos como internos) de la cadena, aunque la mayor contribución procede de los localizados en el interior de la molécula. En resumen, es un modo que guarda una gran semejanza con la coordenada de conjugación efectiva R.

Ligeramente por debajo de la línea B, y alrededor de  $1450\text{ cm}^{-1}$ , aparece la segunda banda más intensa del espectro Raman y la denominaremos línea C. Esta banda aparece sólo en los oligotiofenos con las posiciones  $\alpha$  y  $\beta$  sustituidas, y muestra un rápido aumento de intensidad con el aumento de la longitud de la cadena. Por último, los espectros Raman de los oligotiofenos se caracterizan por la aparición de una cuarta banda (que denominaremos línea D) entorno a  $1080\text{--}1050\text{ cm}^{-1}$ , que posee una intensidad media-fuerte y que suele aparecer como un multiplete. Su intensidad aumenta al aumentar la longitud de la cadena, por lo que debe ser una vibración extensamente involucrada en la  $\pi$ -conjugación del sistema. El autovector calculado indica que se trata de un modo de deformación totalsimétrico en el plano de C-H.

### *Longitud de Conjugación Efectiva en Estado Neutro*

La simplicidad de los espectros Raman nos indican que el efecto de acoplamiento electrón-fonón es muy efectivo en estos sistemas. En otras palabras, podemos decir que estamos ante la configuración molecular adecuada para que se produzca la interacción electrónica más efectiva entre anillos adyacentes de tiofeno. El modo normal asociado a la línea A es un modo principalmente localizado en los anillos exteriores, y su gran dispersión en frecuencia indica que la deslocalización  $\pi$ -electrónica es muy efectiva en los extremos de la cadena. Esta conjugación aumenta rápidamente con el aumento de sólo tres unidades de tiofeno, saturándose a nivel del hexámero. El modo asociado a la línea B, en cambio, está muy localizado en la parte central de la molécula, y apenas presenta dispersión en frecuencias con el aumento de la unidades de tiofeno. Por tanto debemos concluir que en la parte interna de las moléculas el pinzamiento electrónico o aromaticidad predomina sobre la deslocalización  $\pi$ -electrónica.

Según estos datos, y al contrario que en oligofuranos y oligopirroles, en los oligotiofenos tenemos una participación estadística muy importante de los efectos de terminal donde el pinzamiento electrónico es menor debido a que las interacciones entre los electrones  $\pi$  son asimétricas y favorecen la deslocalización. Por el contrario, en los anillos internos, las interacciones  $\pi$ -electrónicas a ambos lados de cada anillo son simétricas y el pinzamiento es predominante. La estructura electrónica de estas moléculas consiste, por tanto, en la coexistencia de dos zonas de conjugación competitivas, i) una en los extremos de la molécula, donde se produce una fuerte deslocalización, y ii) otra zona localizada en el interior de la molécula, donde predomina el efecto de la aromaticidad o pinzamiento. Si comparamos los valores de la frecuencia del modo normal asociado a la línea B en los oligotiofenos sin sustituir con el correspondiente valor en el polímero, observamos que al  $\alpha$ -sextitiofeno, el  $\alpha$ -octitiofeno y el politiofeno sintetizado electroquímicamente presentan



prácticamente el mismo valor,  $1460\text{ cm}^{-1}$ . Podemos concluir, por tanto, que la deslocalización electrónica o las interacciones electrónicas en el polímero tienen un alcance, por término medio, de 6 unidades de tiofeno. El politiofeno estará entonces constituido por segmentos conjugados de unos seis anillos de longitud separados por zonas en las que tendrá lugar una pérdida de conjugación, probablemente asociadas a defectos estructurales.

## 6. Desorden conformacional

La deslocalización electrónica depende del grado de solapamiento entre los orbitales  $p_z$  de los átomos de carbono, por esta razón la rotación interna alrededor de los enlaces simples interanulares gobierna la conjugación intramolecular. Por tanto, si aumenta el grado de rotación entorno a los enlaces simples C-C entre anillos, disminuye la conjugación efectiva del sistema. Los cambios de la conformación molecular plana dan lugar a propiedades inusuales, como el termocromismo y el solvotocromismo que presentan los poli (alquiltiofenos)<sup>11</sup>. Desde otro punto de vista, es posible fijar la conformación molecular para optimizar alguna propiedad óptica o eléctrica, como por ejemplo, la electroluminiscencia. La resolución del problema conformacional es de particular importancia para justificar la flexibilidad estructural de las cadenas de politiofeno, ya que es la variable responsable de muchas de sus propiedades. Los oligotiofenos constituyen moléculas idóneas para estudiar los factores que afectan a la conformación molecular y, por tanto, a la eficiencia de la policonjugación.

Las mayores distorsiones conformacionales (con respecto a la planaridad) tienen lugar en disolución. Recientemente Hernández y colaboradores han estudiado el espectro infrarrojo y Raman en estado sólido y en disolución de 1,2-di( $\alpha, \alpha'$ -bitienil)etano y 1,2-di( $\alpha, \alpha'$ -tertienil)etano. Estos autores concluyen que el efecto principal del proceso de disolución sobre el espectro infrarrojo y Raman de estos dos compuestos es el desplazamiento a mayores energías de las bandas principales respecto al estado sólido. Dicho desplazamiento se produce como consecuencia de la desaparición de las fuerzas intermoleculares y la distorsión de la planaridad. La conclusión más destacada es que, pese a la existencia de una barrera de conjugación (grupo etano) entre los dos segmentos conjugados, en la disolución, la distorsión conformacional no es muy drástica, existiendo una cierta población de rotámeros con longitudes de conjugación próximas a las del sólido. Es decir, las fuerzas conjugativas tienen un gran efecto incluso en disolución<sup>12</sup>.

Se han realizado diversos estudios conformacionales teóricos sobre oligotiofenos para describir la estructura molecular del politiofeno. Podemos destacar entre ellos los trabajos de Navarrete y colaboradores que, a nivel ab initio RHF/3-21G\*\* y RHF/6-31G\*\*, estudian  $\alpha$ -bitiofeno, 3,4-dimetilbitiofeno y 3,3-dimetilbitiofeno. Los cálculos indican que para  $\alpha$ -bitiofeno existen dos

<sup>11</sup> O. Inganäs, W. R. Salaneck, J. E. Österholm y J. Laakso, *Synth. Met.* 22 (1988) 395.

<sup>12</sup> V. Hernández, J. Casado, F. J. Ramírez, L. J. Alemany, Shu Hotta y J. T. López Navarrete, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 289.

conformeros estables, uno con un ángulo de deformación entre los anillos de tiofeno de  $44^\circ$ , y otro de  $146^\circ$ , existiendo una diferencia de energías entre ambos de  $0,33 \text{ Kcal/mol}^{13}$ . La metilación en  $\beta$  hace que los dos anillos de tiofeno sean casi perpendiculares entre sí.

### Espectros Infrarrojos

A continuación se presentan comparativamente, junto con los espectros de los sólidos, los resultados más relevantes obtenidos en las disoluciones de los diferentes  $\alpha, \alpha'$ -dimetiloligotiofenos.

Las diferencias más importantes entre ambas series de espectros las encontramos en las siguientes zonas: i) la región de los modos de tensión antisimétrica de  $\text{C}=\text{C}$  entre  $1550$  y  $1500 \text{ cm}^{-1}$ , ii) la región de los modos de tensión de  $\text{C}-\text{C}$  interanulares entre  $1250$  y  $1150 \text{ cm}^{-1}$  y iii) en la región de los modos de deformación fuera del plano de  $\text{C}-\text{H}$ , alrededor de  $800 \text{ cm}^{-1}$ .

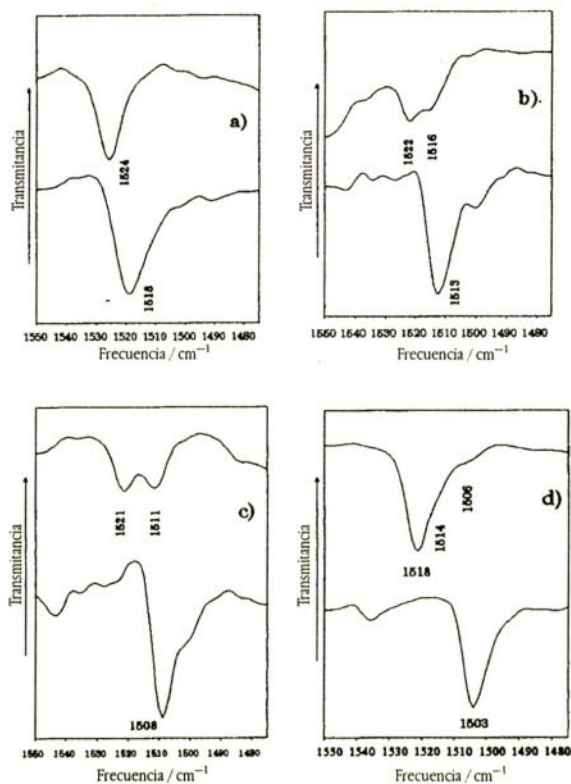


Figura 3. Espectros FT-IR en estado sólido (curva inferior) y en disolución desde  $1550$  a  $1475 \text{ cm}^{-1}$  para a) DMTT, b) DMQiT, c) DMQqT y d) DMSxT. Los disolventes utilizados fueron para a), b) y d)  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , y para c)  $\text{CCl}_4$ .

<sup>13</sup> V. Hernández y J. T. López Navarrete, Synth. Met. 76 (1996) 221.



La dispersión en frecuencias de algunas de las bandas con el tamaño de la cadena que ya observamos en estado sólido, también se presenta en las disoluciones. Además, la presencia del disolvente hace que en todos los oligómeros las bandas se desplacen sistemáticamente a mayores energías respecto al sólido. El aumento del valor de la frecuencia del modo  $\nu_s(\text{C}=\text{C})$  entre el sólido y la disolución (para la componente del multiplete a mayor frecuencia) es, aparentemente, independiente de la polaridad de los disolventes utilizados, alcanzando un máximo para los oligómeros más largos. Por otro lado, las diferencias entre la banda asignada como  $\nu_s(\text{C}=\text{C})$  en el sólido y la banda a menor frecuencia asignada a  $\nu_s(\text{C}=\text{C})$  en las disoluciones son del orden de:  $6\text{--}7\text{ cm}^{-1}$  en DMTT,  $2\text{--}3\text{ cm}^{-1}$  en DMQrT y DMQqT, y  $3\text{ cm}^{-1}$  en DMSxT. En las disoluciones la absorción debida al modo  $\nu_s(\text{C}=\text{C})$  aparece como un multiplete cuyo número de componentes aumenta al aumentar la longitud de la cadena. Cada una de las bandas de este multiplete se asigna a las vibraciones de  $\nu_s(\text{C}=\text{C})$  de los diferentes conformeros. Todas estas bandas se desplazan a mayor frecuencia respecto a la del sólido, ya que al distorsionarse la molécula pierde conjugación, aumenta la aromaticidad del anillo y se fortalecen los enlaces  $\text{C}=\text{C}$ . Observamos que para un oligómero dado, la componente del multiplete a menor frecuencia está muy próxima al valor de la absorción en el sólido. Este resultado indica que en disolución existe un equilibrio entre diferentes conformaciones moleculares, y que una cantidad importante de moléculas mantiene aún una conformación donde la conjugación es casi como en el sólido. Para un multiplete de un determinado oligómero, cada una de las componentes del mismo tienen un valor de frecuencia similar al registrado para la  $\nu_s(\text{C}=\text{C})$  en estado sólido pero en los oligómeros más cortos. Por ejemplo, en la Figura 3, se observa que para el DMSxT la frecuencia del modo  $\nu_s(\text{C}=\text{C})$  en disolución coincide prácticamente con los valores medidos en DMTT y en DMQrT sólidos. El resultado anterior indica que en disolución existen moléculas distorsionadas con longitudes de conjugación media inferiores a su longitud molecular. En el caso concreto del DMSxT, las componentes del multiplete a  $1518$  y  $1514\text{ cm}^{-1}$  revelan la coexistencia de conformeros con conjugaciones medias equivalentes a 3 y 4 anillos coplanares. La absorción a  $1506\text{ cm}^{-1}$  indica que, la población de moléculas con longitudes de conjugación media próxima a la longitud de cadena del oligómero sólido es importante ya que, aunque los conformeros distorsionados poseen mayor coeficiente de extinción molar (para la absorción infrarroja), esta banda se puede observar claramente. En los multipletes de los diferentes oligómeros en disolución, la banda a menor frecuencia experimenta un desplazamiento de aproximadamente  $+3\text{ cm}^{-1}$  respecto al sólido, y que se puede atribuir a un efecto de disolvente. La influencia del disolvente sobre un oligómero policonjugado se puede desdoblar en dos contribuciones. Una, a nivel extrínseco, que consiste en la influencia de las interacciones electrostáticas que el medio, como un continuo, ejerce sobre el soluto, y que genera un aumento de las frecuencias de vibración. Y otra, a nivel intrínseco, que consiste en la variación de la configuración electrónica de la molécula, y por tanto de la polarización de los enlaces, inducida por las interacciones específicas de determinados grupos con el disolvente. Este efecto global provoca un desplazamiento neto de  $+3\text{ cm}^{-1}$  que es la diferencia entre la frecuencia medida en el sólido y la frecuencia de la banda a menor energía en la disolución.



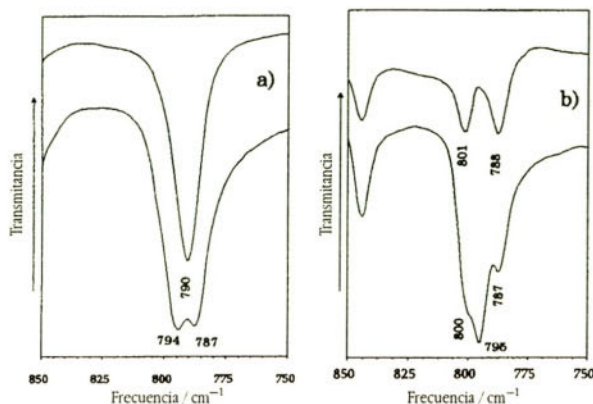


Figura 4. Espectros FT-IR en estado sólido (curva inferior) y en disolución de 850 a 750  $\text{cm}^{-1}$  para a) DMTT y b) DMQrT. El disolvente usado en ambos casos fue CS.

Haremos finalmente mención a las modificaciones producidas por el proceso de disolución en la región de las deformaciones fuera del plano de C-H entorno a  $800\text{ cm}^{-1}$ . En el caso de DMTT y DMQrT sólidos, este modo de vibración aparece desdoblado en dos componentes debido al gran orden y regularidad cristalina que presentan estos compuestos. Las fuerzas intermoleculares en estado sólido generan un empaquetamiento altamente regular incluso a temperatura ambiente, lo que provoca un desdoblamiento de Davydov de la banda de  $\gamma(\text{C-H})$ . Al desaparecer las interacciones intermoleculares, los espectros de las disoluciones no presentan ningún desdoblamiento.

El estudio por espectroscopía infrarroja confirma la coexistencia de conformeros en disolución (dichos conformeros consisten en una distribución de ángulos diedros que probablemente nunca sean mayores de  $10\text{-}15^\circ$ ), con notables longitudes medias de conjugación, como el ángulo diedro  $\theta$  no supera los  $10\text{-}15^\circ$  permite que la interacción o solapamiento de los orbitales pz se produzca con eficacia. El hecho de que el número de bandas en disolución sea sólo algo mayor (4 ó 5 bandas más) que en los sólidos, sugiere que no se ha producido un descenso grande en simetría, y que el acoplamiento electrón-fonón y la extensión de la conjugación, como venimos diciendo, se mantenga como el principal factor que determina la conformación molecular de los oligotiofenos.

### *Longitud Media de Conjugación Efectiva (LCE)*

En el apartado anterior hemos apuntado la existencia en disolución de diferentes conformeros rotacionales. Así por ejemplo, el DMSxT disuelto presenta una conformación coplanar con una longitud de conjugación de aproximadamente 6 unidades de tiofeno, junto con otros dos conformeros con longitudes de conjugación media de 3 y 4 unidades de tiofeno. En la Figura 5 se representan las longitudes de conjugación media para los rotámeros de los diferentes oligómeros, estimados a partir de la frecuencia de vibración del modo  $\nu_2(\text{C}=\text{C})$  infrarrojo-activo.

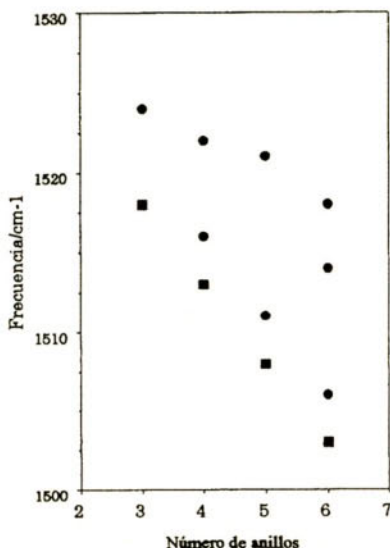


Figura 5. Representación de las frecuencias del modo  $\nu(C=C)$  infrarrojo-activo para los  $\alpha, \alpha'$ -dimetiloligotiofenos en disolución (círculos) y en estado sólido (cuadrados) frente al número de anillos de tiofeno

Si asumimos que todos los oligómeros en estado sólido son prácticamente coplanares, el desplazamiento a mayor energía de la banda asociada al modo  $\nu(C=C)$  del DMTT, debe atribuirse a una distorsión conformacional. La LCE de este oligómero en disolución estará comprendida entre la conjugación equivalente 2 y 3 anillos perfectamente coplanares, ya que la frecuencia del modo de  $\nu(C=C)$  en la disolución,  $1524\text{ cm}^{-1}$ , es intermedia entre  $1531\text{ cm}^{-1}$  (DMBT sólido) y  $1518\text{ cm}^{-1}$  (DMTT sólido). Las dos frecuencias medidas en las disoluciones de DMQtT pueden ser comparadas fácilmente con las de DMQtT y DMTT sólidos. La menor de ellas está comprendida entre los valores de frecuencias del trimero y del tetramero sólidos. Mientras que el valor más alto es muy próximo al de DMTT en disolución. Por tanto, un conformero de DMQtT tiene una longitud de conjugación próxima a 4, mientras que el otro conformero presenta una LCE entre 2 y 3 unidades de tiofeno. En el caso de DMQqT, coexisten también dos conformeros, uno con una LCE entre 4 y 5 unidades, y el segundo con una LCE próxima a 3 anillos de tiofeno. Finalmente, los tres conformeros del DMSxT poseen unas LCE próximas a 6, 4 y 3 unidades de tiofeno, respectivamente.

### F. Agradecimientos

Este trabajo no habría sido posible sin la colaboración de los Doctores V. Hernández Jolín y J. Casado Cordon a los que deseo expresar mi agradecimiento y afecto.

# MOLÉCULAS PRECURSORAS DE SISTEMAS CONDUCTORES: RELACIÓN ENTRE LA ESTRUCTURA MOLECULAR Y LA ESTRUCTURA ELECTRÓNICA

E. Ortí, R. Viruela y P. M. Viruela

*Departamento de Química Física,*

*Universidad de Valencia,*

*Doctor Moliner 50, E-46100 Burjassot (Valencia)*

## Resumen

El presente trabajo discute la relación existente entre la estructura molecular de compuestos aceptores/dadores de electrones precursores de conductores orgánicos y sus propiedades electrónicas. La discusión se realiza en base a cálculos químico-cuánticos, los cuales permiten caracterizar la molécula tanto en estado neutro como en estado reducido/oxidado. A partir del estudio de la evolución de la estructura molecular con el estado de oxidación y de cómo dicha estructura influye en propiedades tales como la afinidad electrónica y el potencial de ionización, los cálculos teóricos permiten: (1) racionalizar las propiedades de aceptores/dadores de una serie de moléculas y (2) explicar el comportamiento electroquímico (propiedades redox) de cada molécula en particular. Como ejemplos ilustrativos se discuten dos familias de moléculas de tipo quinoide, una de aceptores y otra de dadores, donde la modificación estructural a investigar consiste en la extensión del sistema electrónico  $\pi$ .

## 1. Introducción

Una de las fechas claves en el área de los conductores orgánicos es el descubrimiento, en 1973, del complejo de transferencia de carga formado por el tetratíafulvaleno (TTF), sistema dador de electrones, y el tetraciano-*p*-quinodimetano (TCNQ), sistema aceptor de electrones [1]. El complejo TTF-TCNQ presenta una estructura cristalina (Figura 1) en la que las unidades de TTF



y TCNQ se disponen paralelamente formando pilas separadas de moléculas dadoras yceptoras [2]. Experimentalmente se comprueba que, aunque la estequiometría dador/aceptor en el cristal es 1:1, hay una transferencia de carga fraccionaria entre ambos apilamientos ( $0.59e$ , es decir, hay 59 electrones deslocalizados sobre cada 100 moléculas en cada pila de TCNQ), dando lugar a un sistema de valencia mixta en el que existen moléculas cargadas y moléculas neutras. El solapamiento entre las nubes electrónicas  $\pi$  de moléculas vecinas proporciona un camino de deslocalización que permite la movilidad de los electrones desapareados (electrones de conducción) a través de los apilamientos. De este modo, los cristales de TTF-TCNQ presentan una conductividad eléctrica de tipo metálico que aumenta de  $500 \text{ S cm}^{-1}$ , a temperatura ambiente, hasta un máximo de  $10^4 \text{ S cm}^{-1}$ , a 59 K.

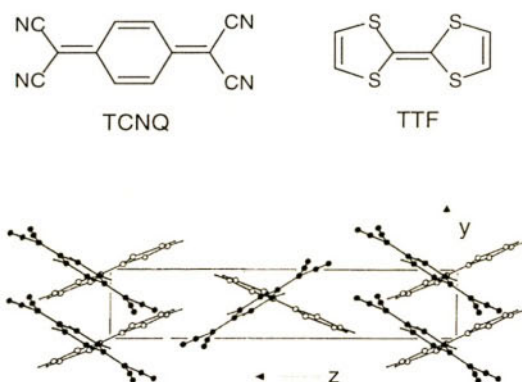


Figura 1. Proyección de la estructura cristalina del complejo TTF-TCNQ a lo largo del eje  $x$  [2]. Los apilamientos separados de TTF y TCNQ se disponen a lo largo del eje  $y$ . Las moléculas dadoras yceptoras forman un ángulo de  $58.5^\circ$  a lo largo del eje  $x$ .

Desde la síntesis del complejo TTF-TCNQ, conocido usualmente como el primer *metal orgánico* o *metal molecular*, se han obtenido una gran variedad de complejos y sales de transferencia de carga conductores. El reto que se plantea a la comunidad científica, en general, y a los químicos, en particular, es el diseño de nuevos conductores orgánicos con propiedades semiconductoras, metálicas o superconductoras. En este sentido y aunque quedan todavía muchas cuestiones sin resolver, la información acumulada ha permitido establecer una serie de prerequisites o condiciones a tener en cuenta en dicho diseño [3,4]. Tal como ilustra la Figura 1, algunos de estos requisitos (formación de apilamientos, espaciados uniformes, solapamientos efectivos que den lugar a la formación de bandas electrónicas deslocalizadas, etc...) dependen de la organización de las moléculas en el cristal, es decir, de la estructura cristalina. Uno de los requisitos más importantes es, sin embargo, la formación de especies radicalarias estables y depende únicamente de la estructura molecular y electrónica de las moléculasceptoras y/o dadoras constituyentes del com-

plejo o la sal de transferencia de carga. Requisitos tales como la existencia de transferencia de carga fraccionaria (materiales de valencia mixta) dependen tanto de la estructura electrónica de las moléculas constituyentes como de su organización y estequiometría en el cristal.

A diferencia de la estructura cristalina, difícilmente controlable y predecible, la modificación de la estructura molecular y electrónica de las moléculas componentes es totalmente factible. En este sentido, los químicos han dedicado un gran esfuerzo a la síntesis y diseño de nuevos compuestos aceptores/dadores de electrones (las referencias 5-10 son recomendadas como excelentes artículos de revisión). En su diseño se persiguen principalmente dos objetivos: (1) la modificación de sus propiedades redox, de las cuales depende su capacidad aceptora/dadora de electrones y, por tanto, la formación de especies radicalarias estables y el grado de transferencia de carga, y (2) la modificación de su estructura molecular para potenciar las interacciones intermoleculares. La gran mayoría de estos compuestos presentan una estructura análoga al TCNQ y TTF y se obtienen por introducción de sustituyentes, sustitución de heteroátomos o por extensión del sistema electrónico  $\pi$ . La extensión del sistema  $\pi$  ha recibido especial atención, ya que permite reducir la repulsión coulombiana intramolecular y, en principio, debe conducir a la formación de especies radicalarias aniónicas/catiónicas más estables [11].

Nuestro objetivo en este trabajo es poner de manifiesto la estrecha relación existente entre la estructura molecular del compuesto aceptor/dador y las propiedades electrónicas (en particular, las propiedades redox) que el compuesto exhibe. Los cálculos teóricos son especialmente útiles, en este sentido, ya que permiten estudiar con la misma facilidad las moléculas en estado neutro y cargado, lo cual es una ventaja respecto a las técnicas experimentales. A modo de ejemplo, se discuten a continuación las propiedades estructurales y electrónicas de dos familias de derivados  $\pi$ -extendidos del TCNQ y TTF. La discusión se basa en resultados de cálculos ab initio Hartree-Fock utilizando el conjunto de base 6-31G\* (HF/6-31G\*) [12,13]. Los cálculos permiten establecer con precisión la evolución de la estructura molecular con el proceso de reducción/oxidación, y sus resultados son correlacionados con datos estructurales y propiedades redox experimentales.

## 2. TCNQs Extendidos Lateralmente.

Centraremos nuestra atención en los derivados del TCNQ esquematizados en la Figura 2. Estos compuestos presentan una extensión lateral de la estructura  $\pi$  del TCNQ mediante la fusión sucesiva de anillos de benceno. La molécula de TCNQ es estudiada como sistema de referencia. El TCNQ asimétricamente extendido 11,11,12,12-tetraciano-1,4-naftoquinodime-tanofue el primer TCNQ con bencenos fusionados sintetizado [14] y, usualmente, recibe el nombre de benzo-TCNQ. El TCNQ simétricamente extendido 11,11,12,12-tetraciano-9,10-antraquinodimetano (TCAQ) fue simultáneamente sintetizado por Yamaguchi y col. [15], Hünig y col. [16] y Kini y col. [17]. Los tres grupos estudiaron las propiedades espectroscópicas y electroquímicas del TCAQ y el grupo de Kini llevó a cabo una caracterización detallada de las especies reducidas. Las estructuras cristalográficas de rayos X del benzo-TCNQ [18] y TCAQ [19] son también conocidas. Es im-



portante destacar que todos los intentos de preparar complejos de transferencia de carga del benzo-TCNQ y TCAQ con dadores de electrones enérgicos como el TTF no tuvieron éxito [15].

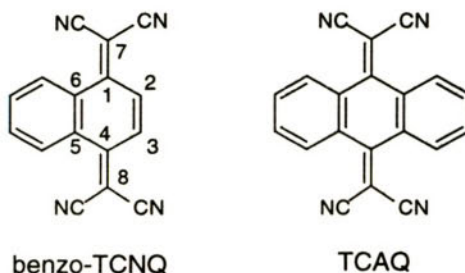


Figura 2. Derivados del TCNQ extendidos lateralmente. La numeración atómica utilizada en el texto para la unidad central de TCNQ se muestra para el benzo-TCNQ

## 2.1. Moléculas Neutras

La Figura 3 resume las distancias de enlace obtenidas para las conformaciones de mínima energía del TCNQ ( $D_{2h}$  plana) y TCAQ ( $C_{2v}$  "mariposa") a nivel HF/6-31G\*, donde son comparadas con los datos experimentales de rayos X [20]. La desviación promedio entre los parámetros calculados y los experimentales es de 0.012 Å para las distancias de enlace y de 0.5° para los ángulos de enlace, en el caso del TCNQ, y de 0.012 Å y 1.4° para el TCAQ. Estas desviaciones muestran el buen acuerdo entre la teoría y el experimento.

La molécula de TCNQ exhibe una estructura claramente quinoide, las distancias de los enlaces C2-C3 y C5-C6 (1.346 Å) y los enlaces C1-C7 y C4-C8 (1.374 Å) corresponden a dobles enlaces (etileno: 1.339 Å), y la de los enlaces C1-C2, C6 y C4-C3, C5 (1.448 Å) es típica de enlaces simples  $C_{sp^2}-C_{sp^2}$ . Los cálculos HF/6-31G\* dan lugar a una mayor alternancia de enlaces simples y dobles, ya que sobreestiman la longitud de los simples y subestiman la de los dobles.

La alternancia simples/dobles se reduce en el TCAQ ya que los enlaces dobles C2-C3 y C5-C6 aumentan su longitud de 1.329 Å a 1.402 Å. Este alargamiento es consecuencia de la fusión de los anillos de benceno, los cuales preservan su carácter aromático ya que todos sus enlaces C-C tienen una longitud de  $\approx 1.38$ -1.40 Å y sus ángulos de enlace internos son de  $120 \pm 0.5^\circ$ . El resto de la unidad de TCNQ y, especialmente, los grupos  $C(CN)_2$  tienen distancias de enlace similares a las del TCNQ. El benzo-TCNQ presenta una estructura molecular intermedia entre la del TCNQ y la del TCAQ.

Como se muestra en la Figura 4 para el TCAQ, el efecto estructural más importante que la extensión lateral del TCNQ produce es la pérdida de la planaridad de la unidad de TCNQ. En la estructura  $D_{2h}$  plana del TCAQ, las distancias  $C \cdots H$  y  $N \cdots H$  entre los grupos CN y los hidrógenos en posiciones *peri* (1.998 y 2.295 Å, respectivamente) son significativamente más cortas que la suma



de los radios de van der Waals (2.90 y 2.75 Å, respectivamente). Para aliviar el impedimento estérico producido por los hidrógenos *peri*, la molécula adopta una estructura no plana.

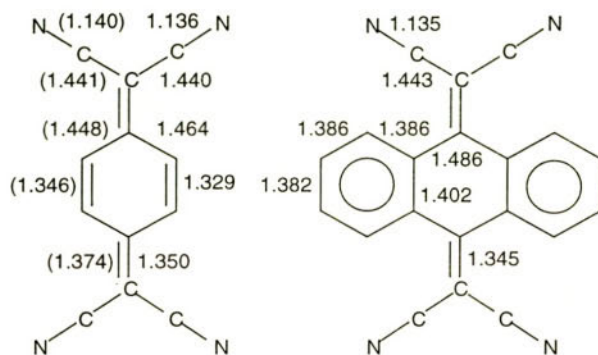


Figura 3. Distancias de enlace 6-31G\* (en Å) calculadas para la conformación de mínima energía del TCNQ ( $D_{2h}$ ) y TCAQ ( $C_{2v}$ ). Los valores experimentales de rayos X [20] se dan entre paréntesis para el TCNQ

La exploración detallada de la superficie de energía potencial del TCAQ conduce a la localización de las cinco estructuras incluidas en la Figura 4 como puntos estacionarios. La estructura plana  $D_{2h}$  es la más energética y tiene cuatro frecuencias vibracionales imaginarias cuyas coordenadas normales asociadas apuntan a las estructuras  $C_{2h}$ ,  $D_2$ ,  $C_{2b}$  y  $C_{2v}$ . Las estructuras  $C_{2b}$  y  $D_2$  no son mínimos de energía y son sólo ligeramente más estables que la  $D_{2h}$  (3.67 y 5.26 kcal/mol, respectivamente), ya que consiguen mitigar el impedimento estérico girando los grupos  $C(CN)_2$  alrededor de los dobles enlaces  $C1=C7$  y  $C4=C8$  o perdiendo la planaridad de los anillos de benceno. Las estructuras  $C_{2b}$  y  $C_{2v}$  son mínimos de energía y, en ellas, el anillo central de TCNQ adopta una conformación de tipo silla y de tipo bote, respectivamente. La estructura  $C_{2v}$  es 17.50 kcal/mol más estable que la  $C_{2b}$  siendo, por tanto, la conformación más estable del TCAQ. La relajación de las interacciones  $CN \cdots H_{peri}$  asociada al cambio de estructura  $D_{2h} \rightarrow C_{2v}$  conlleva una estabilización energética de 33.45 kcal/mol.

Los cálculos HF/6-31G\* predicen, por tanto, una estructura  $C_{2v}$  no plana con forma de "mariposa" para el TCAQ. En esta estructura, el anillo de TCNQ adopta una conformación bote permitiendo que los bencenos laterales y los grupos  $C(CN)_2$  residan en planos diferentes sin perder su planaridad. La estructura predicha concuerda con la observada experimentalmente en los cristales de TCAQ por análisis de rayos X [19]. La distorsión de la planaridad puede definirse en función del ángulo formado por los anillos de benceno ("las alas de la mariposa"), que denominaremos  $\alpha$ , y por el ángulo que forman los grupos  $C(CN)_2$  con el plano definido por los átomos C2-C3-C5-C6, que denominaremos  $\gamma$ . Los valores HF/6-31G\* ( $\alpha = 139.4^\circ$ ,  $\gamma = 35.6^\circ$ ) muestran una estructura más deformada que los valores de rayos X ( $\alpha = 146.1^\circ$ ,  $\gamma = 30.4^\circ$ ), ya que los cálculos teóricos se realizan sobre moléculas aisladas y, en el cristal, las fuerzas de empaquetamiento tienden a planarizar las moléculas.

La molécula de benzo-TCNQ presenta una estructura tipo mariposa ( $C_s$ ) menos distorsionada de la planaridad ( $\alpha = 154.3^\circ$ ,  $\gamma = 21.8^\circ$ ) debido a que las interacciones  $CN \cdots H_{peri}$  sólo tienen lugar en un lado de la molécula. La estructura  $C_s$  es, de hecho, sólo 3.36 kcal/mol más estable que la estructura plana  $C_{2v}$ .

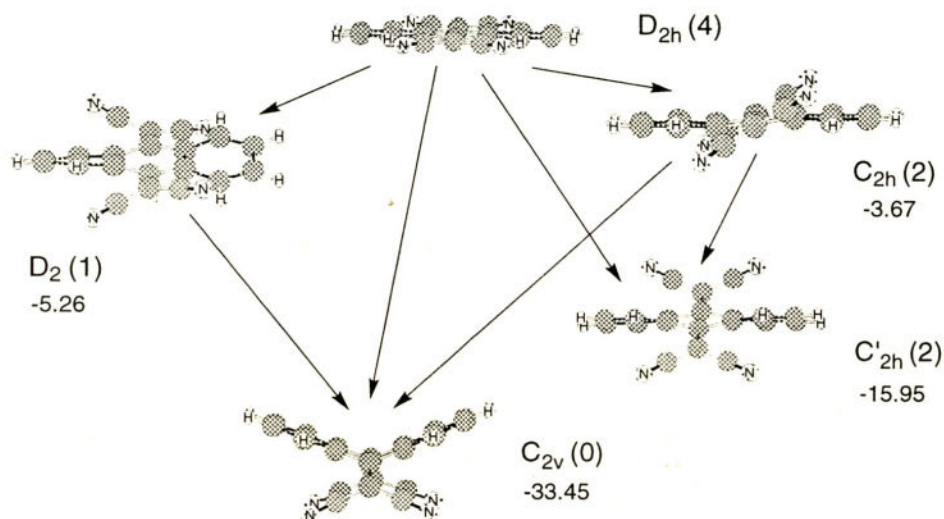


Figura 4. Conformaciones moleculares localizadas como puntos estacionarios en la superficie de energía potencial del TCAQ. Para cada conformación se indica su simetría, su energía relativa respecto a la estructura  $D_{2h}$  (en kcal/mol) y, entre paréntesis, el número de frecuencias imaginarias

Discutamos ahora la evolución de la estructura electrónica con la extensión del sistema  $\Pi$ . La Figura 5 correlaciona el HOMO y LUMO del TCNQ, benzo-TCNQ y TCAQ. Para el TCNQ, ambos orbitales están totalmente deslocalizados y presentan contribuciones importantes de los grupos  $C(CN)_2$ . La topología de estos orbitales está invertida con respecto a la del HOMO y LUMO del benzeno debido al carácter quinoide del TCNQ.

El HOMO y LUMO del benzo-TCNQ y TCAQ están localizados mayoritariamente sobre la unidad de TCNQ y preservan su topología. El HOMO no varía prácticamente su energía porque los carbonos en posiciones *peri* no contribuyen al orbital y, por tanto, no interaccionan con el anillo de TCNQ. Por el contrario, el LUMO experimenta una desestabilización continua con la extensión lateral debido a: (1) la pérdida de planaridad del fragmento de TCNQ, que reduce las interacciones enlazantes dentro del anillo, y (2) las interacciones antienlazantes que introduce dicha extensión. Ambos factores son más importantes para el TCAQ, por lo que el LUMO de esta molécula está mucho más desestabilizado.

Desde un punto de vista monoeléctrico, el proceso de reducción implica la introducción de un electrón adicional en el LUMO. Cabe esperar, por tanto, una menor capacidad aceptora de

electrones (es decir, potenciales de reducción más negativos) a medida que aumenta la energía del LUMO. En este sentido, la desestabilización del LUMO en la serie TCNQ ( $-1.48 \text{ eV}$ ) < benzo-TCNQ ( $-0.88 \text{ eV}$ ) < TCAQ ( $-0.11 \text{ eV}$ ) justifica, en primera aproximación, la disminución de la capacidad aceptora a lo largo de esta serie [15-17]. El primer potencial de reducción toma los siguientes valores: TCNQ,  $-0.09 \text{ V}$ ; benzo-TCNQ,  $-0.26 \text{ V}$ ; TCAQ,  $-0.71 \text{ V}$  (electrodo de referencia:  $\text{Ag}/\text{AgNO}_3$ ) [17]. El valor del TCAQ corresponde a una onda de voltametría cíclica que implica la transferencia de dos electrones.

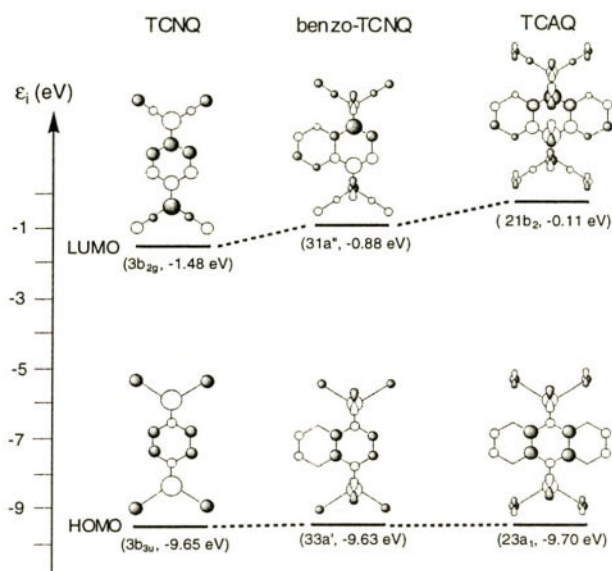


Figura 5. Diagrama de orbitales moleculares mostrando las energías, simetría y composición, en términos de orbitales atómicos (OAs), calculadas para el HOMO y LUMO del TCNQ ( $D_{3h}$ ), benzo-TCNQ ( $C_2$ ) y TCAQ ( $C_{2v}$ ). Las contribuciones de OAs distintos de los de tipo  $\pi$  son debidas a la falta de planaridad de la molécula

Podemos concluir, por tanto, que la extensión del sistema electrónico  $\pi$  del TCNQ mediante la fusión lateral de anillos de benceno no sólo produce la pérdida de la planaridad molecular sino que, además, conlleva una importante disminución de la capacidad aceptora de electrones. Ambos factores contribuyen a la no formación de complejos de transferencia de carga. Por una parte, la estructura de mariposa adoptada por la molécula no favorece la formación de apilamientos. Por otra, la menor capacidad aceptora dificulta la transferencia electrónica dador  $\rightarrow$  aceptor.

Es importante reseñar que si bien la desestabilización del LUMO, responsable de la pérdida de capacidad aceptora, parece contradecir la bien conocida estabilización que tiene lugar en los acenos (benceno, naftaleno, antraceno, ...), existe una diferencia sustancial entre ambos tipos de sistemas que es el carácter quinónico del anillo de TCNQ. Esta característica estructural conlleva una desestabilización del LUMO con la extensión del sistema  $\pi$  independientemente de la falta de



planaridad del sistema. Para las moléculas planas, las energías del LUMO son: TCNQ, -1.48 eV; benzo-TCNQ, -1.20 eV; TCAQ, -0.97 eV.

## 2.2. Moléculas Reducidas

Las geometrías moleculares de los aniones y dianiones del TCNQ, benzo-TCNQ y TCAQ fueron optimizadas para investigar los cambios estructurales que comporta el proceso de reducción y conseguir racionalizar las propiedades redox. La Figura 6 resume la evolución HF/6-31G\* de la estructura molecular del TCNQ con el proceso de reducción.

La introducción del primer electrón alarga los dobles enlaces y acorta los simples produciéndose una aromatización parcial del anillo de TCNQ. Esta aromatización junto con el carácter electroatrayente de los grupos  $C(CN)_2$ , que acumulan la mayor parte de la carga introducida, justifican la estabilidad del anión de TCNQ. Este anión es 2.78 eV más estable que la molécula neutra a nivel HF/6-31G\*, en buen acuerdo con el valor experimental de la electroafinidad ( $2.8 \pm 0.1$  eV) [21].

La introducción del segundo electrón completa el proceso de aromatización y el anillo de TCNQ es de tipo bencénico para el  $TCNQ^{2-}$  con distancias de enlace de 1.39-1.40 Å. La aromatización es acompañada por un alargamiento de los dobles enlaces exocíclicos C1-C7 y C4-C8, que tienen carácter de simple enlace (1.475 Å) para el  $TCNQ^{2-}$ . El hecho de que el dianión resulte todavía 1.08 eV más estable que la molécula neutra es excepcional y destaca la extraordinaria capacidad aceptora de electrones del TCNQ.

Para el benzo-TCNQ y TCAQ, el proceso de reducción afecta principalmente a la unidad de TCNQ, que experimenta cambios similares a los obtenidos para el TCNQ, debido a que el LUMO, que recibe los electrones adicionales, está mayoritariamente localizado en dicha unidad. Las modificaciones más importantes conciernen, sin embargo, a la planaridad del anillo de TCNQ.

Tal como ilustra la Figura 7 para el TCAQ, la introducción del primer electrón para formar el anión disminuye las desviaciones de la planaridad. Los anillos de benceno en el TCAQ<sup>-</sup> forman un ángulo de  $149.4^\circ$  y los grupos  $C(CN)_2$  están inclinados  $25.2^\circ$ , comparados con los valores de  $\alpha = 139.4^\circ$  y  $\gamma = 35.6^\circ$  obtenidos para el TCAQ neutro. El benzo-TCNQ<sup>-</sup> es prácticamente plano ( $\alpha = 171.3^\circ$ ,  $\gamma = 6.7^\circ$ ).

La falta de planaridad de estos aniones y, especialmente, del TCAQ<sup>-</sup> sugiere que son menos aromáticos y, por tanto, menos estables que el TCNQ<sup>-</sup>. Esta idea es respaldada por los valores de electroafinidad obtenidos a nivel HF/6-31G\*:

TCNQ, 2.78 eV; benzo-TCNQ, 2.36 eV, TCAQ, 1.49 eV. La disminución de la estabilidad del anión respecto a la molécula neutra a lo largo de esta serie proporciona una explicación cuantitativa de la pérdida de capacidad aceptora de electrones a lo largo de la serie. El primer potencial de reducción del benzo-TCNQ (-0.26 V) es solamente 0.17 V más negativo que el del TCNQ (-0.09 V), mientras que el del TCAQ está desplazado a valores mucho más negativos y colapsa con el segundo potencial de reducción (-0.71 V) [17].

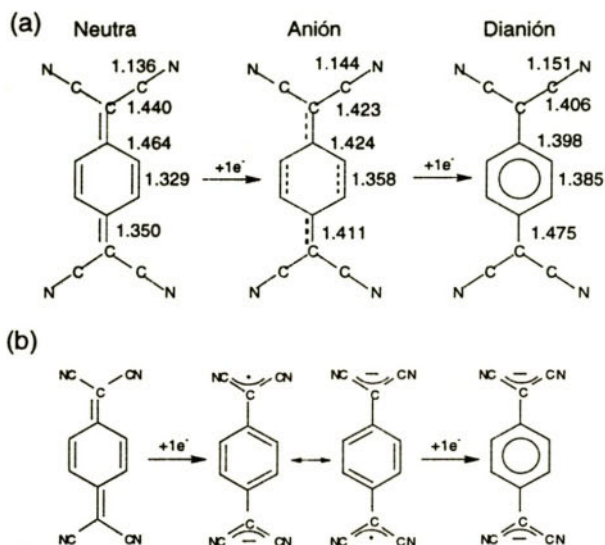


Figura 6. (a) Geometrías optimizadas HF/6-31G\* asumiendo una simetría  $D_{2v}$ . Distancias en Å. (b) Evolución de la estructura molecular



Figure 7. Conformaciones de mínima energía calculadas para el anión (izquierda) y dianión (derecha) del TCAQ

La unión del segundo electrón para formar el benzo-TCNQ<sup>2-</sup> y TCAQ<sup>2-</sup> completa la aromatisación del anillo de TCNQ que ahora es completamente plano (ver Figura 7). La planarización de este anillo es posible debido al alargamiento de los enlaces C=C exocíclicos (1.498 Å para el TCAQ<sup>2-</sup>), que permite la rotación de los grupos C(CN)<sub>2</sub> fuera del plano molecular evitando, de este modo, la interacción estérica con los hidrógenos *peri*.

Para el benzo-TCNQ<sup>2-</sup> y TCAQ<sup>2-</sup>, el anillo de TCNQ forma una unidad poliacénica (naftaleno y antraceno, respectivamente) con los anillos de benceno laterales. Esto se ilustra en la Figura 8a, donde se muestra que la geometría calculada para la unidad de antraceno del TCAQ<sup>2-</sup> es prácticamente idéntica a la calculada para la molécula de antraceno. Desde el punto de vista estructural, los dianiones de los TCNQs lateralmente extendidos están, por tanto, constituidos por una unidad poliacénica aromática plana sustituida por dos grupos C(CN)<sub>2</sub> que tienden a situarse perpendiculares al plano molecular y acumulan la mayor parte de la carga negativa.

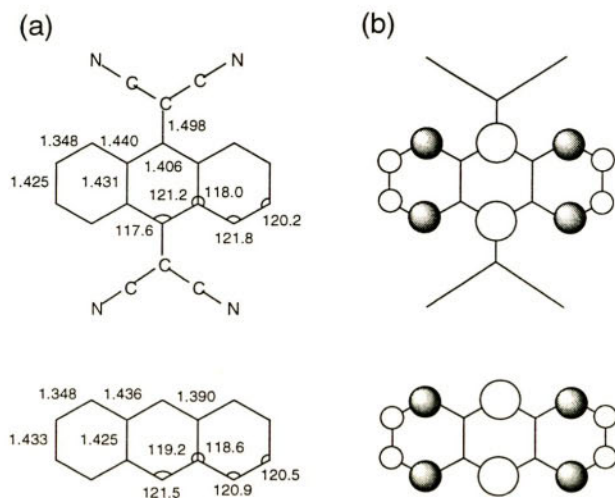


Figura 8.  $\text{TCAQ}^+$  y molécula de antraceno: (a) geometrías optimizadas 6-31G\* (distancias en Å y ángulos en grados); (b) composición del LUMO en términos de orbitales atómicos

En resumen, los cálculos demuestran que, aunque la reducción determina la aromatización del anillo de TCNQ, el benzo-TCNQ y, particularmente, el TCAQ tienen estructuras no planas. La falta de planaridad limita la aromatización de la unidad de TCNQ y determina la menor estabilidad del anión a lo largo de la serie  $\text{TCNQ} > \text{benzo-TCNQ} > \text{TCAQ}$ . Esta secuencia explica el desplazamiento del primer potencial de reducción hacia valores más negativos: TCNQ, -0.09 V; benzo-TCNQ, -0.26 V; TCAQ, -0.71 V. Para los dianiones, la aromatización es completa, ya que el esqueleto policíclico es totalmente plano, y cabe esperar valores similares para el segundo potencial de reducción en concordancia con lo observado experimentalmente (TCNQ: -0.75 eV; benzo-TCNQ: -0.74 eV; TCAQ: -0.71 V) [17]. La menor estabilidad del anión, que desplaza el primer potencial de reducción a valores más negativos, y la similar estabilidad del dianión hacen que el primer y segundo potenciales colapsen bajo una única onda de reducción para el TCAQ.

Antes de concluir este apartado, es interesante analizar la formación de polianiones más cargados para el TCAQ. El voltamograma cíclico obtenido por Kini y col. [17] presenta dos ondas de reducción a -2.06 y -2.58 V que fueron asignadas a la formación del trianión y tetraanión, respectivamente.

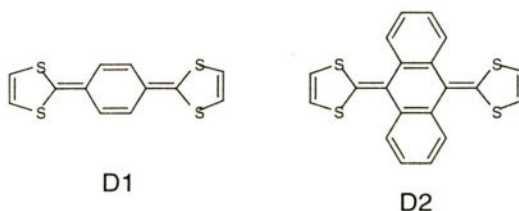
El  $\text{TCAQ}^{2-}$  corresponde, estructuralmente, a una molécula de antraceno sustituida por dos grupos  $\text{C}(\text{CN})_2$  cargados negativamente. Dado que estos grupos están casi perpendiculares al plano molecular, su interacción con la unidad de antraceno es pequeña y es de esperar que dichos grupos y la unidad de antraceno se comporten como unidades electrónicas casi independientes. La Figura 8b, donde se representa la composición atómica del LUMO del  $\text{TCAQ}^{2-}$  y del antraceno, ilustra claramente este hecho. El LUMO del  $\text{TCAQ}^{2-}$  no presenta contribuciones de los grupos  $\text{C}(\text{CN})_2$  y su topología corresponde exactamente a la del LUMO del antraceno. Los cálculos sugie-



ren, por lo tanto, que el tercer electrón en el  $\text{TCAQ}^{3-}$  y el cuarto electrón en el  $\text{TCAQ}^{4-}$  se incorporan a la unidad de antraceno. Efectivamente, la optimización de la estructura del  $\text{TCAQ}^{3-}$  confirma que el tercer electrón entra mayoritariamente (80%) en el esqueleto poliacénico. Los grupos  $\text{C}(\text{CN})_2$  en el  $\text{TCAQ}^{3-}$  se disponen perpendicularmente al plano molecular, minimizando la interacción de su sistema  $\Pi$  con el del antraceno y permitiendo, de este modo, la formación de especies tan cargadas como el trianión y el tetraanión a potenciales relativamente bajos.

### 3. TTFs con Estructura Quinoide

Centraremos la discusión en las moléculas dadoras **D1** y **D2**, las cuales presentan una similitud estructural evidente con las moléculasceptoras estudiadas en el Apartado 2. La molécula **D1** [2,2'-*p*-quinobis(1,3-ditio)] introduce un anillo de benceno entre los anillos de ditiol y es un dador de electrones más potente que el mismo TTF [22]. La molécula **D2** implica una extensión lateral del sistema  $\pi$  de la molécula **D1** y fué sintetizada por Bryce y col. [23].



A pesar de las expectativas depositadas en ellos, los compuestos **D1** y **D2** presentan unas propiedades redox que hacen difícil la obtención de conductores orgánicos. **D1** es inestable en solución debido a sus potenciales de oxidación extremadamente bajos ( $E^1_{1/2} = -0.11 \text{ V}$ ;  $E^2_{1/2} = -0.04 \text{ V}$ ; vs SCE en  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) [22]. La pequeña diferencia entre estos potenciales indica la poca estabilidad del radical catión. Como consecuencia, **D1** forma complejos de transferencia de carga poco conductores con el TCNQ [22]. Para **D2**, el primer potencial de oxidación ( $E^1_{1/2} = 0.25 \text{ V}$ , vs SCE en  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) implica directamente la formación del dicatión [22,23]. Su derivado tetrametilado forma complejos de transferencia de carga conductores con el TCNQ con una estequiometría 1:4, en donde **D2** existe como dicatión [23]. A continuación, intentaremos racionalizar estas propiedades en base a la descripción que los cálculos teóricos proporcionan de las estructuras molecular y electrónica. La molécula de TTF se estudia como sistema de referencia.

#### 3.1. TTF

La Figura 9 resume la evolución de la estructura molecular del TTF con el estado de oxidación. La molécula neutra presenta una estructura muy localizada con dobles enlaces  $\text{C}=\text{C}$  muy cortos

(1.316 y 1.326 Å) y enlaces C–S (1.779 y 1.757 Å) sensiblemente más largos que los calculados para un heterociclo aromático como el tiofeno (1.726 Å) [24]. La falta de aromaticidad del TTF es consecuencia de que cada uno de los dos anillos de ditiol que lo constituyen tiene 7 electrones  $\pi$ .

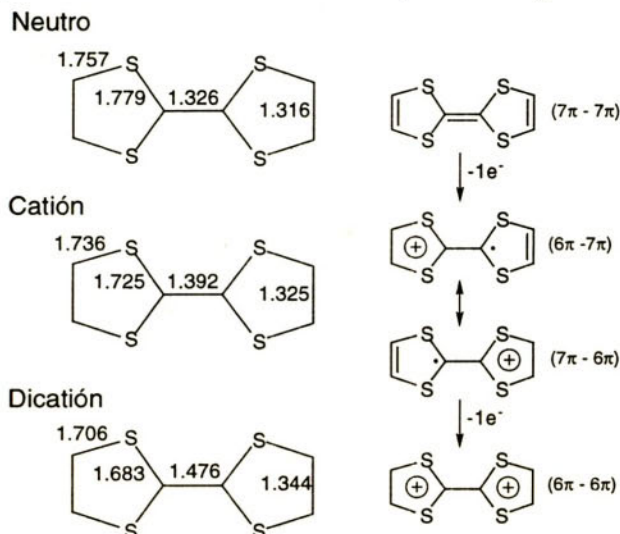


Figura 9. Estructura molecular (HF/6-31G\*, simetría  $D_{2h}$ , distancias en Å) del TTF neutro, catión y dicatión. Entre paréntesis se indica el número de electrones  $\pi$  de cada anillo de ditiol

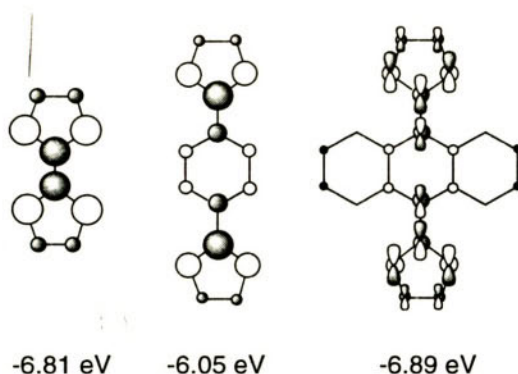


Figura 10. Composición, en términos de orbitales atómicos (OAs), y energía del HOMO del TTF, D1 y D2. Las contribuciones de OAs que no son de tipo  $\pi$  para el D2 son debidas a la falta de planaridad de la molécula

La extracción de electrones del TTF modifica principalmente el esqueleto central de  $S_2C=CS_2$ , alargando el enlace C=C, que se transforma en simple enlace para el  $TTF^{2+}$  (1.476 Å), y acortando los enlaces S–C. El proceso de oxidación afecta en mucho menor grado a los enlaces S–C exteriores y a los dobles enlaces C=C laterales. La evolución de la estructura molecular con

la oxidación se puede explicar fácilmente si aceptamos que, en primera aproximación, los electrones son retirados del HOMO. Tal como muestra la Figura 10, la densidad electrónica en el HOMO está acumulada en el entorno  $S_2C=CS_2$  con pequeñas contribuciones de los carbonos externos. Al extraer los electrones, la interacción enlazante  $C=C$  y las antienlazantes  $S-C$  se debilitan produciéndose el alargamiento y acortamiento respectivo de dichos enlaces.

El principal efecto resultante del proceso de oxidación es la aromatización del esqueleto de TTF. Para el catión, la aromatización es solamente parcial; hecho que se refleja mediante el equilibrio entre las dos estructuras resonantes dibujadas en la Figura 9. Cada una de estas estructuras posee un anillo de ditiol aromático con 6 electrones  $\pi$ , mientras que el otro tiene 7 electrones  $\pi$ . Para el dicatión, la aromatización es completa, ya que cada anillo de ditiol posee únicamente 6 electrones  $\pi$ .

La aromatización de la estructura molecular confiere una gran estabilidad relativa al radical catión y al dicatión del TTF y es la causa responsable de las excelentes propiedades dadoras de este compuesto. El potencial de ionización del TTF es de tan sólo 6.70 eV [25], comparado con los 8.15 eV necesarios para ionizar una molécula aromática de 10 electrones como el naftaleno [26]. Aunque los potenciales redox incluyen además las interacciones sustrato-solvente y sustrato-electrodo, el valor tan pequeño del potencial de ionización justifica los bajos potenciales de oxidación medidos para el TTF ( $E^1_{1/2} = 0.28$  V;  $E^2_{1/2} = 0.64$  V; vs SCE en  $CH_3CN$ ).

### 3.2. D1

La Figura 11 muestra la evolución de la estructura molecular del dador **D1** con el proceso de oxidación. Al igual que para el TTF, la molécula neutra exhibe una estructura muy localizada. El anillo de benceno central tiene una estructura de tipo quinoide con una marcada alternancia de enlaces simples y dobles. La extracción de electrones conlleva la aromatización de los anillos de ditiol de forma análoga al TTF (ver Figuras 9 y 11), pero además produce la aromatización del anillo central. Para el dicatión **D1**<sup>2+</sup>, los enlaces C-C de este anillo tienen todas longitudes de 1.38-1.40 Å típicas de un benceno aromático. De este modo, el proceso de oxidación en **D1** conduce a la aromatización simultánea de los tres anillos que constituyen la molécula.

Los resultados teóricos dan una explicación precisa a la mayor capacidad aceptora de **D1** ( $E^1_{1/2} = -0.11$  V) respecto al TTF ( $E^1_{1/2} = +0.28$  V). Desde un punto de vista monoelectrónico, la introducción del anillo de benceno entre los dos ditiolos implica una desestabilización de 0.76 eV del HOMO de **D1** respecto al del TTF (ver Figura 10). Esta desestabilización indica que los electrones son extraídos más fácilmente de **D1**. Desde un punto de vista más cuantitativo, la oxidación de **D1** implica una aromatización molecular más extensa, necesitándose una menor energía para ionizar la molécula. La energía de ionización adiabática necesaria para generar el TTF<sup>+</sup> es de 5.82 eV, mientras que para **D1** es de tan sólo 4.83 eV (HF/6-31G\*). Por otra parte, la estabilización que comporta la aromatización completa de los tres anillos alcanzada en el dicatión es la causa responsable de que el segundo potencial de oxidación se desplace catódicamente en **D1** ( $E^2_{1/2} = -0.04$



V) respecto al TTF ( $E^2_{1/2} = +0.64$  V), colapsando prácticamente con el primer proceso de oxidación.

### 3.3. D2

La Figura 12 muestra las conformaciones de mínima energía calculadas para el dador **D2** en estado neutro, catión y dicatión. Al igual que ocurría con el TCAQ, la extensión lateral del sistema electrónico  $\pi$  al pasar de **D1** a **D2** da lugar a la pérdida de la planaridad molecular. La molécula adopta una estructura no plana en forma de mariposa para relajar los efectos estéricos entre los átomos de azufre y los hidrógenos en *peri*.

La pérdida de planaridad es la responsable de la estabilización del HOMO que aparece a -6.89 eV, es decir, 0.84 eV por debajo del HOMO de **D1**, y a prácticamente la misma energía que el HOMO del TTF (-6.81 eV). Estas energías justifican, en primera aproximación, la disminución de la capacidad dadora de electrones al pasar de **D1** ( $E^1_{1/2} = -0.11$  V) a **D2** ( $E^1_{1/2} = +0.25$  V) y los potenciales de oxidación prácticamente idénticos obtenidos para **D2** y el TTF ( $E^1_{1/2} = +0.28$  V).

La extracción del primer electrón de **D2** produce cambios estructurales similares a los presentados en las Figuras 9 y 11 para el TTF y **D1**. Sin embargo, el grado de aromatización alcanzado en **D2**<sup>+</sup> es mucho menor, ya que este catión no puede alcanzar la planaridad y presenta una estructura tipo mariposa ligeramente menos plegada que la de la molécula neutra (ver Figura 12). La falta de planaridad reduce la estabilidad del catión provocando el desplazamiento anódico del primer potencial de oxidación respecto a **D1**. La menor estabilidad del catión **D2**<sup>+</sup> es corroborada por el valor del potencial de ionización adiabático HF/6-31G\* calculado para **D2** (5.92 eV), que es sensiblemente mayor que el obtenido para **D1** (4.83 eV) y similar al del TTF (5.82 eV).

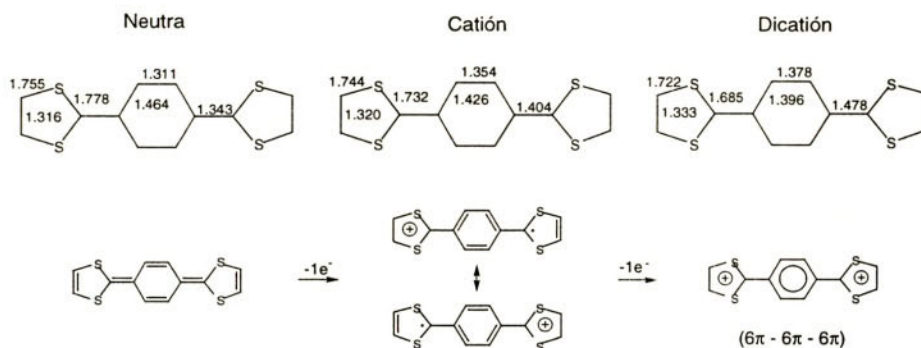


Figura 11. Estructura molecular (HF/6-31G\*, simetría  $D_{2h}$ , distancias en Å) del dador **D1** neutro, catión y dicatión.

La extracción del segundo electrón para formar el dicatión afecta más drásticamente a la conformación molecular de **D2**. Tal como se muestra en la Figura 12, el esqueleto de antraceno es completamente plano para **D2**<sup>2+</sup>. Esta planarización es posible como consecuencia del alarga-

miento de los dobles enlaces exocíclicos, que tienen carácter de simple enlace para el dicatión ( $1.496 \text{ \AA}$ ) y permiten la rotación de los anillos de ditiol fuera del plano molecular, evitando las interacciones estéricas entre los átomos de azufre y los hidrógenos en *peri*. Los anillos de ditiol se sitúan perpendiculares al plano del antraceno en concordancia con los datos de rayos X observados para el complejo formado por el tetrametil derivado de **D2** con el TCNQ [23]. La estructura de **D2**<sup>2+</sup> corresponde, por lo tanto, a una unidad aromática de antraceno sustituida por dos anillos de ditiol ortogonales al plano molecular cargados positivamente. La situación es similar a la discutida para el TCAQ, pero ahora los grupos sustituyentes también son aromáticos.

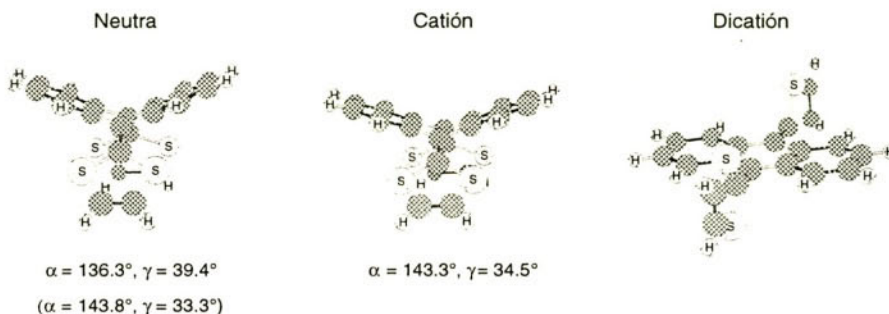


Figura 12. Conformación de mínima energía calculada a nivel HF/6-31G\* para la molécula **D2**.  $\alpha$  define el ángulo formado por los anillos de benceno laterales y  $\gamma$  el ángulo de inclinación de los anillos de ditiol. Entre paréntesis figuran los valores de rayos X

La evolución de la estructura molecular de **D2** con el proceso de oxidación explica totalmente el comportamiento electroquímico de esta molécula. La ganancia de aromaticidad en el proceso **D2**  $\rightarrow$  **D2**<sup>2+</sup> es pequeña porque la estructura del catión sigue muy distorsionada de la planaridad. Por el contrario, el dicatión es muy estable al estar formado por tres unidades aromáticas: el esqueleto central de antraceno y los dos anillos de ditiol cargados positivamente. Esto implica que el catión está desestabilizado con respecto al dicatión y explica que el primer potencial de oxidación se desplace a valores más altos y colapse con el segundo potencial de oxidación bajo la misma onda de voltametría cíclica. La irreversibilidad observada para esta onda y el desplazamiento a valores más negativos del pico de reducción a ella asociado, a medida que la temperatura disminuye, [23,27] son debidos al cambio conformacional tan drástico que tiene lugar en el proceso de reducción (antraceno plano  $\rightarrow$  antraquinodimetano-plegado), el cual conlleva la pérdida de aromaticidad de las tres unidades constituyentes.

#### 4. Conclusiones

Los ejemplos analizados en la presente contribución han demostrado, por una parte, la estrecha relación existente entre la estructura molecular de un compuesto y sus propiedades electrónicas y, por otra, la gran utilidad de los cálculos teóricos para investigar dicha relación. Cambios estructurales que, en principio, fueron diseñados para mejorar las propiedades aceptoras/dadoras de electrones no producen los efectos deseados debido a su influencia sobre la estructura electrónica. Los cálculos teóricos permiten: (1) racionalizar la evolución de la capacidad aceptora/dadora de electrones en función de los cambios estructurales que se van introduciendo, y (2) explicar el comportamiento electroquímico de cada molécula en particular. En este sentido, es inmediato imaginar la utilización de los cálculos teóricos para diseñar nuevos componentes moleculares para obtener conductores orgánicos. Sin embargo, esta posibilidad únicamente puede conducir a resultados realistas si se cuenta con la colaboración de especialistas (químicos orgánicos/inorgánicos, cristalógrafos, etc...) cuya experiencia permita acotar las posibilidades de sintetizar los compuestos y de obtener nuevos materiales electroactivos a partir de ellos.

Por último, es importante señalar que si bien aquí nos hemos limitado a estudiar las unidades componentes de conductores orgánicos moleculares, el mismo tipo de relación directa o interdependencia existe entre la estructura molecular de los polímeros orgánicos conjugados eléctrica y/u ópticamente activos y sus propiedades electrónicas. Términos como solitón, polarón, bipolarón, excitón, etc... implican conceptos surgidos de la relación entre la estructura molecular y la estructura electrónica.

#### Agradecimientos

Los autores del presente trabajo agradecen el soporte financiero de la CICYT a través del proyecto nº PB95-0428-C02-02. Gran parte de este trabajo ha sido realizado en colaboración con el Prof. N. Martín, con cuyo grupo de investigación se mantiene un intercambio científico muy fructífero.

#### Referencias

- [1] J. Ferraris, D.O. Cowan, V.V. Valatka, J.H. Perlstein, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 948; L.B. Coleman, M.J. Cohen, D.J. Sandman, F.G. Yamagishi, A.F. Garito, A.J. Heeger, *Solid State Commun.* 12 (1973) 1125.
- [2] T.J. Kistenmacher, T.E. Phillips, D.O. Cowan, *Acta. Crystallogr. B* 30 (1974) 763.
- [3] A.N. Bloch, D.O. Cowan, T.O. Poehler, en K. Masuda, M. Silver (eds), "Energy and Charge Transfer in Organic Semiconductors", Plenum Press, New York, 1974, 167; D.O. Cowan, A. Kini, L.-Y. Chiang, K. Lerstrup, D.R. Talham, T.O. Poehler, A.N. Bloch, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*



- 86 (1982) 1; D.O. Cowan, F.M. Wiygul, Chem. Eng. News 64(29) (1986) 28; A.F. Garito, A.J. Heeger, Acc. Chem. Res. 7 (1974) 232; J. H. Perlstein, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16 (1977) 519; G. Saito, J.P. Ferraris, Bull. Chem. Soc. Jpn. 53 (1980) 2141.
- [4] D.O. Cowan, en Z. Yoshida, T. Shiba, Y. Oshiro (eds), "New Aspects of Organic Chemistry I", VCH, New York, 1989, p. 177.
- [5] N. Martín, J.L. Segura, C. Seoane, J. Mater. Chem. 7 (1997) 1661.
- [6] F. Ogura, T. Otsubo, en H.S. Nalwa (ed.), Handbook of Conductive Molecules and Polymers, Wiley, Chichester, 1997, Ch. 4, p. 229.
- [7] V. Khodorkovsky, J.Y. Becker, en J.P. Farges (ed.), Organic Conductors, Dekker, New York, 1994, Ch. 3, p. 75.
- [8] Y. Yamashita, M. Tomura, J. Mater. Chem. 8 (1998) 1933.
- [9] M.R. Bryce, J. Mater. Chem. 5 (1995) 1481.
- [10] J. Roncali, J. Mater. Chem. 7 (1997) 2307.
- [11] A.F. Garito, A.J. Heeger, Acc. Chem. Res. 7 (1974) 232.
- [12] E. Ortí, R. Viruela, P.M. Viruela, J. Phys. Chem. 100 (1996) 6138.
- [13] N. Martín, L. Sánchez, C. Seoane, E. Ortí, P.M. Viruela, R. Viruela, J. Org. Chem. 63 (1998) 1268.
- [14] S. Chatterjee, J. Chem. Soc. B (1967) 1170.
- [15] S. Yamaguchi, H. Tatemitsu, H. Sakata, S. Misumi, Chem. Lett. (1983) 229.
- [16] A. Aumüller, S. Hünig, Liebigs Ann. Chem. (1984) 618.
- [17] A.M. Kini, D.O. Cowan, F. Gerson, R. Möckel, J. Am. Chem. Soc. 107 (1985) 556.
- [18] F. Iwasaki, Acta Crystallogr. B 27 (1971) 1360.
- [19] U. Schubert, S. Hünig, A. Aumüller, Liebigs Ann. Chem. (1985) 1216.
- [20] R.E. Long, R.A. Sparks, K.N. Trueblood, Acta Crystallogr. 18 (1965) 932.
- [21] A.L. Farragher, F.M. Page, Trans. Faraday Soc. 63 (1967) 2369; C.E. Klotz, R.N. Compton, V.F. Raaen, J. Chem. Phys. 60 (1974) 1177; R.N. Compton, C.D. Cooper, J. Chem. Phys. 66 (1977) 4325.
- [22] Y. Yamashita, Y. Kobayashi, T. Miyashi, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 28 (1989) 1052.
- [23] M.R. Bryce, A.J. Moore, M. Hasan, G.J. Ashwell, A.T. Fraser, W. Clegg, M.B. Hursthouse, A.I. Karalouv, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 29 (1990) 1450; A.J. Moore, M.R. Bryce, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1 (1991) 157.
- [24] E. Ortí, P.M. Viruela, J. Sánchez-Marín, F. Tomás, J. Phys. Chem. 99 (1995) 4955.
- [25] D.L. Lichtenberger, R.L. Johnston, K. Hinkemann, T. Suzuki, F. Wudl, J. Am. Chem. Soc. 112, (1990) 3302.
- [26] N. Sato, K. Seki, H. Inokuchi, J. Chem. Soc. Faraday Trans. II 77 (1981) 1621.
- [27] M.R. Bryce, M.A. Coffin, M.B. Hursthouse, A.I. Karalouv, K. Müllen, H. Scheich, Tetrahedron Lett. 42 (1992) 6029.



# APPLICATIONS OF PHTHALOCYANINES IN MATERIALS SCIENCES

**Michael Hanack**

*Institut für Organische Chemie, Lehrstuhl für Organische Chemie II,  
Universität Tübingen, Auf der Morgenstelle 18,  
D- 72076 Tübingen, Germany  
Tel. +49-7071 /29-72432, Fax +49-7071 /29-5244,  
E-mail: hanack@uni-tuebingen.de*

## Abstract

Phthalocyanines and substituted phthalocyanines can be used as semi-conducting materials and even as intrinsic semi-conducting materials. The necessary conditions for using phthalocyanines for this purpose is described. In addition, the photoconductive properties of especially phthalocyanine-titanium oxides  $R_4PcTiO_2$  are reported. As a third topic, optical limiting using indium phthalocyanines of different structures is reported in detail.

**Keywords** Phthalocyanines, phthalocyanine-titanium oxides, indium phthalocyanines, semi-conductive properties, photoconductivity, optical limiting

Phthalocyanines and their metal complexes have been investigated for many years in great detail. While in former times phthalocyanines were mostly used as dyes and catalysts [1], lately phthalocyanine chemistry has been undergoing a revival, because phthalocyanines and many of its derivatives exhibit properties which are of interest for applications in material science. Many metallophthalocyanines can be easily synthesized in high yields and purity, and also exhibit a high thermal stability.

Phthalocyanines and structurally related compounds are of interest in non-linear optics, as liquid crystals, as Langmuir-Blodgett (LB) films, in optical data storage, as electrochromic substances, as low dimensional materials, in rectifying devices, as gas sensors, as photosensitizers and as carrier generation materials in NIR [1]. The substituted derivatives of phthalocyanines function as active components in various processes driven by visible light: photoredox reactions and photo-oxidations in solution [1], activity in the therapy of cancer [1], photoelectrochemical cells, photovoltaic cells, and electrophotographic applications [1].



Several topics will be discussed in which phthalocyanines have been used for applications in materials sciences: phthalocyanines as semiconducting materials, as photoconducting and charge generating materials, phthalocyanines as materials for optical limiting.

Stable intrinsic semiconductors, which exhibit conductivities of 0.1 S/cm without any doping process can be easily prepared by using our "shish-kebab" approach. Hereby stacked transition metal macrocycles  $[\text{MacM}(\text{L})]_n$  with M, e.g. Fe, Ru, Os and Mac = phthalocyanine (Pc) or 2,3-naphthalocyanine (2,3-Nc) are used (Fig. 1). The bridging ligands (L) are special heteroaromatic systems, e.g. s-tetrazine (tz), substituted tetrazines, triazine (tri) substituted triazines, but also special organic dinitriles, e.g. tetrafluoroterephthalic acid dinitrile, fumarodinitrile, dicyanoacetylene, and dicyane [1].

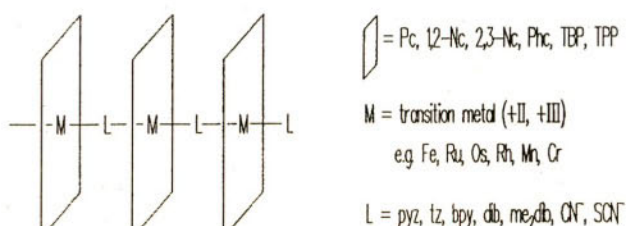


Figure 1. Cyano-bridged metalphthalocyanines  $[\text{PcM}(\text{CN})]_n$ .

Many of the bridged macrocyclic metal complexes  $[\text{MacM}(\text{L})]_n$  ("shish-kebab polymers") can be prepared in high yields and high purity by treating the metallomacrocycle MacM either with pure ligand or with the ligand in an appropriate solvent, e.g. acetone, chloroform, or benzene. For example,  $[\text{PcFe}(\text{pyz})]_n$  is obtained as a dark violet solid from PcFe and pyrazine in benzene or directly by reacting PcFe in a melt of pyrazine [1].  $[\text{PcFe}(\text{db})]_n$  is formed quantitatively by refluxing PcFe with 1,4-diisocyanobenzene in acetone.

The conductivities of monomeric and bridged macrocyclic transition metal complexes are given in Table 1.

The intrinsic conductivities of the compounds shown in Table 1 are a result of the low oxidation potentials of the bridging ligands and are due to the low lying LUMO in the corresponding bridged systems  $[\text{MacM}(\text{L})]_n$ .

The central transition metals within the macrocycles may also have the oxidation number +3. An octahedral configuration of the metal in the macrocycles is also possible, for instance for  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$  and  $\text{Rh}^{3+}$ . For the formation of the corresponding polymers,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ , or  $\text{N}_3^-$  are suitable bridging ligands.

Figure 2 schematically shows a cyano-bridged intrinsic semiconductive phthalocyanine complex which can be synthesized by the displacement of the axial anion  $\text{X}^-$  by  $\text{CN}^-$  in a coordinatively unsaturated compound  $\text{PcMX}$ .

Table 1. Room Temperature Powder Conductivities of Monomeric and Bridged Macrocylic Transition Metal Complexes (pressed pellets,  $10^6$  Pa)

Compound	$\sigma_{RT}$ [S/cm]
$\text{PcFe}(\text{dabco})_2$	$1 \times 10^{-10}$
$[\text{PcFe}(\text{dabco})]_n$	$1 \times 10^{-9}$
$\text{PcFe}(\text{pyz})_2$	$3 \times 10^{-12}$
$[\text{PcFe}(\text{pyz})]_n$	$1 \times 10^{-6}$
$\text{PcFe}(\text{tz})_2$	$< 10^{-9}$
$[\text{PcFe}(\text{tz})]_n$	$2 \times 10^{-2}$
$[\text{PcFe}(\text{Me}_2\text{tz})]_n$	$4 \times 10^{-3}$
$[\text{PCRu}(\text{pyz})]_n$	$1 \times 10^{-7}$
$\text{PcRu}(\text{tz})_2$	$< 10^{-11}$
$[\text{PCRu}(\text{tz})]_n$	$1 \times 10^{-2}$
$[\text{PcRu}(\text{tri})]_n$	$2 \times 10^{-4}$
$[\text{PCRu}(\text{NH}_2)_2\text{tz}]_n$	$4 \times 10^{-5}$
$[\text{PCRu}(\text{Cl}_2\text{tz})]_n$	$3 \times 10^{-5}$
$[\text{PcRu}(\text{Me}_2\text{tz})]_n$	$4 \times 10^{-5}$
$[\text{PCRu}(\text{CN})_2\text{C}_6\text{F}_4]_n$	$1 \times 10^{-4}$
$[2,3\text{-NcFe}(\text{pyz})]_n$	$5 \times 10^{-5}$
$[2,3\text{-NcFe}(\text{tz})]_n$	$3 \times 10^{-4}$

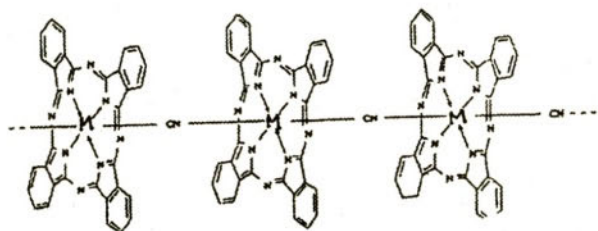


Figure 2. Cyano-bridged metalphthalocyanines  $[\text{Pc}_n\text{M}(\text{CN})]_n$ .

The conductivities of the cyano-bridged metalphthalocyanines shown in Figure 2 are in between  $10^{-3}$  and  $10^{-1}$  S/cm without additional oxidative doping.

Metal phthalocyanines are of interest also as subunits for ladder polymers (Fig. 3) due to their high stability and their extended areas of  $\pi$ -electron conjugation. Conjugated ladder polymers are expected to show high thermal, mechanical and chemical stability and also special electrical properties. The general route to synthesize structurally well-defined double stranded polymers is the repetitive Diels-Alder reaction. Suitable macrocyclic monomers for repetitive Diels-Alder reactions are phthalocyanines (Pcs) which carry the according functionalities (diene and

dienophilic groups). The synthesis of ladder polymers based on phthalocyanines shown in Fig. 2 will be discussed.

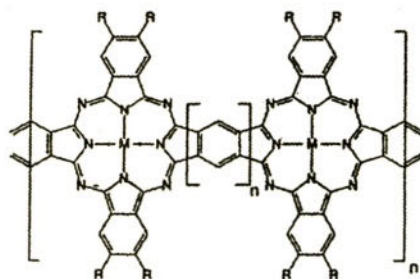


Figure 3

Figure 3 shows a conjugated phthalocyanine ladder polymer, which can be synthesized using the described methods.

Phthalocyanines also represent an important class of organic photoconductors extensively used in organic xerographic photoreceptors, attracting considerable attention due to their high photosensitivity in the near-infrared region (600 – 850 nm). In particular, phthalocyaninatotitanium(IV) oxide (PcTiO), (Figure 4) merits close attention, since it is known to be a very potent charge generation material (CGM). Research has shown that the photocarrier generation efficiency of PcTiO and related compounds depends not only on the central metal atoms, but also on the crystal structure, while different polymorphs of the same molecular materials usually have quite different photoconductive properties. PcTiO shows this kind of polymorphism. Unsubstituted PcTiO was synthesized first in 1963 by Taube, while we published for the first time the crystal structures of two polymorphs of PcTiO in 1982, phase I (monoclinic;  $P2_1/c$ ,  $Z = 4$ ) and phase II (triclinic;  $P1$ ,  $Z = 2$ ) [2]. In 1987, the photoconducting properties of PcTiO were described, and since 1991, PcTiO has found use as a CGM in photostatic machines.

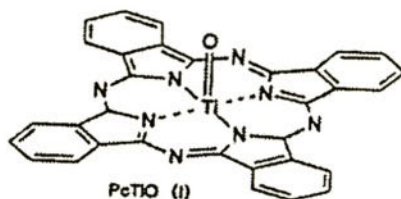


Figure 4

Soluble alkyl, fluoroalkyl, and fluoroalkoxy 1,(4)– or 2,(3)–substituted phthalocyaninato- and linear 2,(3)– and angular 1,(2)–annulated naphthalocyaninatotitanium(IV) oxides were synthesized and characterized with regard to their spectroscopic, photophysical, and photochemical



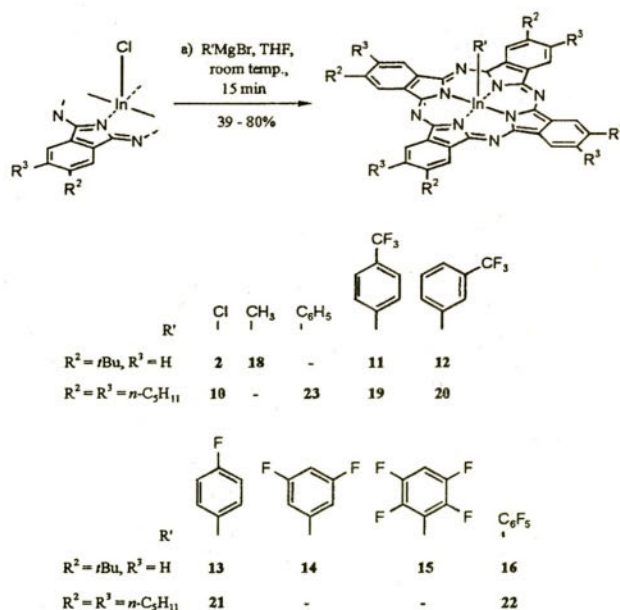
properties. The stability against photooxidation in solution is enhanced on going from alkylated phthalocyanines 1,(4)-(C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)<sub>4</sub>PcTiO, 1,(4)-(C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>)<sub>4</sub>PcTiO, and 2,(3)-(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>PcTiO to fluorinated phthalocyanines 2,(3)-(CF<sub>3</sub>)<sub>4</sub>PcTiO, 2,(3)-(CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>PcTiO, and 2,(3)-(CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>PcTiO (from phthalocyanines to naphthalocyanines (*tert*-butyl)<sub>4</sub>-2,(3)-NcTiO, 1,(2)-NcTiO and (*tert*-butyl)<sub>4</sub>-1,(2)-NcTiO. Thin films of these compounds were prepared by either vacuum deposition or spin casting. Some of those films are highly photosensitive as well as stabilized against photooxidation.

The photoconductive properties of these films were studied in detail and the results are compared with the photoconductive properties of the unsubstituted PcTiO.

Non-linear optical materials used in optical limiting devices have a high transmission at normal light intensities and a decreasing transmission for intense beams. Among the materials reported to be good limiters, heavy metal substituted phthalocyanines containing Pb or In have been identified as especially effective. Optical limiters using (*t*-Bu)<sub>4</sub>PcInCl have been constructed, with properties approaching a practical device [4].

By using heavy central atoms like lead or indium very fast and high yield intersystem crossing from the first excited singlet state to the lowest energy excited (triplet) state is achieved. These heavy atom phthalocyanines also have the required long excited state lifetime.

Taking into account the requirements for an optical limiting material we have focused on the synthesis of a series of peripherally alkyl substituted halogenoindium phthalocyanines and especially on the preparation of axially aryl substituted indium phthalocyanines R<sub>4</sub>PcInAr (Scheme 1).



Scheme 1. Syntheses of halogenoindium phthalocyanines

The non-linear absorption, refraction and optical limiting of the axially aryl substituted indium phthalocyanines  $(t\text{Bu})_2\text{PcIn}(p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4)$  and  $(t\text{Bu})_2\text{PcIn}(\text{C}_6\text{F}_5)$  were determined and compared to the values for  $(t\text{Bu})_2\text{PcInCl}$ . In each of the materials there was a strong non-linear absorption, that appeared fast compared to the width of the laser pulse. The non-linear absorption increased with the wavelength between 500 nm and 590 nm.  $(t\text{Bu})_2\text{PcIn}(p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4)$  had a lower threshold for optical limiting, a generally larger non-linear absorption and a lower transmission at high fluences than  $(t\text{Bu})_2\text{PcInCl}$ .

## 1. Acknowledgement

Thanks go to my co-workers, who have carried out quite successfully all the experimental work which was reported in this review. I am also thankful to the organisations who have supported our research, and I would like to mention especially the Deutsche Forschungsgemeinschaft, das Bundesministerium für Bildung, Forschung und Technologie and Fonds der Chemischen Industrie. Parts of the work was also supported through various programmes of the European Union

## 2. References

- [1] M. Hanack, M. Lang, Adv. Mater. 6 (1994) 819.
- [2] W. Hiller, J. Strahle, W. Kobel, M. Hanack, Zeitschr. Kristallogr. 99 (1982) 173.
- [3] G. Winter, H. Heckmann, P. Haisch, W. Eberhardt, M. Hanack, L. Luer, H.-J. Egelhaaf, D. Oelkrug, J. Am. Chem. Soc. 120 (1998) 11663.
- [4] J. W. Perry et al., Science 273 (1996) 1533.

# THE RATIONALIZATION AND DESIGN OF MOLECULAR CRYSTALS USING THE CRYSTAL PACKING FUNCTIONAL GROUP ANALYSIS. APPLICATION TO PURELY ORGANIC MOLECULAR MAGNETS

M. Deumal<sup>a</sup> y J.J. Novoa<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Departament de Química Física,  
Universitat de Barcelona, Martí i Franques 1,  
E-08028 Barcelona

## Abstract

The mechanism of the magnetic interaction in purely organic molecular crystals is not known at the microscopic level. This drawback makes impossible the adequate rationalization of the known molecular magnets and, in the long run, the design of new molecular magnets with improved properties. In this work we present new facts based on the analysis of the crystals and on high level *ab initio* computations which give new light on the microscopic foundations of molecular magnetism.

**Keywords:** molecular magnets, crystal packing, McConnell-I model, nitronyl nitroxides, crystal engineering.

## 1. Introduction

Magnetism is a macroscopic phenomena [1] present in solids whose constituent units (radicals in the case of organic magnets) each have a net spin. It is known to be dependent on the relative orientation of the neighboring spin containing units [2]. Consequently, the obtention of new purely organic molecular magnetic materials not only requires the synthesis of a long-lived organic



radical. It also requires the ability of controlling the crystal packing to force their molecules to present specific relative orientations of the radicals which allow either the existence of dominant ferromagnetic interactions among them, when the aim is a ferromagnet, or dominant antiferromagnetic interactions, in the case of an antiferromagnet. Summarizing, it is necessary (a) to establish a relationship between crystal packing and magnetism, and (b) to control or predict the crystal packing that a molecule can generate, even if this prediction gives more than one possible answer. The second field of work is commonly known as *crystal engineering*.

A first step towards the design of molecular materials is the successful rationalization of the known structures. Nowadays, there are computer programs [3] capable of generating all the possible crystal packing polymorphs starting from a given molecular structure. However, those programs do not tell us anything about what reasons give the stability of the generated structures (i.e., of all possible optimum energy structures of the crystal packing). To understand the results of those programs or the experimental crystal packing found after growing a single crystal, one needs a different approach, as the one we present in this work. Here, *we do not want to numerically predict crystal packing, but understand using simple arguments the reasons why some packings are preferred over others, or why multiple packings are possible for a molecular given structure.*

The methodology we propose to understand the key factors behind the packing of any given crystal is named *crystal packing functional group analysis* (CPFGA). It is based on analyzing the possible intermolecular bonds that can be made between the functional groups of the molecules constituting the crystal. The CPFGA is easy to use and gives a qualitative idea of the intermolecular interactions that control the packing. For such a task it uses either electrostatic potential maps of the whole molecule, or accurate *ab initio* MP2 computations on small model dimers which present the intermolecular bonds of interest. Its use is validated by the remarkable success found when applied to describe the crystal packing of some Hbonded nitronyl nitroxide radical derivatives [4], conductors and superconductors [5], and ionic molecular crystals [6].

However, as mentioned above, the rationalization of the crystal packing is not enough to understand molecular magnetism in a crystal. One needs a solid and rigorously derived magneto-structural correlation. Nowadays, the most widely used magneto-structural correlation is the so-called McConnell-I proposal [7]. It is easy to use, since it allows for a rapid and simple analysis of the magnetic properties in terms of the spin density overlap between neighboring molecules. This proposal has long been thought to give good qualitative estimates of the sign of the magnetic exchange interaction in a molecular crystal, or to assess the spin multiplicity of the ground state of a radical cluster. However, when the McConnell-I model is used to rationalize the magnetic behavior of some nitronyl nitroxide crystals, it is found that the predictions are in many cases in conflict with the experimentally determined magnetic behavior. After a detailed analytical derivation of the McConnell-I expression and a numerical study for the [2.2]paracyclophane isomers, we found that the systematic use of the McConnell-I model is not sound, if not erroneous [8].

Another problem when using magneto-structural relationships is their incorrect use due to unphysical preconceptions. One of them is that the nature of the magnetic interactions is associ-

ated to the relative position in the space of the NO groups. Statistical analysis of the relative position of nearby NO groups on a-nitronyl nitroxide crystals presenting dominant ferromagnetic or antiferromagnetic interactions has shown that there are no orientations of these groups associated to ferro or antiferromagnetic interactions [9]. The same geometry for the NO $\cdots$ ON contacts is found whatever the sign of the magnetic exchange interaction. This fact questions the validity of many magneto-structural relationships made upon the use of the McConnell-I proposal and the NO groups geometry in a-nitronyl nitroxides.

In this paper we will show how the use of the CPFGA method can be applied to rationalize the crystal packing of two well-known molecular magnetic crystals, the phenyl (PhNN) and the 4-hydroxiphenyl (4-OHPhNN) nitronyl nitroxide radicals. We will first briefly outline the basic foundations of the CPFGA method, then we will analyze the crystal packing of these two crystals and, finally, we will discuss their magnetic behavior at the light of the latest results.

## 2. The Crystal Packing Functional Group Analysis (CPFGA)

According to the modern ideas about the design of molecular crystals [3a], it is not possible to predict only one packing structure from a theoretical analysis. Instead one should expect to find a set of structures that, hopefully, contains the experimental ones. Each one of these structures, a local minimum in the potential energy surface that depends on the coordinates of the molecules within the crystal and the crystal unit cell parameters [3], is one of the polymorphs the crystal can present. The experimental structures are not necessarily the most stable ones, as kinetic and thermodynamic factors can play an important role in the way the crystal grows in a saturated solution.

Computationally, the problem of finding a minimum for a molecular crystal is solved by locating the geometrical molecular arrangement which minimizes the interaction energy of the molecules within the crystal (for any given unit cell, which can be also optimized). Consequently, the understanding of the factors controlling the packing can be also achieved (the so-called crystal packing analysis) by focusing on the energetically dominant intermolecular interactions. This is usually done by looking at atom-atom interactions, but it is more meaningful if done by looking at the intermolecular bonds formed by the molecules when combining their functional groups. Among those bonds, when the molecules are neutral, as in many purely organic molecular magnets, the most energetic intermolecular bonds are the hydrogen bonds, associated to a A-H $\cdots$ B topology. The van der Waals bonds are also important energetically, being associated to a A $\cdots$ B topology, with two lone pairs overlapping in between the A and B atoms. In addition, when charged molecules are involved, one must include also the effect introduced by the charge, as they are normally dominant and can affect the energetic behavior of the previous two topologies.

An intermolecular hydrogen bond A-H $\cdots$ B requires the presence of a proton donor or acid group A-H in one of the molecules and a proton acceptor or basic group B in the other molecule [10]. From a simple electrostatic model, the A and B atoms are negatively charge polarized, and the H atom present a charge depletion. Therefore, the potential groups involved in the hydrogen



bond can be easily identified by looking at the molecular electrostatic potential map (MEP) [11] of the molecules to form the dimer (or the aggregate, if a higher aggregate is investigated). The MEP maps [11] are a representation of the interaction energy of a + 1 point charge with the molecule. Regions with large accumulation of electron density show attractive (negative) MEP, while those where the electron density has been depleted have the tendency of being repulsive (positive) MEP. Van der Waals interactions are associated to the overlap of regions of charge localization: for a constant distance, as much overlap stronger the interaction is.

Once the MEP map is known, one just needs to direct these MEP maps in a complementary form. The overlap of regions with the same sign of two MEP maps should give place to a repulsive electron energy contribution. However, if the overlapped regions have opposite sign, the contribution is attractive. Such a treatment is known as *MEP overlap analysis*. Since the electrostatic component is the dominant one in neutral molecules [12], this MEP overlap analysis is a good approach to the intermolecular interactions that are driven by the electrostatic component (hydrogen bonds, n- $\pi$  interactions, ionic bonds, etc.). For hydrogen bonds, one needs to find the regions of charge localization candidate for good basis, to be overlapped with A-H regions, which show charge depletion on the H atom. The overlap should be done in such a way that, (a) the maximum number of contacts is obtained, (b) the strongest individual contacts are made. The geometrical arrangements of the dimers thus obtained present many intermolecular bonds between the molecules. Such arrangements are minimum energy conformations of these molecules, at least when isolated, and receive the name of primary packing patterns. When the dimers further aggregate, these *primary packing patterns* preserve their structure if they are energetically robust enough. Obviously not all the primary packing patterns can give rise to crystals, because crystals require translational long order, and not all the primary packing patterns allow for this long order formation. However, it is not difficult to visualize those patterns incompatible with such a long order. Note that, in neutral crystals, hydrogen bonds are the energetically dominant interactions, so one just needs to search for the patterns generated by the hydrogen bonds in order to localize the primary packing patterns. However, there are exceptional cases, as some crystals presenting extended  $\pi$  networks, in which the  $\pi$ - $\pi$  van der Waals interactions cannot be forgotten in this pattern selection. In the case of molecular magnets made of a-nitronyl nitroxide derivatives, the hydrogen bonds are the most important intermolecular bonds involved in the formation of the primary packing patterns. Note also that not all interactions present in a primary packing structure need to be attractive there could be repulsive interactions compensated by attractive ones.

The presence of many primary packing patterns is a clear indicative that the crystal can present a rich polymorphism. However, if one is only interested in the most stable polymorphs, it is necessary to select the energetically most stable ones that must be compatible with tridimensional propagation. Crystals normally are made by the propagation of more than one type of crystal pattern: once all the strong bonds have been employed in the formation of aggregates (e.g. dimers), these aggregates can further associate to form higher order structures (e.g. planes) using weaker bonds not used previously. This process can go to higher orders, until the crystal is obtained. In this form, the most stable patterns constitute the crystal primary structure, the next



class of patterns in stability constitutes the secondary structure, and so on for the tertiary and higher orders structures. Therefore, a full rationalization of the crystal is only possible after an evaluation of the energy of all the crystal packing patterns. This evaluation can be done in an approximate way by adding the energy of the intermolecular bonds involved in the pattern, or, more accurately, by *ab initio* computations involving the whole dimer. One can also have a good qualitative estimate by looking at the MEP maps, since the most charged regions are those giving rise to the strongest electrostatic components in the interaction energy when the bonds are formed.

According to the arguments explained in this section, we can propose a qualitative method to rationalize the packing structure of any crystal, which we call «*crystal packing functional group analysis*», CPFGA. This technique consists of the following steps:

- 1) *Characterization of the functional groups* by a MEP study, looking for regions with electronic density accumulation (basic groups) or depletion (acid groups).
- 2) *Identification of the primary packing patterns* obtained from the characterized groups in (1), via a MEP overlap analysis or looking for the shortest intermolecular interactions.
- 3) *Computation of the strength of the primary patterns under study* using *ab initio* methods in adequate model systems or in the whole molecular aggregate when possible.
- 4) *Rationalization of the structure*. Using the information obtained in the former three stops, we can define the primary, secondary and higher order crystal packing patterns.

The Crystal Packing Functional Group Analysis (CPFGA) has been shown to be adequate to rationalize the structure of many *a*-nitronyl nitroxide crystals [4], and also to understand the microscopic changes that take place in a polymorphic transition between phases [13].

### 3. Qualitative Magnetic Models

In 1963, McConnell [7] proposed to approach the exchange interaction between two *aromatic* radicals A, B with a simplified Heisenberg spin Hamiltonian

$$\hat{H}^{AB} = -\hat{S}_i \cdot \hat{S}_j \sum_{i \in A, j \in B} J_{ij}^{AB} \rho_i^A \rho_j^B \quad (1)$$

being  $\hat{S}_i$ ,  $\hat{S}_j$  the total spin operators of fragments A and B,  $J_{ij}^{AB}$  the two-center exchange integrals, and  $\rho_i^A$ ,  $\rho_j^B$  the spin densities on atoms *i*, *j* of fragments A and B, respectively.

Assuming that the  $J_{ij}^{AB}$  are negative, McConnell-I model is based on the fact that unpaired electrons on atoms/fragments belonging to neighboring molecules couple ferromagnetically only

if these atoms/fragments have spin densities of opposite sign that can overlap. Thus, the interpretation of the magnetism of any crystal according to McConnell-I model requires two previous steps: (1) the electron spin density computation on the constituting atoms of the crystal radicals, and (2) an analysis of the crystal packing. Using the CPFGA method one can have ideas on how to modify the molecule to improve the magnetic properties. Since the spin distribution is a property available from experiment [14] or theoretical computations [14, 15], McConnell-I's users *forget* about the value of the  $J_{ij}^{AB}$ , and *extend* the range of applicability of this model to any system.

### 3.1. Applying the McConnell-I model to some $\alpha$ -nitronyl nitroxide crystals

In the case of  $\alpha$ -nitronyl nitroxide crystals, the constituting radicals carry one unpaired electron. When analyzing their electronic distribution, at DFT level with the BLYP functional and the 6-31G(2d, 2p) basis set, it is found that the electron spin density concentrates on the ONCNO unit. The coupling of the two unpaired electrons of two molecules is thus normally rationalized by looking at the coupling of two ONCNO groups. This coupling can give rise to a singlet or triplet state. According to the McConnell-I model, a singlet should be obtained if two ONCNO units interact through the NO groups, since those groups concentrate most of the positive spin density. By contrast, a resulting state triplet should be obtained, according to McConnell-I, when the groups are oriented as to make a short  $\text{NO}\cdots\text{C}(\text{sp}^2)$  contact (positive  $\leftrightarrow$  negative overlap of spin densities). Therefore, the McConnell-I model proposes as responsible for the existence of a singlet or triplet ground state the two orientations shown in Figure 1, provided the  $\text{NO}\cdots\text{ON}/\text{NO}\cdots\text{C}(\text{sp}^2)$  distances are short enough.

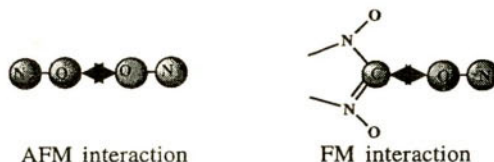


Figure 1. Magnetic interaction according to McConnell-I model (AFM=antiferromagnetic, FM=ferromagnetic)

## 4. An example: the phenyl (PhNN) and 4-hydroxyphenyl (4-OHPhNN) nitronyl nitroxide crystals.

In this section, the (1) PhNN [16] and (2) 4-OHPhNN [17] crystals are studied. Experimentally, the 4-OHPhNN is a ferromagnet, while the PhNN is an antiferromagnet.

As said before, the interpretation of the magnetism of the former crystals according to McConnell-I model requires two previous steps: (1) the electron spin density computation on the constituting atoms of the  $\alpha$ -nitronyl nitroxide radicals, and (2) an analysis of their crystal packing.

The resulting electron spin densities computed at DFT level with the BLYP functional and the 6-31G(2d, 2p) basis set are shown in Figure 2. This figure suggests that the computed spin densities agree with the experimental results: most of the spin density is located on the NO groups. A small negative density has been also detected on the C(sp<sup>2</sup>) in  $\alpha$  of the ONCNO unity, and the sign of the spin density on the benzene ring alternates. On the other hand, the O of the OH group and some C of the methyl groups have a small positive spin density. However, although the ESR spectra show the existence of a small spin density on all H atoms, computations at a BLYP/6-31G(2d, 2p) level have not detected any spin density on these atoms.

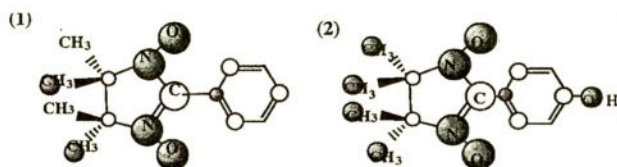


Figure 2. Electron spin density representation of radicals (1) PhNN, and (2) 4-OHPhNN at a BLYP/6-31G(2d, 2p) level (shaded atoms, positive spin density)

#### 4.1. McConnell-I applied to the ONCNO units packing

To determine the magnetism of the crystals constituted by the radicals of Figure 2, it is necessary to carry out a magnetostructural analysis of their packing. We will first interpret the magnetism of PhNN and 4-OHPhNN in the usual form, accepting the validity of the McConnell-I model, and in terms of the ONCNO group relative orientations. We also will study the packing of those two crystals using the CPFGA method to understand why the crystal has this packing and the possibilities of changing their magnetic properties by slightly modifying the molecule or by generation of another polymorph.

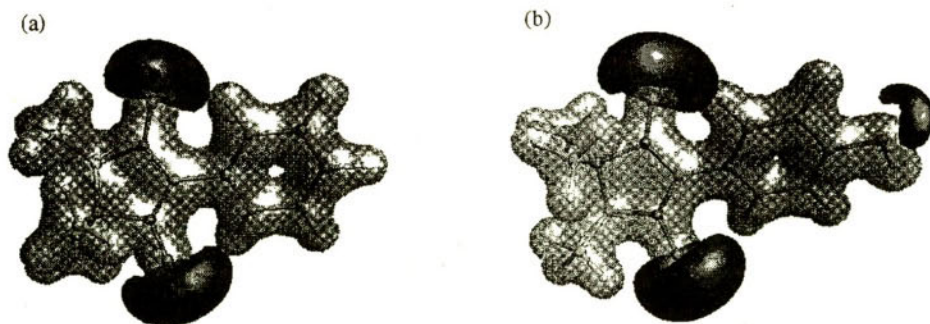


Figure 3. MEP of the (a) PhNN and (b) 4-OHPhNN crystals (black, -25 kcal/mol surface; grey, 110 kcal/mol surface)



The PhNN (1) crystal has the MEP shown in Figure 3a. The MEP map shows that the N-O groups are basic, while the C-H groups are acid. On the other hand, the MEP for the 4OHPhNN (2) is shown in Figure 3b. Once more there are negative regions around the lone pairs of the O atoms, indicating their basic character. The O belonging to the NO groups are slightly more basic than those belonging to the OH group. Again, the C-H are acid, and this is also the case of the H atom of the OH group.

Once the acid-basic character of all functional groups is known, a MEP overlap analysis is required. As said before, regions with large accumulation of electron density tend to be attractive (negative MEP), while those where the electron density has been depleted have the tendency of being repulsive (positive MEP). The overlap of regions with the same sign of two MEP maps should give place to a repulsive electron energy contribution. However, if the overlapped regions have opposite sign, the contribution is attractive. Figure 4a shows one of the possible energetically stable overlaps, in which a C-H...O bond is made. However, some more energetically stable overlaps can be made, e.g. when two C-H...O bonds are formed, by putting the two molecules of the dimer in a head-tail conformation (this overlaps two positive-negative regions at the same time) (see Figure 4b).

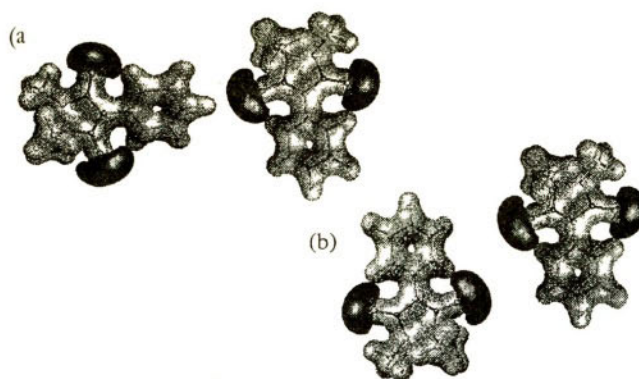


Figure 4. Two possible stable MEP overlaps for PhNN

The number of possible structures found with the MEP overlap analysis can be large. This is the reason for the possible existence of many polymorphs. Therefore, it is more instructive if we just use the procedure to rationalize the already known crystal packing structures, in our case, the experimental ones for the PhNN and 4-OHPhNN crystals.

The PhNN (1) crystal is an antiferromagnet, AFM [16]. This crystal belongs to the spatial group  $P2_1/c$  ( $a = 21.14\text{\AA}$ ,  $b = 10.14\text{\AA}$ ,  $c = 12.22\text{\AA}$  and  $\beta = 108.1^\circ$ ) and has eight molecules per unit cell. Within the unit cell, the radicals distribute in layers ordered as ABBA along  $a$  (Figure 5a), with the A and B layers packed in a different way. Layer A packs according to the primary packing pattern shown in Figure 4b, while the primary packing pattern of layer B is shown in Figure 4a (see Figure 5b). Within both layers A and B (plane  $bc$ ), the shortest distance between NO groups from

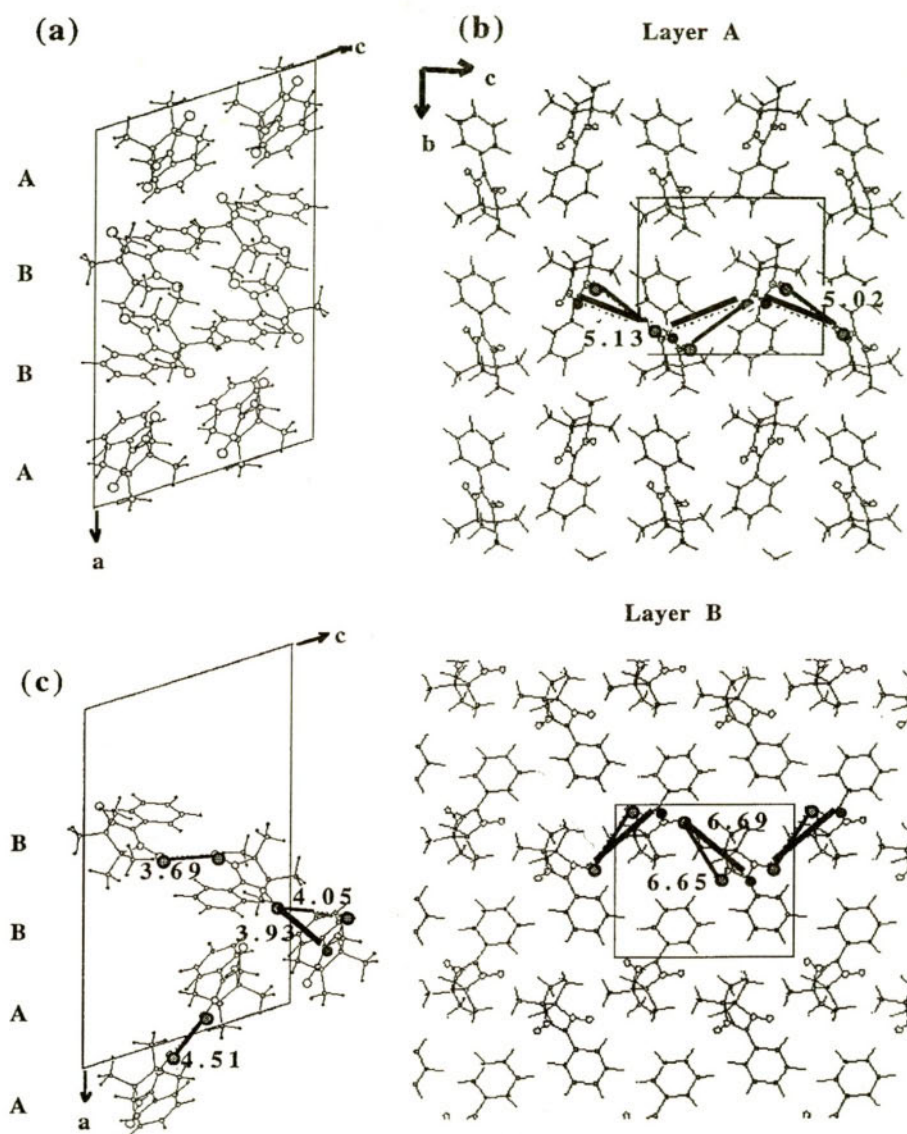


Figure 5. Crystal structure of PhNN (see text)

ONCNO units is 5.02 Å and 6.65 Å, respectively (Figure 5b). At these distances the overlap between electron spin densities is negligible. Similarly, there are no NO-C(sp<sup>2</sup>) in  $\alpha$  from ONCNO groups since the shortest distances are 5.13 Å (A layer) and 6.69 Å (B layer). Thus, one should expect there are no significant magnetic interactions within any of the layers. Figure 5c shows the NO...ON and



NO-C(sp<sup>2</sup>) interactions between layers. The intermolecular NO-ON contacts are quite short: 3.68 Å for the stacking of layers B-B, 4.05 and 5.10 Å for B-A, and 4.51 Å for A-A. In contrast, among all NO-C(sp<sup>2</sup>) contacts we just need to stress the ones between B-A at 3.93 and 5.79 Å (6.84 Å for B-B, 6.16 Å for A-A). On the basis of McConnell-I and due to the overlap of NO groups from ONCNO units, the B-B and A-A interactions should have an antiferromagnetic character, but between B-A layers competition between ferro (3.93 Å) and antiferromagnetic (4.05 Å) interactions is expected. However, although the existence of magnetic interactions along the B-B-A-A stacking, these interactions are expected not to propagate since they will be very weak between AA layers, due to the distance. Thus, according to McConnell-I model, the PhNN crystal should behave as a paramagnet. In this case, McConnell-I model has not predicted correctly the antiferromagnetic character of PhNN.

The 4-OHPhNN(2) crystal behaves experimentally as a ferromagnet 2D [17]. This crystal belongs to the spatial group Pca2, (*a* = 11.765 Å, *b* = 12.726 Å, *c* = 17.601 Å) and has eight molecules per unit cell. Within the unit cell, those molecules ordered in ABBA layers along *c* (Figure 6a). Each layer has a primary packing pattern similar to the one shown in Figure 4a for PhNN, although in this case we must substitute the H in para position of the phenyl ring by a OH group. According to the MEP of 4-OHPhNN (Figure 3b), the NO group from one molecule overlaps with the H of the OH group from the second molecule, while the O of this OH group overlaps with H from the phenyl ring of the first molecule. As for the contacts, within each layer (plane *ab*, Figure 6b), there are ONCNO-OH contacts at 2.69 and 5.66 Å (there are also C(sp<sup>2</sup>)-OH interactions at 4.47 Å). However, although there are NO-OH and C(sp<sup>2</sup>)-OH contacts, the ONCNO groups are separate enough as not to interact. Between layers (Figure 6c), there are ONCNO-ONCNO contacts (5.16 Å for B-B and 4.91 Å for B-A) and ONCNO-OH interactions (5.29 Å for B-B, 4.38 and 4.40 Å for B-A). Similarly, the C(sp<sup>2</sup>)-ONCNO and C(sp<sup>2</sup>)-OH interactions are just significant between B-A at 4.63 and 4.83 Å, respectively (between B-B, C(sp<sup>2</sup>)-ONCNO at 5.07 Å and C(sp<sup>2</sup>)-OH at 5.66 Å). However, as happened within the layers, although establishing NO-O and C(sp<sup>2</sup>)-O contacts, the intermolecular distances are large enough as to neglect all those interactions. The result is that the 4OHPhNN crystal should behave also as a paramagnet according to McConnell-I and not as a ferromagnet 2D.

The former results show inconsistencies between the predictions made by McConnell-I model in terms of O-O and O-C(sp<sup>2</sup>) interactions and the experimental data about the magnetism of those crystals. Thus, since some bibliography [19] proposes the hydrogen bonds H-O as responsible for the magnetism, we have carried out the same study for those interactions. The predictions made by McConnell-I model<sup>1</sup> about the sign of the H-O interactions depend on the kind of H. The methyl H atoms and aromatic H in meta position have a negative experimental spin density and, so they give rise to ferromagnetic interactions. In contrast, the spin density on the aromatic H atoms in ortho and para positions is positive, yielding to antiferromagnetic interactions. According to these criteria, we have studied the magnetism of the former two crystals. Again, the

<sup>1</sup> One must assume that McConnell-I model can be applied to those interactions in which spin densities participate; e.g., H-ON interactions.



results do not agree with the experimental magnetism of these crystals. The 4-OHPhNN crystal is found to be a high dimensionality ferromagnet, while the PhNN crystal is predicted to behave as a low dimensionality ferromagnet (notice that the 4-OHPhNN is a FM 2D, and PhNN an AFM). All crystals behave, according to the interpretation in terms of H these criteria, we have studied the magnetism of the former two crystals. Again, the results do not agree with the experimental magnetism of these crystals. The 4-OHPhNN crystal is found to be a high dimensionality ferromagnet, while the PhNN crystal is predicted to behave as a low dimensionality ferromagnet (notice that the 4-OHPhNN is a FM 2D, and PhNN an AFM). All crystals behave, according to the interpretation in terms of H $\cdots$ O interactions, as ferromagnets. In fact, this result was expected since the intermolecular interactions that are the driving packing forces are hydrogen bonds; so, they are all over the whole crystal. Thus, once more there are inconsistencies between the predictions made with the McConnell-I model about the magnetism of the former crystals and their experimental data. Due to all these inconsistencies, a revision of the McConnell-I model is believed necessary.

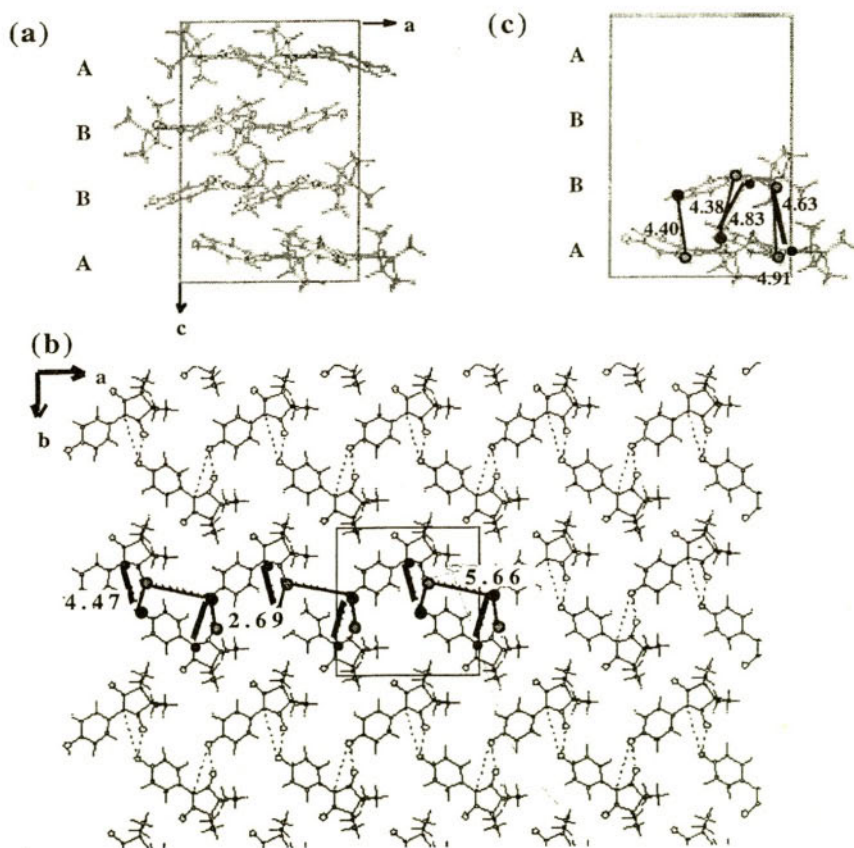


Figure 6. Crystal structure of 4-OHPhNN (see text)

## 5. Conclusions

We have seen that using the CPFGA method it is possible to have a good idea of the reasons for the existence of a given crystal packing. This opens the door for ways of controlling the packing by specific modifications of the functional groups of the molecule, or by finding other polymorphs of the same crystal. However, this is only one of the necessary tools to design molecular magnets, the other being a sound magnetostructural correlation.

In relation to the magneto-structural relationship to use in our analysis of purely organic molecular magnets, we have seen that without considering the  $J_{ij}^{AB}$  value, the McCoull-I modal is not capable to properly predict the magnetic behavior of the PhNN, and 4-OHPhNN crystals. This problem is realized when looking at the relative orientations of the neighboring ONCNO groups, by means of the values of the NO $\cdots$ ON and NO $\cdots$ C(sp<sup>2</sup>) contacts. The same is true when extending the modal and looking at the geometry of the C-H $\cdots$ ON contacts. Consequently, the predictions made by the McCoull-I modal about the magnetism of the former crystals question the validity of the qualitative application of this modal on the basis of spin densities. Validity that must not be just questioned for  $\alpha$ -nitronyl nitroxide crystals, but in general for any crystal with magnetic behavior.

## References

- [1] For a recent review, see: E. Coronado, P. Delhaes, D. Gatteschi, and J.S. Miller (eds.), *Molecular Magnetism: From Molecular Assemblies to the Devices*, NATO ASI Series E, vol. 321, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (1996) and references therein.
- [2] This fact is implicit in the fact that different polymorphs of a given molecular crystal show different magnetic behavior. See, for instance: (a) M. Kinoshita, *Jpn. J. Appl. Phys.* 33 (1994) 5718; (b) J.S. Miller, A.J. Epstein, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 33 (1994) 385; (c) O. Kahn (ed.), *Magnetism: A Supramolecular Function*, Kluwer, Dordrecht, 1996.
- [3] (a) A. Gavezzotti, *Acc. Chem. Res.* 27 (1994) 309; (b) J. Bernstein, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 26 (1993) B66; (c) J.D. Dunitz, J. Bernstein, *Acc. Chem. Res.* 28 (1995) 193; (d) H.R. Karfunkel, R.J. Gdanitz, *J. Comput. Chem.*, 13 (1992) 1171; (e) J. Bernstein, *J. Am. Chem. Soc.* 116 (1994) 455.
- [4] (a) J.J. Novoa, M. Deumal, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 305 (1997) 143. (b) M. Deumal, J. Cirujeda, J. Veciana, M. Kinoshita, Y. Hosokoshi, J.J. Novoa, *Chem. Phys. Lett.* 265 (1997) 190. (c) J.J. Novoa, F. Allen, J. Howard (eds.), *Implications of Molecular and Materials Structure for New Technologies*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, (in press).
- [5] (a) J.J. Novoa, M.C. Rovira, C. Rovira, J. Veciana, J. Tarrés, *Adv. Mater.* 7 (1995) 233; (b) M.C. Rovira, J.J. Novoa, J. Tarrés, C. Rovira, J. Veciana, S. Yang, D.O. Cowan, E. Canadell, *Adv. Mater.* 7 (1995) 1023.
- [6] (a) D. Braga, F. Grepioni, E. Tagliavini, J.J. Novoa, F. Mota, *New. J. Chem.* (1998) 755; (b) D. Braga, F. Grepioni, J.J. Novoa, *Chem. Commun.* (1998) 1959.

- [7] H.M. McConnell, *J. Chem. Phys.*, 39 (1963) 1910.
- [8] M. Deumal, J.J. Novoa, M.J. Bearpark, P. Celan~, M. Olivucci, M.A. Robb, *J. Phys. Chem. A* 102 (1998) 8404.
- [9] (a) M. Deumal, J. Cirujeda, J. Veciana, J.J. Novoa, *Adv. Mat.* 10 (1998) 1461; (b) M. Deumal, J. Cirujeda, J. Veciana, J.J. Novoa, *Chem. Eur. J.* (1999) (Muy issue).
- [10] J. Bernstein, M.C. Etter, L. Leiserowitz, *Structure Correlation*, editad by H.B. Burgi and J.D. Dunitz, VCH, Weinheim, (1994). Chap. 11.
- [11] (a) E. Scrocco, J. Tomas~, *Adv. Quantum Chem.* 11 (1978) 115; (b) P. Politzer, J.S. Murray, *Rev. Comput. Chem.* 2 (1991) 273.
- [12] A.J. Stone, *The theory of intermolecular torces*, Clarendon Press, Oxford, 1996.
- [13] J.J. Novoa, M. Deumal, M. Kinoshita, Y. Hosokoshi, J. Veciana, J. Cirujeda, *Mol. Cryst., Liq. Cryst.* 305 (1997) 129. [14] A. Zheludev, V. Barone, M. Bonnet, B. Delley, A. Grand, E. Res-souche, R. Subra, J. Schweizer, *J. Am. Chem. Soc.* 116 (1994) 2019
- [15] J.J. Novoa, F. Mota, J. Veciana, J. Cirujeda, *Mol. Cryst Liq. Cryst.* 271 (1995) 79.
- [16] (a) ref [14]; (b) K. Awaga, Y. Maruyama, *J. Chem. Phys.* (1989) 2743.
- [17] (a) E. Hernández, M. Mas, E. Molins, C. Rovira, J. Veciana, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 32 (1993) 882; (b) J. Cirujeda, E. Hernández-Gasio, C. Rovira, J.L. Stanger, P. Turek, J. Veciana, *J. Mat. Chem.* 5 (1995) 243; (c) J.L. García Muñoz, J. Cirujeda, J. Veciana, S.F.J. Cox, *Chem. Phys. Lett.* 293 (1998) 560.





# APLICACIÓN DE LA ESPECTROSCOPÍA ELECTRÓNICA EN EL VISIBLE Y EL IR PRÓXIMO AL DISEÑO Y CARACTERIZACIÓN DE ESPECIES SUPRAMOLECULARES CON FRAGMENTOS DE METALES DE TRANSICIÓN Y MOLÉCULAS ORGÁNICAS

Loreto Ballester\*,

Ángel Gutiérrez

y M. Felisa Perpiñán

*Departamento de Química Inorgánica,*

*Facultad de Ciencias Químicas,*

*Universidad Complutense, 28040-Madrid. España*

## Abstract

La espectroscopía electrónica de absorción permite determinar las propiedades electrónicas y estéricas de fragmentos de metales de transición,  $[ML_n]^{z+}$ , cuyo conocimiento facilita el diseño de materiales híbridos fragmento metálico-molécula orgánica, especialmente en procesos de transferencia de carga, permitiendo la caracterización de estados de valencia mixta o con deslocalización electrónica.

## 1. Alcance y límites

En la perspectiva de la química molecular, los fragmentos sencillos de metales de transición,



son “piezas” en el diseño de materiales moleculares bien sea a través de un proceso de formación de especies polinucleares —con interacciones M-M y/o con ligandos puente— o bien por forma-

ción de arquitecturas supramoleculares al interactuar -a través de interacciones débiles- con fragmentos orgánicos.

La elección de los fragmentos metálicos adecuados al tipo de material molecular que se pretende obtener, implica considerar un conjunto de propiedades electrónicas y estéricas de dichos fragmentos, a cuyo conocimiento la espectroscopía electrónica de absorción puede hacer aportaciones importantes. También en el diseño de materiales híbridos, que contienen fragmentos metálicos y moléculas orgánicas, esta espectroscopía es aplicable al conocimiento ambos elementos: el fragmento metálico y la parte orgánica.

Una vez obtenidos estos sólidos, la espectroscopía electrónica de absorción, aporta datos significativos para su caracterización, especialmente en el caso de compuestos con estados mixtos de valencia o con deslocalización electrónica.

Esta es la intencionalidad que subyace a esta contribución, con sus posibilidades y límites. Se pretende en ella hacer referencias concretas al conocimiento de las piezas de estos sólidos moleculares, y aportar datos sobre las posibilidades de esta técnica en cuanto a su caracterización.

Puesto que nos situamos en el campo de los materiales inorgánicos o de los materiales constituidos por un fragmento de metal de transición y una parte orgánica, y con fenómenos asociados a su naturaleza de *sólidos*, en este trabajo destacaremos la información que se puede obtener en muestras sólidas. Por otra parte, algunos de estos materiales presentan absorciones muy significativas para su caracterización en la región de baja energía, como el IR próximo. Por todos estos motivos nuestro trabajo se centra en el estudio de sólidos, aunque en algunos casos hagamos referencia a su estudio en disolución.

Con esta perspectiva, el trabajo pretende dar una visión necesariamente panorámica de algunas aportaciones de esta técnica al estudio de ***propiedades de los fragmentos metálicos***  $[ML_n]^{z+}$ , ***que son relevantes para el diseño de materiales moleculares, y para la caracterización de dichos materiales.***

En todos los aspectos que se tratan, subyacen rigurosos tratamientos teóricos a los cuales sólo se harán algunas menciones que justifiquen su aplicación a nuestro propósito.

## 2. El tratamiento experimental de las muestras sólidas

El tratamiento de los sólidos que no son solubles, o de los que nos interesa su estudio como tales, presenta una complejidad especial. Frecuentemente tenemos la opción de estudiarlos a través de procedimientos diferentes, que tienen distintas ventajas e inconvenientes.

- **por transmisión.** Este método requiere lograr muestras con un grado de transparencia suficiente, por dispersión en un medio adecuado. Pueden utilizarse dispersantes como en la espectroscopía IR (parafinas, KBr). Pueden estudiarse también muestras sólidas como dispersiones moleculares en polímeros, o como polímeros reticularmente dopados con el material molecular.

Es posible en algunos casos estudiar sólidos, sin diluyentes o dispersantes transformándolos en películas. Se pueden preparar películas de espesor adecuado por varios métodos:



- a) depositándolos a partir de disoluciones o fundidos,
- b) aprisionados entre ventanas adecuadas,
- c) por formación de películas de Langmuir-Blodgett.

No existen condiciones generales estandar para la preparación de estas muestras ya que depende de factores como su solubilidad, la estabilidad al ambiente, la mayor o menor intensidad del color que presentan, y la region en la que absorben.

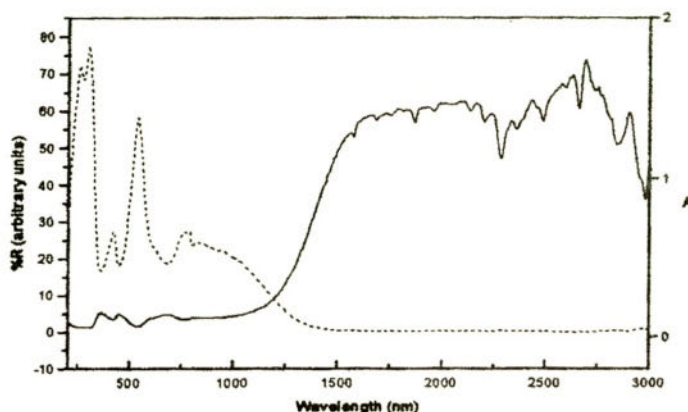


Figura1. TCNQ sobre vidrio (línea continua), LiTCNQ sobre vidrio (línea de trazos)

• **por reflectancia difusa.** Para los instrumentos equipados con dicho accesorio, en principio, es el método de aplicabilidad más amplia. Requiere mayor cantidad de muestra, aunque en los últimos años se ha desarrollado el accesorio "praying mantis" que utilizando intensidades altas de radiación, permite trabajar con menores cantidades de muestra.

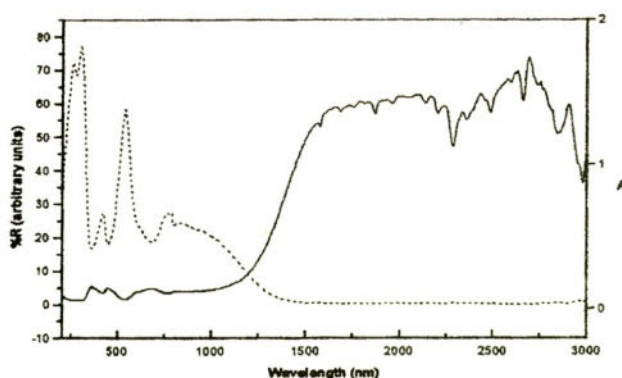


Figura2. Espectro electrónico de en reflectancia difusa  $[Cu(cyclam)(TCNQ)]$  (línea continua) y transformación por la función de Kubelka-Munk (línea de trazos)

La reflectancia difusa presenta dificultades en las sustancias que absorben mucho en el visible e IR próximo. Mediante la función de Kubelka-Munk, es posible en bastantes casos, una mejor resolución de los espectros.

De modo comparativo entre los dos métodos: transmitancia y reflectancia difusa, puede decirse que para el segundo método la resolución de los espectros es generalmente más baja y se requiere mayor cantidad de muestra. Sin embargo tiene la ventaja de que no hay que introducir ningún dispersante y su aplicabilidad es más amplia.

### 3. El espectro electrónico de las unidades $[ML_n]^{2+}$

En la perspectiva de la aplicación de la espectroscopía electrónica al diseño y caracterización de materiales moleculares que contienen fragmentos  $[ML_n]^{2+}$  tenemos que considerar que son varios los factores que repercuten en las transiciones energéticas entre niveles de energía asociados principalmente al sistema  $d$  ( $d \rightarrow d$ ) o transiciones que entre niveles de energía que implican tanto orbitales del metal como de los ligandos (transiciones de transferencia de carga).

Las configuraciones y estados electrónicos del metal en el complejo, los números de coordinación y estereoquímicas, son factores que determinan el número, energía e intensidad de las bandas de absorción en las regiones visible y ultravioleta del espectro electromagnético en las unidades  $[ML_n]^{2+}$ .

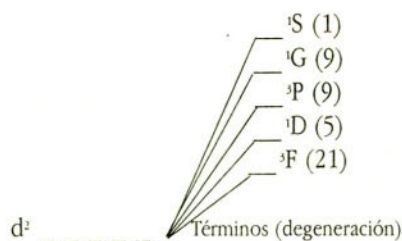
La asociación de unidades, entre sí o con moléculas orgánicas —con mayor o menos modificación de la esfera de coordinación y del estado electrónico del metal— modifica las transiciones iniciales o da lugar a nuevas transiciones.

La espectroscopía electrónica en especies  $[ML_n]^{2+}$ , aporta datos importantes para caracterizar el estado electrónico del ión  $d$  y el entorno de coordinación (número de coordinación y estereoquímica), especialmente para iones  $3d$ .

A partir del conocimiento de los términos de los iones libres correspondientes a distintas configuraciones:

$d^1, d^9$	$^2D$
$d^2, d^8$	$^3F, ^1P, ^1G, ^1D, ^1S$
$d^3, d^7$	$^4F, ^4P, ^2H, ^2G, ^2F, \dots$
$d^4, d^6$	$^5D, ^3H, ^3G, ^3F, \dots$
$d^5$	$^6S, ^4G, ^4F, ^4D, \dots$

y del cálculo de los niveles de energía de cada uno de ellos expresados con los parámetros de Condon-Shortley,  $F_0$ ,  $F_2$  y  $F_4$  —abreviaturas para las varias integrales de repulsión electrónica del ión— es posible conocer el número y energía de las transiciones electrónicas de estos iones de transición, como iones libres.


 Figura 3. Desdoblamiento de los términos de una configuración  $d^2$ 

La expresión de la energía para cada término en función de los parámetros de Shortley-Condon es independiente del metal, pero su magnitud no. Así para:

$$E(^1F) = F_0 - 8F_2 - 9F_4$$

y

$$E(^3P) = F_0 + 7F_2 - 84F_4$$

la energía de la transición  $^3P \rightarrow ^1F$  será la diferencia de energía entre los dos términos anteriores:  $15F_2 - 75F_4$

A partir de las transiciones encontradas para el V(III):

$$^3F \rightarrow ^3P \text{ a } 13,000 \text{ cm}^{-1} \text{ y } ^3F \rightarrow ^1D \text{ a } 10,600 \text{ cm}^{-1}$$

es posible calcular

$$F_2 = 11310 \text{ cm}^{-1} \text{ y } F_4 = 990 \text{ cm}^{-1}$$

Los parámetros de Racah redefinen los parámetros empíricos de Condon-Shortley de modo que la separación entre estados de la misma multiplicidad de espín es función solamente del parámetro **B**

$$B = F_2 - 5F_4$$

Para expresar la diferencia entre términos de distinta multiplicidad de espín es necesario un segundo parámetro **C**

$$C = 35F_4$$



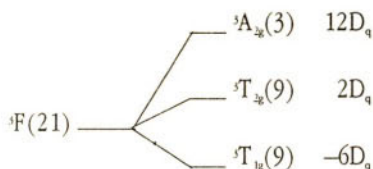
A partir de las transiciones electrónicas observadas podemos calcular  $B = 866 \text{ cm}^{-1}$  y  $C/B = 3.6$ , para el cas anterior de V(III).

Los términos correspondientes a estas configuraciones se desdoblan como consecuencia del acoplamiento espín-órbita.

### 3.1. *Efecto de los ligandos y de la esteoquímica sobre las energías de los orbitales d*

Para determinar los efectos de los ligandos sobre las energías de los orbitales d, podemos hacer dos aproximaciones, dependiendo de la magnitud relativa de las repulsiones interelectrónicas en el metal y de las repulsiones entre los electrones del metal y los electrones de los ligandos. Si las primeras son de mayor magnitud que las segundas se emplea la aproximación llamada **del campo débil**. Si los ligandos son bases de Lewis fuertes, las repulsiones electrones del metal-electrones de los ligandos son más intensas que las repulsiones interelectrónicas y se utiliza la aproximación llamada **del campo fuerte**.

Para la configuración electrónica  $d^2$ , la proximación del campo débil conduce a un desdoblamiento del nivel  ${}^3F$ , que da lugar a:



En este análisis estamos ignorando la covalencia metal-ligando, y en consecuencia los valores teóricos de  $D_q$  pueden diferir de los encontrados experimentalmente. La teoría del campo ligando admite la covalencia en  $D_q$  y trata este parámetro y otros como B, como parámetros empíricos obtenidos de los espectros electrónicos.

Cuando el campo del cristal es grande en comparación con las repulsiones interelectrónicas, éstas se tratan como perturbaciones sobre las configuraciones electrónicas d en campo fuerte. Para  $d^2$  tenemos las configuraciones:

$$t_{2g}^2, t_{2g}^1 e_g^1 \text{ y } e_g^2$$

a partir de las cuales obtenemos los términos :

$$\begin{array}{ll} t_{2g}^2 & T_{1g} + T_{2g} + E_g + A_{1g} \\ t_{2g}^1 e_g^1 & T_{1g} + T_{2g} \\ e_g^2 & E_g + A_{1g} + A_{2g} \end{array}$$

Tenemos que determinar la multiplicidad de estos términos y hacer ver la conexión de estos términos del campo fuerte con los de los iones gaseosos. Estas multiplicidades se determinan por el *método de las simetrías descendentes*. A partir de esta aplicación es posible establecer los diagramas de correlación:

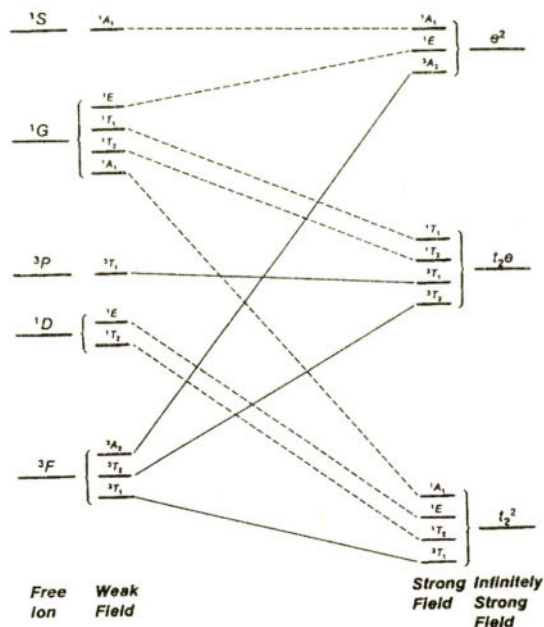


Figura 4. Correlación entre campo fuerte y débil de los estados de unión  $d^1$

La variación de la energía de las transiciones electrónicas ( $E/B$ ) a partir de las energías de los iones libres, al variar el campo de los ligandos ( $D_q/B$ ), desde la situación de campo débil a la de campo fuerte, constituyen los diagramas de Tanabe-Sugano, mientras que en los diagramas de Orgel se consideran únicamente los términos que tienen la misma multiplicidad de espín del estado fundamental.

Para las distintas simetrías, se trabaja de modo análogo a lo descrito para la simetría  $O_h$ , o se pueden utilizar las Tablas de correlación que muestran cómo las representaciones del grupo  $O_h$  cambian cuando se modifica el grupo de simetría. En estos cambios está la posibilidad de identificar posibles estereoquímicas a partir de un ión  $d^1$ .

### 3.2. Algunas aplicaciones a la estereoquímica de especies monómeras

Por los datos indicados anteriormente, para un mismo ión metálico el cambio de ligandos, o de estereoquímica lleva consigo cambios significativos en el espectro electrónico (número de ban-

das de absorción, energía de dichas bandas, intensidades de dichas transiciones, valores de  $\epsilon$  en los espectros en disolución) según las reglas de selección para dichas transiciones.

En iones metálicos que presentan diversos entornos de coordinación, como sucede con el  $\text{Ni}^{2+}$ , la espectroscopía sobre las muestras sólidas permite identificar habitualmente con bastante claridad el tipo de esteoquímica encontrado.

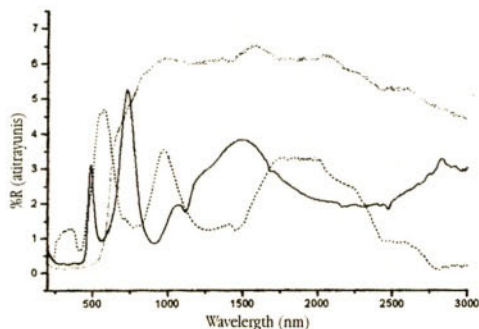


Figura 5. Espectros electrónicos de las especies tetra y hexacoordinadas de níquel(II):  $[\text{NiCl}(\text{PPH}_3)]$  (línea continua),  $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_6]$  (línea de trazos) y  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (línea de puntos)

Este análisis espectroscópico permite establecer algunas previsiones sobre la reactividad de un determinado fragmento monómero en procesos en disolución. De la comparación del espectro en sólido con el espectro en disolución podemos conocer cambios de entorno de coordinación —como sucede en la reactividad de  $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ — o cambios en los ligandos coordinados como sucede con  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

Otra aplicación puede ser la utilización de determinadas reacciones como sistemas modelo para el diseño de materiales moleculares. Como ejemplo de este proceso, mediante la espectroscopía electrónica es posible conocer de un modo sencillo la tendencia de fragmentos  $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{N}_4)]^{2-}$  en los que  $\text{N}_4$  son diversos tetraazamacrociclos, a aumentar o no su número de coordinación frente a ligandos aniónicos N-dadores como modelos de su interacción con radicales  $\text{TCNQ}^-$ .

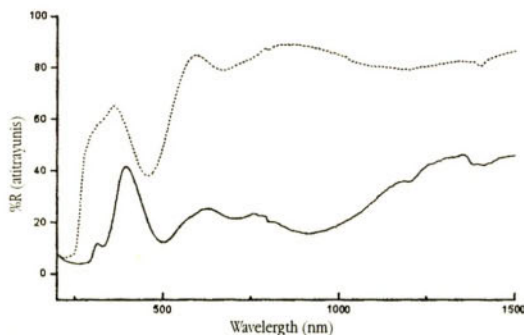


Figura 6. Espectros electrónicos de la especie hexacoordinada  $[\text{Ni}(\text{cyclam})(\text{NCS})]$  (línea continua) y de la especie tetraordinada plana  $[\text{Ni}(\text{Me-cisdien}[14]\text{anN})(\text{NCS})]$  (línea de trazos)



Cambios en el estado de oxidación, dan lugar también a modificaciones significativas del espectro electrónico.

#### 4. **Compuestos con enlace metal-metal, especies polímeras y con ligandos puente**

Mediante consideraciones análogas a las indicadas para especies monómeras también en las polímeras se pueden obtener datos de interés de los que destacamos algunos.

##### 4.1. *Compuestos con enlace metal-metal*

Los compuestos bimetálicos  $(ML_n)_2$  pueden presentar interacciones metal-metal. Si esta interacción es muy débil, puede manifestarse en las medidas de susceptibilidad magnética, pero su espectro electrónico tendrá habitualmente las características de los fragmentos  $(ML_n)$ . Cuando se trata de cadenas polímeras  $(ML_n)_n$  con interacciones débiles, sigue siendo cierto lo indicado para los dímeros, aunque las transiciones prohibidas de espín pueden presentar una mayor intensidad.

Cuando entre los centros metálicos las interacciones son ligeramente más intensas, existirá acoplamiento entre orbitales de metales adyacentes. Es posible que esta interacción sea tan débil que sea difícilmente detectable o puede dar lugar a un espectro de características nuevas.

Se han llevado a cabo estudios detallados sobre las estructuras electrónicas de especies bi y polimetálicas.

Para ejemplificar esta aplicación podemos considerar la interacción entre dos unidades monómeras planas  $ML_n$ , para dar lugar a una especie dímera en configuración eclipsada.

Si consideramos una interacción directa de los orbitales  $d_{z^2}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{xy}$ ,

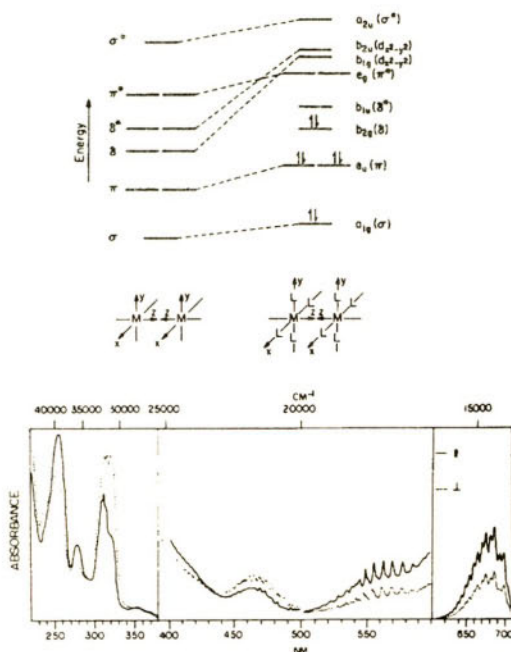


Figura 7. Energías relativas de los orbitales moleculares de los fragmentos  $M_2$  (izquierda) y  $ML_x$  (derecha) y espectro electrónico del anión  $[Re_2Cl_8]^{2-}$ .

podemos comprender cómo se generan los orbitales moleculares de carácter  $\sigma$  ( $a_{1g}$  y  $a_{2u}$ ),  $\pi$  ( $e_u$  y  $e_g$ ) y  $\delta$  ( $b_{1g}$  y  $b_{2g}$ ). Desde la perspectiva espectroscópica conviene aquí destacar que un elemento clave para la información que la espectroscopía puede aportar es la creación de niveles “u” a partir de niveles originariamente “g”, con la posibilidad de transiciones permitidas de Laporte.

Los orbitales  $d_{x^2-y^2}$  dan lugar a interacciones fuertes con los orbitales de los ligandos. La inclusión del orbital pz en el análisis da lugar a la formación de orbitales no enlazantes de tipo  $\sigma$ , mezclados con el  $d_{xz}$  ( $a_{1g}$  y  $a_{2u}$ ) dirigidos en sentido contrario de la interacción M-M.

A partir del diagrama de Orbitales Moleculares para el dímero  $L_4M-ML_x$ , se puede ver que si las unidades  $ML_x$  adoptan una respecto de otra una conformación alternada, el solapamiento entre los orbitales  $d_{xy}$  deja de existir y en consecuencia no es posible la interacción  $\delta$ .

La secuencia de los niveles de energía depende del número de coordinación de los fragmentos  $ML_x$ ,  $x = 4, 5$ , y de la separación entre los centros metálicos. Para sistemas con número alto de electrones sólo es significativo el sistema  $\sigma$ .

Si consideramos la secuencia de energías  $\sigma < \pi < \delta$ , en un sistema con un total de siete, ocho o nueve electrones, la transición de energía más baja es de esperar que sea la  $\delta \rightarrow \delta^*$ , que es electrónicamente permitida y polarizada en la dirección z.

sistema	compuesto	d(M-M)	$\nu(\delta-\delta^*) \text{ cm}^{-1}$
$d^4-d^4$	$\text{Re}_2\text{Cl}_8^{2-}$	2.224	14,183
	$\text{Re}_2\text{I}_8^{2-}$		13,000
$d^5-d^4$	$\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{PR}_3)_4^+$		6,653
	$\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{PPr}_3)_4$	2.232	13,790
$d^5-d^6$	$\text{Ru}_2(\text{OAc})_4\text{Cl}$	2.287	9,000

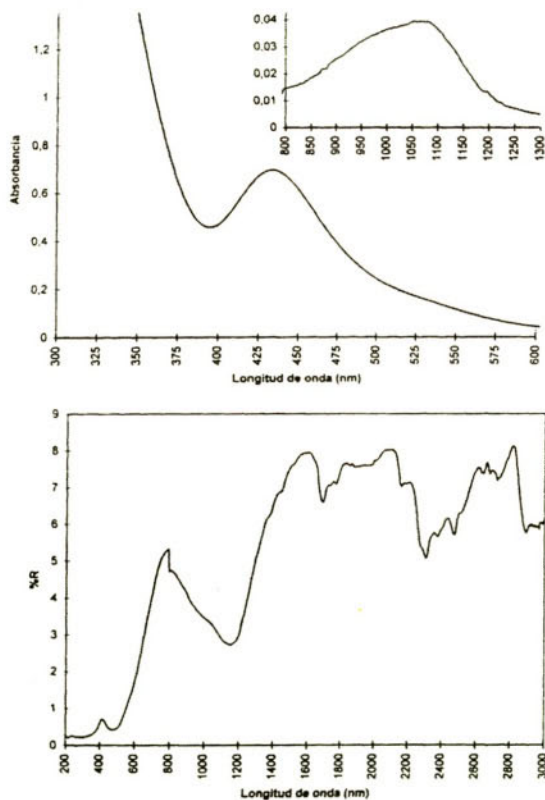


Figura 8. Espectro electrónico del compuesto  $[\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O,CCMe=CHEt})(\text{OPPh})_2]$  en disolución de metanol (arriba) y en estado sólido (abajo)



La interpretación de los datos para estos sistemas no siempre es sencilla, como sucede en los dímeros de rutenio con una conformación eclipsada y con átomos de cloro puente a lo largo del eje Ru-Ru. El estado formal de oxidación de los átomos metálicos es 2.5. Con una configuración electrónica probable  $\sigma^2\pi^4\delta^*\pi^*$  la asignación de su espectro visible ha supuesto bastante incertidumbre ya que la absorción encontrada en el visible, y atribuida inicialmente a la transición  $\delta-\delta^*$  es considerada actualmente como una TCM-L  $\pi(\text{Cl})-\pi^*(\text{M})$ . Los valores de la transición  $\delta-\delta^*$  se sitúan por debajo de los  $10,000\text{ cm}^{-1}$ .

Estas absorciones, muy débiles en disolución pueden observarse bien por reflectancia difusa.

#### 4.2. Sistemas con ligandos puente $\text{LnM-X-MLn}$

Se han realizado muchos estudios en sistemas que contienen puentes como el grupo oxo o el nitruro, en los que frecuentemente el puente es lineal. Para estos sistemas se puede hacer una consideración común en el tratamiento del enlace y todos presentan una banda de absorción característica del puente.

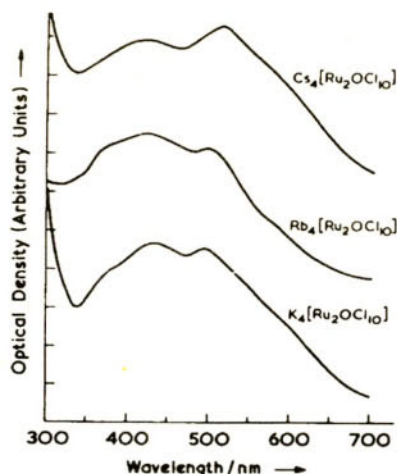


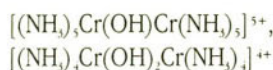
Figura 9. Espectros de reflectancia difusa de la especie  $[\text{Ru}_2\text{OCl}_{10}]^{2-}$ .

En elementos más ligeros, como Fe(III) y Cr(III), que forman fácilmente dímeros con puentes oxo, estos iones en estado de alto espín pueden fácilmente acoplarse. En muchos casos, por el interés de la búsqueda de modelos para los sistemas biológicos, se han estudiado sistemas como  $\text{Na}_4[(\text{FeEDTA})_2\text{O}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , donde el Fe se encuentra en el estado fundamental  $^4\text{A}_1$  y que puede servir de modelos en sistemas Fe-O-Fe como la hemeritina.

En especies de este tipo, aparecen bandas de absorción débiles por debajo de  $25,000\text{ cm}^{-1}$ , a energías análogas a las de las transiciones prohibidas de espín en sistemas mononucleares de

Fe(III), sin embargo su intensidad es unas diez veces mayor, como consecuencia del acoplamiento. Por otra parte en estos sistemas dinucleares, aparecen absorciones más intensas en la región ultravioleta que corresponden a la excitación de dos transiciones, una sobre cada Fe(III) por un único fotón (TES).

También para el Cr(III) se han estudiado sistemas análogos con grupos oxo e hidroxopuente,



en los que también se observan (TES), y se han establecido correlaciones con el comportamiento magnético.

### 4.3. *Compuestos de coordinación de valencia mixta*

Aunque en el apartado anterior se ha introducido la situación de estados de valencia mixta en especies dimeras, vamos a considerar otros sistemas en los que sus propiedades están fuertemente asociadas a esta situación electrónica.

Con frecuencia estos sistemas son fuertemente coloreados, y con estas características podemos situar compuestos como los "azules de Prusia"  $[\text{KFe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$ , los azules de Platino, los halocupratos mixtos Cu(II)-Cu(I) y el ión "Creutz-Taube"  $[(\text{NH}_3)_4\text{Ru-pyz-Ru}(\text{NH}_3)_4]^{3+}$ , entre otros.

En ellos la pregunta por la localización o deslocalización del electrón impar ha sido abordada desde diferentes técnicas entre las que es muy importante la espectroscopia electrónica.

Podemos considerar una molécula binuclear AB en la que los dos átomos presentan estados electrónicos diferentes p y q, con la relación  $q-p=1$ .

La transferencia de un electrón de A a B genera, a partir del estado fundamental

$$\Psi_a = \Psi(A_p)\Psi(B_q)$$

un estado excitado

$$\Psi_b = \Psi(A_q)\Psi(B_p)$$

y, si estas dos funciones poseen la misma simetría, se pueden mezclar

$$\langle \Psi_a | V_{ab} | \Psi_b \rangle$$

es decir el estado excitado puede tener una contribución en el estado fundamental y la función de onda se puede escribir como:

$$\Psi_g' = c_a\Psi_a + c_b\Psi_b$$

considerando que el solapamiento entre  $\Psi_a$  y  $\Psi_b$  despreciable, es decir que  $\langle \Psi_a | \Psi_b \rangle = 0$ , la energía del estado fundamental es:

$$W_g = 0.5 [E_{ab} - (E_{ab}^2 + 4V_{ab}^2)^{1/2}]$$

con respecto a la energía de la función  $\Psi_a$ .  $E_{ab}$  es la diferencia de energías entre las funciones  $\Psi_a$  y  $\Psi_b$ , y  $V_{ab}$  determina el grado de mezcla entre  $\Psi_a$  y  $\Psi_b$ .

También el estado excitado debe estar mezclado con el estado fundamental si  $V_{ab}$  no es cero. La energía del estado excitado respecto del estado fundamental no mezclado es:

$$W_e = 0.5 [E_{ab} + (E_{ab}^2 + 4V_{ab}^2)^{1/2}]$$

Las transiciones entre estos dos estados reciben el nombre de *transiciones de intervalencia (TI)* y representan el salto de un electrón, o de más de uno cuando  $p-q > 1$ . Estas nuevas transiciones, que no se observan en los espectros de las especies aisladas A y B, dan información sobre el sistema de valencia mixto.

En este modelo sencillo, la energía de la transición de intervalencia viene dada por  $W_e - W_g$  y puede observarse en las distintas zonas del espectro desde el IR próximo hasta las regiones más energéticas del ultravioleta.

En un compuesto de valencia mixta simétrico, la transición se puede describir como la transformación de  $L_n M(III) - LL - M(II) L_n$  en  $L_n M(II) - LL - M(III) L_n$ . El cambio de energía libre asociado a este proceso es cero y la transición es una transición de Frank-Condon. Las distancias  $M(II) - L$  y  $M(III) - L$  son distintas y también pueden serlo las esferas de coordinación alrededor de los metales.

Para conocer en qué medida la espectroscopía electrónica puede ser una clave de diagnóstico de las especies de valencia mixta, conviene considerar el grado de deslocalización de esta valencia mixta. Basándose en este criterio Robin y Day han clasificado los compuestos de valencia mixta, clasificación en la que los compuestos prácticamente localizados pertenecen a la Clase I y los prácticamente deslocalizados a la Clase III.

	Naturaleza de A y B	Valencias	Energía de TI	Tipo de espectro
<b>Clase</b>				
<b>I</b>	Muy diferentes	Localizadas	Energía alta	El de A y el de B
<b>II</b>	Semejantes, entornos no equivalentes	Distinguibles pero no localizadas	En el visible o el IR próximo	Los de A y de B con pequeños cambios
<b>IIIA</b>	No distinguibles en moléculas o racimos	Deslocalizadas en unidades moleculares	En el visible o el IR próximo	No se distinguen A y B
<b>IIIB</b>	Todos los A y B equivalentes. Delocalización en el sólido.	Deslocalizadas en el sólido	Absorción en los bordes. Reflectividad metálica	No se distinguen A y B

En la figura se representan las tres situaciones extremas para especies binucleares simétricas



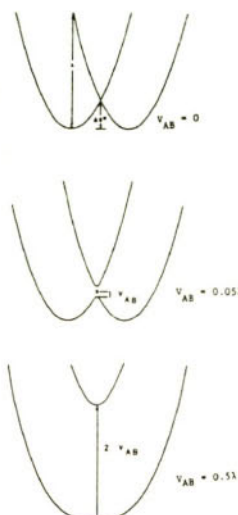


Figura 10. Niveles de energía potencial en sistemas de valencia mixta

Los espectros en disolución muestran en muchos casos que las transiciones de intervalencia varían con el disolvente, como consecuencia de las diferencias en la energía de solvatación. Este hecho es indicativo de compuestos de la Clase II ya que en la Clase III los centros metálicos son equivalentes.

Entre los ejemplos más estudiados de los sistemas de valencia mixta están los compuestos de Ru(II)-Ru(III) o Pt(II)-Pt(IV) con distintos puentes. En la figura se observa el espectro de un sistema Ru(II)-Ru(III) en comparación con los espectros de las unidades monómeras constituyentes.

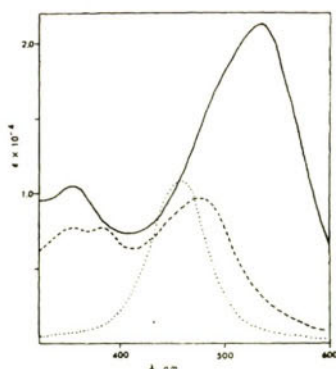


Figura 11. Espectros electrónicos en acetonitrilo de los compuestos  $[(NH)_2Ru(py_2z)RuCl(bpy)]^{2+}$  (línea continua),  $[(NH)_2Ru(py_2z)]^{2+}$  (línea de trazos) y  $[(py_2z)RuCl(bpy)]^{2+}$  (línea de puntos)

Estos compuestos presentan una mezcla de los espectros de los constituyentes, además de la transición de intervalencia.

En los “azules de Prusia”, del que es representativo el  $K[Fe^{III}Fe^{II}(CN)_6]$ , la intensa coloración azul se debe a transiciones de intervalencia entre los átomos de Fe. Desde el punto de vista estructural el Fe(III) está rodeado por los grupos CN coordinados en un entorno  $FeN_6$  mientras que el Fe(II) que está en un entorno  $FeC_6$ . Las transiciones de intervalencia se presentan alrededor de los  $7500\text{ cm}^{-1}$  y las bandas que presentan estos sólidos centradas alrededor de  $15.000$  y  $25.000\text{ cm}^{-1}$ , se asignan a transiciones desde los orbitales  $t_{2g}$  de los fragmentos  $Fe^{II}(CN)_6$  a los orbitales  $t_{2g}$  y  $e_g$  del fragmento de alto espín  $Fe^{III}(NC)_6$ .

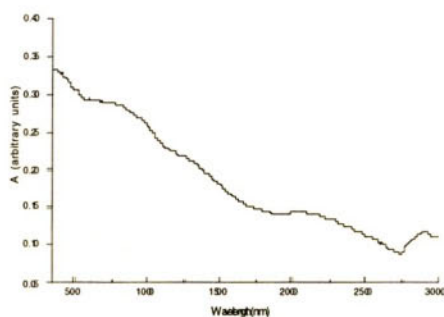


Figura 12. Espectro de reflectancia difusa del compuesto  $K[Fe^{III}Fe^{II}(CN)_6]$

## 5. Sistemas con transiciones de espín

Los iones de configuraciones  $d^4-d^7$  en entornos hexacoordinados tienen la posibilidad de presentar dos estados de espín.

Los iones  $d^4$  tienen un estado fundamental  $^3D$  en alto espín y  $^1H$  en bajo espín.

En un entorno hexacoordinado el estado fundamental en alto espín es  $^3E_g$  y en el es operativo el efecto Jahn-Teller. Por ello, la única transición permitida  $^3T_{2g} \leftarrow ^3E_g$  aparece desdoblada al menos en dos transiciones. Las especies de bajo espín presentan un estado fundamental  $^1T_{1g}$  que no se ve afectado por el efecto Jahn-Teller. Según el diagrama de Tanabe-Sugano la transición de menor energía  $^3E_g \leftarrow ^1T_{1g}$  tendrá lugar a energías relativamente altas.





Para la configuración  $d^5$ , el estado fundamental es singlete en complejos de alto espín y no experimentará desdoblamientos para ninguna simetría.

La ausencia de cualquier otro término de la misma multiplicidad de espín seis conduce a que todas las transiciones son prohibidas de espín y prohibidas de Laporte, por lo que generalmente son muy débiles. Estas bandas son muy agudas, especialmente a bajas temperaturas, por lo que pueden obtenerse valores especialmente precisos de las transiciones electrónicas asociadas.

En especies sin centro de simetría las bandas son más intensas y este es un modo de distinguir las estereoquímicas en la configuración  $d^5$ .

Respecto de la posibilidad del Fe(III) de presentar transiciones de espín, la principal dificultad reside en que para sistemas  $\text{Fe-N}_6$  el campo de los ligandos es demasiado alto como para estabilizar la configuración electrónica de alto espín. Esta situación podría modificarse mediante la introducción de átomos dadores de menor campo de los ligandos, como en los entornos de coordinación  $\text{N}_4\text{O}_2$ .

Un ejemplo clásico de transición de espín es el de los ditiocarbamatos de Fe, en los que el entono es  $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{S-S})_3$ , por ser el primer sistema en el que se observó este comportamiento.

En la configuración  $d^6$ , las transiciones de espín presentan el mayor interés.

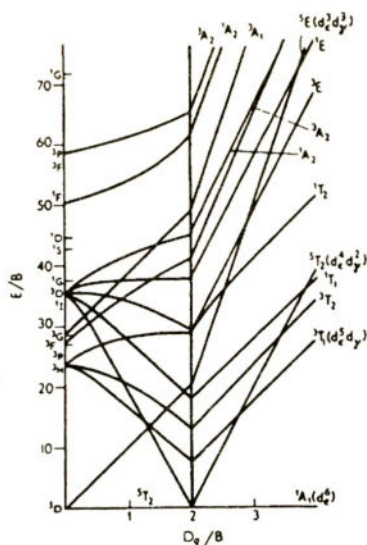


Figura 15. Diagrama de Tanabe-Sugano para la configuración  $d^6$

Para el ion libre el estado fundamental es  $^5D$  y en el campo octaédrico el estado fundamental es  $^5T_{2g}$ . Es de esperar una única transición electrónica permitida al estado  $^5E_g$ . Para la situación de bajo espín, el estado fundamental es  $^1A_{1g}$  y hay dos transiciones permitidas de relativamente baja energía a  $^1T_{1g}$  y a  $^1T_{2g}$ .

Según el diagrama de Tanabe-Sugano el Fe(II) presenta la configuración de alto espín  $t_{2g}^4 e_g^2$  cuando los ligandos son de campo relativamente débil como en  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  y en  $[\text{Fe}(\text{en})_3]^{2+}$ , mientras que presenta configuración de bajo espín con ligandos de campo fuerte como  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  y  $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ . Para la configuración de alto espín se observa una transición electrónica alrededor de  $11,000 \text{ cm}^{-1}$ . Los compuestos de bajo espín tienen frecuentemente colores muy intensos, debidos a las transferencias de carga, que impiden que se observen en algunos casos las transiciones d-d permitidas a los niveles  $^1T_g$  y  $^1T_{2g}$ .

Se han realizado muchos estudios en sistemas  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{N}$  que permiten establecer rangos en los que son previsibles los dos estados de espín:

$$10D_{q^{\text{AE}}} < 11,000 \text{ cm}^{-1} \quad \text{alto espín}$$

$$10D_{q^{\text{AE}}} \cong 11,500 - 12,500 \quad \text{transiciones de espín}$$

$$10D_{q^{\text{BE}}} \cong 19,000 - 21,000$$

$$10D_{q^{\text{BE}}} > 21,500 \quad \text{bajo espín}$$

y la diferencia en las distancias de enlace Fe-N para los dos estados de espín es alrededor de  $0.2 \text{ \AA}$ .

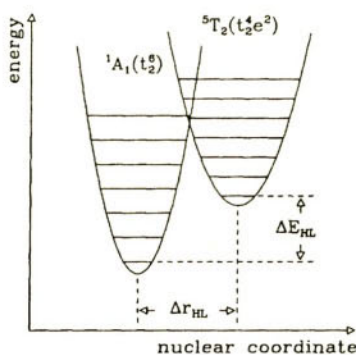


Figura 16. Representación de la energía potencial para alto y bajo espín en configuración  $d^6$  frente a la distancia metal-ligando

La representación del potencial con la distancia Fe-L para los dos estados de espín, es consecuencia de la diferencia relativamente grande de los radios de Fe(II) para las dos configuraciones. La separación DEHL depende principalmente de la naturaleza del campo de los ligandos alrededor del átomo metálico. Cuando la separación es pequeña, del orden de magnitud de  $k_B T$ , es posible la conversión de un estado a otro mediante una perturbación externa. El cambio se llama *transición de espín*.

Este cambio se puede inducir mediante un cambio de temperatura, o de presión. Cuando tiene lugar una transición de espín inducida térmicamente, se observa una variación de las propiedades del sistema que oscilan entre las asociadas al estado singlete y las asociadas con el estado triplete.

A partir de estos cambios es posible conocer el porcentaje de moléculas que se encuentran en los dos estados de espín,  $\gamma_{\text{AE}}$  o  $\gamma_{\text{BE}}$  a una temperatura concreta. Y a partir de la variación del área  $A(T)$  de la banda  ${}^1\text{A}_{1g} \rightarrow {}^1\text{T}_{1g}$  con la temperatura se puede calcular este porcentaje:

$$\gamma_{\text{AE}}(T) = 1 - \gamma_{\text{BE}}(T) = 1 - A(T)/A_{\text{max}}(T)$$

Se han desarrollado muchos estudios sobre transiciones de espín en compuestos de Fe(II) cuya interpretación no es completa.

Se han intentado obtener compuestos con transiciones de espín para sistemas distintos de  $3d6$ . Se han observado en el Co(II) ( $3d^7$ ) y Fe(III) ( $3d^5$ ) y se pueden establecer relaciones entre las interacciones de los ligandos con el Fe(II) y con estos iones. Así el sistema  $[\text{Co(II)}\text{N}_6]$  que es generalmente de alto espín, como lo es el  $[\text{Co(bpy)}_3]^{2+}$ , pero si están implicados ligandos de campo más fuerte tienen lugar procesos de transiciones de espín.

Con ligandos terimina, como la 2,2',6',2'-terpyridina (trpy) es más fácil alcanzar estados de transición de espín por la distorsión del entorno octaédrico, que favorece el estado de bajo espín en el Co(II). Para el Fe(III),  $3d^5$ , esta situación es inversa y el campo de los ligandos en los sistemas  $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{N}_6]$  es demasiado alto como para permitir la configuración de alto espín. Por ello para el Fe(III) suelen ser adecuados entornos  $\text{N}_2\text{O}_2$ .

## 6. Sistemas con fragmentos de metales de transición y moléculas dadoras oceptoras

Después de haber considerado algunos aspectos importantes para nuestro propósito en los compuestos de coordinación, consideramos las transiciones electrónicas en moléculas que pueden presentar capacidad dadora (D) o aceptora (A).

En moléculas poliatómicas, dependiendo de su configuración electrónica en el estado fundamental, pueden darse las transiciones  $n \rightarrow \pi^*$ ;  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ ;  $n \rightarrow \sigma^*$ ;  $\pi \rightarrow \pi^*$ . Estas últimas son las de mayor interés para las moléculas de tipo D o A.

El espectro de absorción de mezclas de dos componentes, una de las cuales puede actuar como un dador (D) y la otra como un aceptor (A), presenta características que no se observan en los espectros de los componentes de partida.

Estas bandas proceden de la absorción de radiación por un complejo molecular formado entre los dos componentes





Un complejo molecular de transferencia de carga formado por la interacción entre D y A se puede considerar como un híbrido de resonancia de dos estructuras: una en la que ambas unidades interaccionan únicamente por fuerzas de Van der Waals y una estructura iónica en que las dos especies interaccionan por enlace covalente. La estructura (D,A) es la que más contribuye al estado fundamental, descrito por:

$$\Psi_g = a\Psi_{(D,A)} + b\Psi_{(D^+ \cdot A^-)}, \quad a \gg b$$

El estado excitado es predominantemente iónico, con sólo una pequeña contribución de (D,A). La función de onda del estado excitado es:

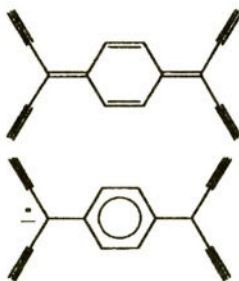
$$\Psi_e = a^*\Psi_{(D^+ \cdot A^-)} + b^*\Psi_{(D,A)}, \quad a^* \gg b^*$$

Las bandas de transferencia de carga generalmente son anchas y el máximo de absorción corresponde a la energía necesaria para excitar un electrón desde el dador al aceptor. La energía necesaria para el proceso depende del potencial de ionización del dador y de la afinidad electrónica del aceptor:

$$h\nu_{TC} = I - A + \Delta$$

Entre los dadores y aceptores presentan características especiales, por su capacidad para dar lugar a apilamientos, aquellos cuyos orbitales disponibles para ceder o para aceptar densidad electrónica son orbitales  $\pi$ .

Tomando como ejemplo el aceptor 7,7,8,8-tetracianoquinodimetano (TCNQ), en la formación de especies que contienen el ión radical TCNQ $^{\cdot-}$  se manifiesta en la aparición de bandas de transferencia de carga que responden a distintos tipos, según su estado electrónico



De modo general en los sistemas que contienen el anión radical tienen lugar cuatro excitaciones fundamentales: bandas TC $_1$  que implican dos TCNQ $^{\cdot-}$  próximos; bandas TC $_2$  que implican unidades TCNQ $^{\cdot}$  y TCNQ $^{\cdot-}$ ; EL $_1$  y EL $_2$  que indican excitaciones intramoleculares del TCNQ.

En los compuestos que contienen  $\text{TCNQ}^-$ , no existirán absorciones correspondientes a la transición  $\text{TC}_1$ . Sin embargo en especies que contienen  $(\text{TCNQ})^\delta$ ,  $0 < \delta < 1$ , es probable que el espectro presente ambos tipos de bandas.

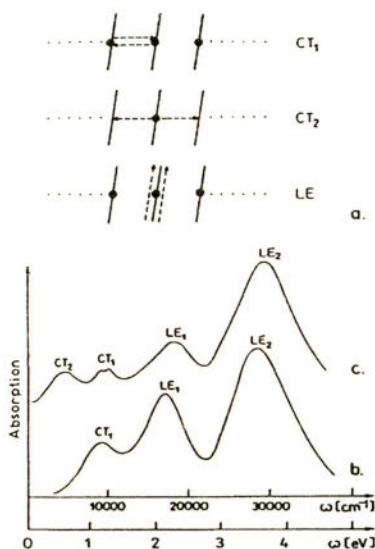


Figura 17. Excitaciones electrónicas observadas en un sistema anión-radical

Las regiones del espectro en las que es probable encontrar dichas bandas, que han sido nombradas también como A, B, C y D son  $\nu_{\text{TC}_2} = 4000\text{-}5000\text{ cm}^{-1}$  y  $\nu_{\text{TC}_1} = 9500\text{-}12000\text{ cm}^{-1}$ , que corresponden al IR próximo;  $\nu_{\text{LE}_1} = 14000\text{-}18000\text{ cm}^{-1}$  y  $\nu_{\text{LE}_2} = 26000\text{-}31000\text{ cm}^{-1}$ , que corresponden al UV. Las frecuencias e intensidades de las bandas de absorción de TC están relacionadas con la estructura electrónica del compuesto. Su interpretación depende de si se considera más importante la interacción electrón-fonón o la electrón-electrón. El modelo de Peierls indica una distorsión de la red o de la cadena dando lugar a una localización de la carga. El modelo de Hubbard, en su límite de anchura cero de la banda, considera los electrones como localizados en posiciones específicas de la red.

En sistemas que contienen moléculas dadoras, como el TTF, en apilamientos de valencia mixta, las absorciones características presentan, de modo análogo al planteamiento realizado con el aceptor  $\text{TCNQ}$ , cuatro tipos de bandas: A,  $\sim 5000\text{ cm}^{-1}$ ; B,  $\sim 14000\text{ cm}^{-1}$ ; C,  $\sim 19000\text{ cm}^{-1}$ ; D,  $\sim 25000\text{ cm}^{-1}$ .

En el estudio comparativo de distintas situaciones electrónicas en sistemas que contienen  $\text{TCNQ}^\delta$  y distintas especies cargadas positivamente se observan cambios de energía y de intensidad de las bandas que contribuyen a la identificación de dichos sistemas.

En sistemas que contienen fragmentos de metales de transición y  $\text{TCNQ}^{\pm}$ , el espectro electrónico viene dominado por las bandas intensas de la parte orgánica, sin que puedan observarse en la mayor parte de los casos las transiciones correspondientes al fragmento metálico.

Aunque generalmente los estudios de más interés son los realizados sobre las muestras sólidas, también los estudios en disolución aportan algunos datos.

Los estudios en disolución permiten en primer lugar, identificar la existencia de un proceso de transferencia de carga. El TCNQ en  $\text{CH}_3\text{CN}$  presenta un máximo a 380nm mientras que las disoluciones del ion radical  $\text{TCNQ}^{\cdot-}$  presenta máximos a 420nm ( $\epsilon = 24300$ ) y 840nm ( $\epsilon = 48300$ ) respectivamente. Por ello la relación  $\epsilon_{420}/\epsilon_{840}$  es indicativa de la existencia de especies  $\text{TCNQ}^{\cdot-}$ , en cuyo caso el cociente es  $\approx 0.5$ , o de unidades TCNQ y  $\text{TCNQ}^{\cdot-}$ , para los que los cocientes tienen valores mayores.

Los estudios del efecto de la concentración sobre el espectro electrónico de disoluciones de LiTCNQ han puesto de manifiesto la tendencia de este ión radical a la dimerización. En disoluciones diluidas,  $0.3 \cdot 10^{-4}\text{M}$ , tanto en agua como en DMSO, se observan las bandas ya indicadas. Sin embargo, medidas en disoluciones de concentración variable, permiten identificar una absorción ancha alrededor de 1080nm cuya intensidad depende del cuadrado de la concentración, asignada a la TC1 en el dímero. Se observan también en la dimerización bandas  $\approx 670\text{nm}$  y  $370\text{nm}$  que corresponden a bandas de excitación local.

El espectro de LiTCNQ sólido por transmitancia muestra las absorciones características de los dímeros  $(\text{TCNQ})_2^{\pm}$ , espectro que permite identificar otras especies que contengan dicha unidad.

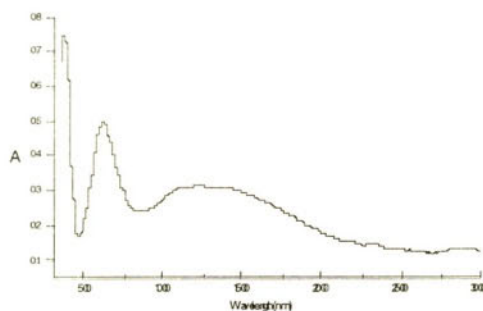


Figura 18. Espectro electrónico de LiTCNQ en estado sólido

Unidades dimeras aisladas se encuentran también en muchos sólidos de composición  $[\text{ML}_n]^{2+}(\text{TCNQ})_2^{\pm}$ . Los sólidos de composición  $[\text{ML}_n]^{2+}(\text{TCNQ})_3$  responden a modelos estructurales y electrónicos diferentes. Para la misma composición  $(\text{TCNQ})_3^{\pm}$  pueden darse diferentes estados electrónicos basados en la existencia de trímeros. Estos trímeros pueden describirse con un modelo electrónico localizado





o deslocalizado.



El conocimiento de la estructura cristalina de dichas especies permite establecer correlaciones entre la estructura y los espectros electrónicos.

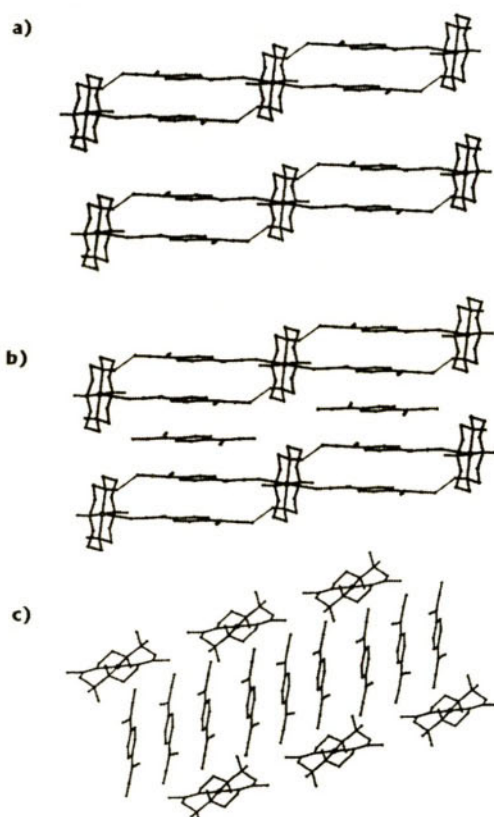


Figura 19. Esquema de la estructura cristalina de a)  $[\text{Ni}(\text{cyclam})(\text{TCNQ})_4]$ ; b)  $[\text{Cu}(\text{cyclam})(\text{TCNQ})_4]$ , y c)  $[\text{Cu}(\text{Me}_4\text{transdien}[14]\text{anN}_4)(\text{TCNQ})_4]$ .

Los espectros electrónicos, especialmente en la región del IR próximo permiten distinguir los estados electrónicos en las especies anteriores.

En los casos límite que aquí se han presentado, las bandas de absorción de las especies sólidas aportan datos muy decisivos. Puesto que en sistemas de valencia mixta, las composiciones y

estados electrónicos de las unidades TCNQ son muy variados, también los espectros electrónicos presentan una gran complejidad de la que no pueden deducirse datos concluyentes.

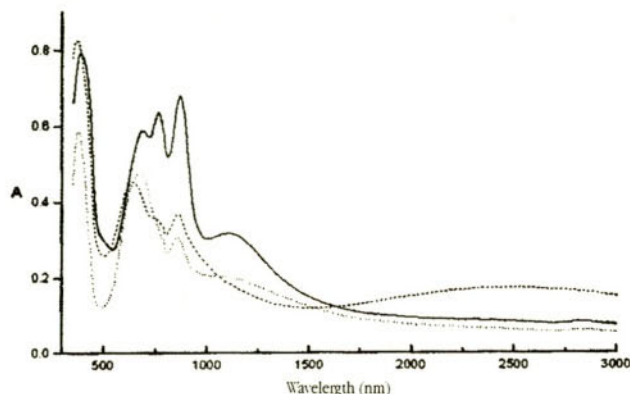


Figura 20. Espectros electrónicos de los compuestos  $[Ni(cyclam)(TCNQ)]$  (línea continua),  $[Cu(Me-transdien[14]anN)](TCNQ)$  (línea de trazos) y  $[Cu(cyclam)(TCNQ)]$  (línea de puntos)

Son especialmente interesantes y complejos los sistemas deslocalizados que pueden implicar, a su vez, estados de valencia mixta en el metal, debido a la posibilidad de transferencia electrónica:



## 7. Conclusión

Con la disponibilidad de nuevos espectrofotómetros que permiten trabajar con especies sólidas en el rango UV-VIS-IR próximo, tanto por reflectancia difusa como por transmitancia, es posible obtener información de interés para la preparación y caracterización de materiales moleculares que contienen fragmentos de metales de transición.

La elección del modo de preparación de la muestra es un aspecto de importancia para obtener los mejores resultados.

Estos resultados serán siempre complementarios de los que aportan otras técnicas espectroscópicas, así como las medidas de susceptibilidad magnética.

Para el caso particular de materiales híbridos que contienen fragmentos de metales de transición y moléculas orgánicasceptoras, para poder establecer correlaciones fiables hace falta disponer de nuevas series de compuestos con una caracterización estructural completa.

## Agradecimientos

Agradecemos la financiación de este trabajo a la D.G.E.S. proyecto número PB97/0236.

## 8. Bibliografía

- A. B. P. Lever "Inorganic Electronic Spectroscopy" 2.<sup>a</sup> ed. Elsevier, 1997.
- A. Graja "Spectroscopy of Materials for Molecular Electronics" Scientific Publishers, Poznan 1997.
- K. Prassides (Ed) "Mixed Valency Systems: Applications in Chemistry, Physics and Biology" Kluwer Acad. 1991.
- R. M. Metzger "Lower Dimensional Systems and Molecular Electronics" Plenum Press 1991.
- E. Coronado, P. Delhaes, D. Gatteschi, J. S. Miller "Molecular Magnetism: From Molecular Assemblies to the Devices" NATO ASI Series. Series E. Vol. 321, Kluwer 1996.
- R. S. Drago "Physical Methods for Chemists" 2.<sup>a</sup> ed. Saunders, 1992.
- D. Jérôme, L. G. Caron "Low-Dimensional Conductors and Superconductors" NATO ASI Series. Series B. Vol. 155, Plenum Publishing Co. 1986.
- E. A. V. Ebsworth, D. W. H. Rankin, S. Craddock, "Structural Methods in Inorganic Chemistry", 2.<sup>a</sup> ed., Blackwell, 1991.



# TRANSFERENCIA ELECTRÓNICA Y CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA. UN BREVIARIO DE MODELOS

**Josep M.<sup>a</sup> Ribó**

*Departament de Química Orgànica.  
Universitat de Barcelona*

## Resumen

Se presentan de modo abreviado, los temarios y modelos físicoquímicos que necesitaría un químico (orgánico?) para entender la transferencia electrónica a entredador y aceptor [1], en sistemas supramoleculares [1] y en los mecanismos de transporte de carga en materiales.

## 1. Introducción

La transferencia electrónica (TE) entre entidades moleculares es un proceso que históricamente la Química detectó por sus consecuencias, o sea por la existencia de lo que llamamos procesos de oxidoreducción. El estudio del mecanismo de la TE precisa de la descripción física del comportamiento del electrón, lo cual corresponde al campo de la Física, y el estudio de sus consecuencias cae dentro del campo de la Electrónica. El fenómeno de la TE se presenta también en el transporte de carga en materiales, que es un campo claramente físico. No obstante el diseño y desarrollo de nuevos materiales es un trabajo químico. Un freno en el trabajo en estos campos de investigación, es que en nuestras Universidades y Centros de Investigación ni los físicos usan, o entienden bien, los modelos utilizados en Electrónica, ni los electrónicos entienden bien, o usan, los modelos utilizados en Electrónica.

La electroelectrónica ha hecho un gran esfuerzo en la adaptación de los modelos de la física de sólidos para la explicación de los procesos de TE en los electrodos [2]. Por ello es la disciplina que relaciona mejor los modelos físicos con los electrónicos y los procesos de TE con el transporte

de carga en fases condensadas. Por desgracia los estudios de electroelectrónica moderna en nuestras Universidades quedan generalmente reducidos a estudios de especialización.

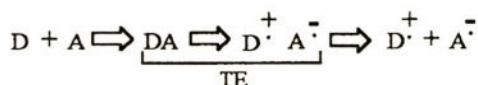
## 2. Transferencia monoelectrónica

Es obvio que en la TE los electrones se "mueven" de uno en uno. Generalmente, en especial en Electrónica Orgánica, los productos finales corresponden a productos en donde se han transferido pares de electrones. A veces el estudio cinético pone en evidencia las etapas monoelectrónicas, pero cuando la entrada de un segundo electrón es más fácil que la del primero el estudio cinético no permite distinguir experimentalmente entre la entrada sucesiva o simultánea de los dos electrones [3].

## 3. Transferencia electrónica entre dos entidades moleculares en contacto

En solución (fase homogénea) la TE se clasifica en mecanismos de esfera interna y de esfera externa. Esto según la interacción dador (D) y aceptor (A) presente esferas de solvatación diferenciadas o comunes. Dos especies que interaccionan fuertemente o sea que presentan perturbaciones muy intensas entre sus niveles electrónicos, presentan una esfera de solvatación común, y tienen energías de activación de TE más bajas que los mecanismos de transferencia por esfera externa. H. Taube fue quien primero puso en evidencia los mecanismos de esfera interna, los cuales generalmente son detectados por la interdependencia de la velocidad de transferencia y las constantes de asociación de las especies implicadas (para series homólogas, relaciones lineales de energía libre) [4].

En los dos mecanismos es necesaria la interacción entre dador (D) y aceptor (A), sea a través de un complejo o de una colisión y por lo tanto no debería existir un modelo común a los dos procesos de transferencia.



El proceso correspondiente a la TE es el paso central, en donde el "producto inicial" DA puede corresponder a una configuración electrónica de estado fundamental o de estado excitado. Según un modelo químico el electrón en DA debe abandonar un orbital de la entidad dadora y ocupar otro orbital en la entidad aceptadora. Por estar el electrón atrapado en la función de onda que describe el orbital del dador y existir una barrera de potencial en el camino hacia los orbitales desocupados del aceptor, la energía de activación térmica para realizar este proceso debería ser la del potencial de ionización del dador, una energía mucho más grande que la detectada experimentalmente. La Física describe bien situaciones similares, por ejemplo cuando la emisión de electrones de un metal por efecto térmico se compara con la de campo eléctrico. Las descripciones me-



cánico cuánticas de un *electrón en un pozo de potencial* o el efecto de una barrera de potencial en el camino de un electrón, describen al *efecto túnel* como el fenómeno físico que permite el paso de un *electrón a través de una barrera de energía (método BKW)*. El efecto túnel nos dice que la transferencia de un electrón a través de una barrera es posible si el proceso es *diabático* (misma función de onda a ambos lados de la barrera; *túnel elástico*; *túnel cuántico*).

No obstante, el primer modelo que justificó bien la TE de esfera externa (R.A. Marcus) [6] fue adiabático. En él se sigue el modelo de una coordenada de reacción en donde en el complejo activado [en la intersección de las *superficies de energía potencial (hipersuperficies de energía)*] el electrón se transfiere como consecuencia de dejar de cumplirse la aproximación de Born-Oppenheimer (BO) (*agujero de Born-Oppenheimer*). El modelo de Marcus es en realidad el mismo que se usa en los tratamientos tipo *Bell-Evans-Polanyi*, [7] (BEP) pero teniendo en cuenta que entre producto inicial i producto final no existe cambio de geometría por ser el *proceso vertical* en el sentido de *Franck-Condon* (FC).

En el complejo activado del estado de transición del modelo de Marcus, y de las reacciones de BEP, D y A cambian su configuración electrónica, cediendo o adquiriendo un electrón, por estar en un agujero de BO. Este es un proceso físico que se produce después de una excitación previa, pero que en sí mismo es una transferencia diabática; el electrón presenta efecto túnel, entre funciones de Schrödinger distintas, de ocupada a desocupada (*túnel inelástico*). En resumen, en Marcus el tratamiento de la TE es adiabático, pero al electrón se le supone que puede transferirse diabáticamente.

Los procesos mecánico cuánticos de transferencia diabática se expresan por la "*Fermi golden rule*". Por ejemplo, los físicos explicaban la transferencia no radiativa en cristales iónicos por diagramas configuracionales en donde superficies armónicas están sujetas a acoplamientos adiabáticos. Los gráficos de Marcus presentan semejanzas evidentes con estos diagramas configuracionales.

El estado inicial y el final del electrón en la TE presenta soluciones distintas a la ecuación de Schrödinger, por ello el túnel (inelástico) solo se puede producir si al menos uno de los estados es un estado vibracional no fundamental (*acoplamiento fonón-electrón*). Por lo tanto el tratamiento de Marcus tiene también una expresión mecánico cuántica, (transición diabática de túnel inelástico) a partir de la regla de oro de Fermi, la cual implica la densidad de probabilidad del electrón en la intersección de las superficies de potencial (*acoplamiento electrónico*) y la densidad de estados en el sentido de FC. Hasta el momento solo se dispone de expresiones sencillas, que aproximan la TE por esfera externa, pero conceptualmente el modelo, explica también los mecanismos de esfera interna. Para un químico la TE por mecanismo de esfera interna presenta similitudes con las reacciones que no son de BEP (por ejemplo las pericíclicas), o sea aquellas reacciones en las cuales en el complejo activo existen interacciones electrónicas no presentes en los productos iniciales y finales. Aquí el descriptor del acoplamiento electrónico, que en una función de onda monodimensional solo es una función exponencial de la distancia, debería incluir los términos de simetría orbital de D y de A en el complejo DA.



#### 4. Transferencia electrónica a larga distancia

En biomoléculas, y en sistemas biológicos supramoleculares, se puede detectar como la TE entre D y A se produce a larga distancia (hasta 40 Å), o sea a distancias donde la densidad de probabilidad que nos da el acoplamiento electrónico es prácticamente nula. En todos estos sistemas D y A están en contacto indirecto a través de cadenas carbonadas o sistemas de grupos funcionales orgánicos, lo cual excita la imaginación del químico sobre la existencia de hilos eléctricos o apilamientos de sistemas  $\pi$  conectando D y A. Propuestas recientes permiten entender el porque de esta TE [8]. Se basan en el mecanismo de "*super-exchange*" para el cual existen pocos modelos mecánico cuánticos para su cálculo. Conceptualmente el modelo es sencillo; la cesión de un electrón desde D al sistema transportador es simultánea a la cesión de un electrón del sistema transportador a A y al transporte del *agujero* (*hole*) originado en esta última cesión en dirección contraria desde A a D. La descripción es la de un estado excitado y presenta semejanzas con los mecanismos de transferencia de energía por *excitones* (p. ej. *Förster*). En realidad, la transferencia en direcciones contrarias del electrón y de un agujero es la descripción básica de la conductividad eléctrica.

En la TE a larga distancia se hace evidente su importancia en relación a la química vectorial [9] que genera en sistemas biológicos y a su potencial importancia en el diseño de sistemas supramoleculares.

#### 5. Conductividad eléctrica

La conductividad eléctrica en un sólido es una propiedad macroscópica que expresa a la probabilidad de corriente y no solo a la probabilidad de densidad. La conductividad corresponde a la suma de los productos de carga del portador por número de portadores por *movilidad* del portador.

En el modelo mas sencillo de la conductividad eléctrica en un sólido [10], la movilidad del portador es consecuencia de su velocidad y de su recorrido medio (*mean free path*). Cuanto menor sea la *dispersión* (*scattering*) del portador mayor movilidad. Los defectos que pueden ser considerados como centros de dispersión son de mayor a menor escala; *fonones*, *impurezas* (*átomos*, *iones*), *átomos intersticiales*, *dislocaciones*, *empaquetado imperfecto*, *fronteras de grano*, *superficies*. La dispersión afecta la movilidad del portador por disminuir su tiempo de relajación, o por originar cambios de dirección. Los efectos de dispersión mas importantes, relajaciones mas rápidas, son los originados por fonones y por iones de impureza. La determinación de movilidades y de su dependencia con la temperatura da información sobre el mecanismo de transporte y las causas de dispersión mas importantes.

Para explicar la conductividad eléctrica debe recurrirse al *modelo de bandas* [10,11], que en un sólido substituye al de orbitales moleculares. Con él se puede describir el transporte de carga en *metales*, *aislantes* y *semiconductores*. La denominada *banda de valencia* se corresponde con

los orbitales moleculares ocupados, la *banda conductora* con los orbitales moleculares desocupados y el denominado *nivel de Fermi* ( $E_f$ ) con el HOMO. No obstante, la estadística mecánico cuántica indica que  $E_f$  corresponde a un HOMO a  $T = 0$  K. A  $T > 0$  K, al existir niveles desocupados inmediatos;  $E_f$  es una banda semiocupada. La conductividad eléctrica en un sólido implica que los electrones puedan moverse y que se puedan inyectar electrones del cátodo al material y del material al ánodo. Para todo ello debe existir una banda parcialmente ocupada (*Principio de Pauli*), y  $E_f$  cumple esta condición, pero además los niveles parcialmente ocupados inmediatos a  $E_f$  no deben estar localizados. La descripción de las zonas de energía en donde las bandas son localizadas, o no, describen los denominados *mobility gap*, *mobility edge* y *transición metal-aislante*.

En metales, en donde no existe diferencia de energía significativa entre la banda de valencia y la conductora y las dos son deslocalizadas, a  $T > 0$  K la ocupación parcial de bandas de energía  $> E_f$  permite con facilidad que por la acción de un campo eléctrico exista el movimiento simultáneo de agujeros y electrones en direcciones opuestas, lo cual presenta analogías evidentes con el transporte iónico en solución. En un metal la disminución de la temperatura, como consecuencia del aumento del tiempo de vida del portador (disminución de la dispersión por fotones), significa una disminución de la resistencia.

En un semiconductor intrínseco existe una diferencia de energía entre la banda de valencia y la banda conductora y la presencia de electrones en los niveles deslocalizados de la banda conductora se consigue por activación térmica o fotónica. En los *semiconductores extrínsecos o impuros* existen bandas ocupadas (*tipo n*) o desocupadas (*tipo p*) entre las bandas de valencia y la conductora, lo cual al compararlos con los materiales puros de partida significa una disminución de la energía necesaria para pasar un electrón de una banda ocupada a una de desocupada (aumento de la conductividad eléctrica). En un semiconductor la disminución de la temperatura se traduce en un aumento de la resistencia, al ser la disminución del número de electrones en la banda conductora un fenómeno más importante que la disminución de la dispersión por fonones. La dependencia de la conductividad con la temperatura en un semiconductor muestra dependencias distintas según sea la región de temperaturas. Esto como consecuencia de cuáles sean, el mecanismo o mecanismos dominantes de dispersión, la energía de activación necesaria para pasar electrones a la banda conductora, el efecto de la temperatura sobre la densidad de estados no localizados (caso de los semiconductores extrínsecos inorgánicos), y la intensidad del campo eléctrico aplicado.

Otros modelos necesarios para la comprensión de la conductividad eléctrica son los que describen las *interficies metal-semiconductor* y *semiconductor n-semiconductor p*. Estos modelos son necesarios para la interpretación de las medidas experimentales de conductividad, tienen interpretaciones mecánico cuánticas similares a los de los procesos de TE entre moléculas, y presentan semejanzas con lo que ocurre en los electrodos en procesos electroquímicos. Por ejemplo, en un semiconductor, la aplicación de un sobrevoltage entre uno de los dos electrodos (circuito de corriente) y un tercer electrodo, por el cual el paso de corriente sea inapreciable (al igual que en una célula electroquímica de tres electrodos), permite "llevar" al potencial de trabajo del elec-



trodo del circuito de corriente, a una banda no ocupada, o semioocupada del material, lo cual significa que el material presentará variaciones no lineales de corriente.

## 6. Transporte de carga en materiales desordenados

El desorden en la periodicidad de la red del sólido, determina la presencia de niveles o bandas localizadas. En un monocristal la densidad de estados es una propiedad de todo el material, pero en un material con defectos o desordenado la densidad de estados es una característica local. En un semiconductor intrínseco inorgánico la disminución de la temperatura significa un aumento de la resistividad como consecuencia de la disminución del número de estados Fermi. Esto está en contraste con lo que experimenta un conductor orgánico de tipo polimérico, el cual en cambio según sea el sobrevoltaje aplicado puede sufrir reacciones redox.

En materiales orgánicos el desorden es norma y no excepción. En este sentido presentan semejanzas con los semiconductores inorgánicos amorfos y con el transporte de electrones en composites. La movilidad o conductividad observada experimentalmente mostrará el mecanismo de transporte de carga correspondiente al paso limitante de la transferencia de los portadores.

### 6.1. *Transporte a botes de longitud variable (Mott's Variable Range Hooping; VRH)*

En este mecanismo el paso de un estado localizado a otro es por túnel inelástico, de un nivel Fermi a un nivel desocupado de la misma energía, pero el nivel desocupado no está predeterminado.

A temperaturas elevadas existen fonones de energía suficiente para elevar la energía del portador y permitir la transferencia hacia niveles desocupados vecinos (dependencia exponencial en  $T^{-1}$ ). A temperaturas suficientemente bajas, o niveles bajos de dopaje, actúa el mecanismo de VRJ; no existen fonones de energía suficiente con lo cual el electrón debe pasar a un nivel desocupado de energía inferior, el cual no necesariamente es vecino y no siempre es el mismo. La probabilidad de este tunel inelástico depende de las dimensiones del sistema y en un sistema tridimensional se deduce que esta probabilidad y por tanto la conductividad es función exponencial de  $T^{-1/4}$  [12]. No obstante, el modelo implica resistencia infinita a  $T = > 0$  K y esto se observa raramente. Es muy probable que muchos de los transportes atribuidos a VRH sean debidos a otros mecanismos de transporte que proporcionan dependencias con la temperatura similares.

### 6.2. *Mecanismo de Sheng.*

Se trata de un mecanismo de modelo macroscópico aplicable a metales "sucios" o sea a materiales en donde existen gránulos metálicos [13]. El túnel se produce entre los puntos cercanos



entre gránulos, entre los cuales debe producirse la transferencia del electrón. La aplicación de un campo eléctrico, y el consecuente paso de corriente, como consecuencia de la existencia de un circuito equivalente de resistencias (metales) separados por condensadores (barrera entre gránulos) origina un voltaje fluctuante, función de la temperatura, que modifica la probabilidad del túnel. La expresión de este modelo depende de la granulometría de los gránulos, pero proporciona dependencias de la temperatura similares a las de VRH, pero a  $T = > 0$  la resistencia tiene un valor finito.

### 6.3. *Túnel asistido por fluctuaciones (Fluctuation Assisted Tunneling; FAT)*

Es un modelo que coincide con el de Sheng pero de expresión mecánico cuántica. En amplias zonas de temperatura no es posible diferenciarlo del de VRH, pero sí a bajas temperaturas y campos eléctricos suficientemente altos justifican la existencia de resistencia finita a  $T = > 0$  [14]. Los materiales orgánicos que presentan conductividad eléctrica apreciable son compuestos iónicos con lo cual las fluctuaciones térmicas significan fluctuaciones locales de campo eléctrico, siendo las barreras al transporte de tipo coulombico, estas fluctuaciones pueden modificar la forma de la barrera y la distancia del túnel.

## 7. Solitones, Polarones, Bipolarones

Existen modelos de mecanismos de transporte que tienen en cuenta que el electrón, o el agujero, modifica la red cristalina a su alrededor y por tanto cuando viajan lo hacen acompañados de la deformación que originan. Para un químico, en muchos casos (p. ej. polímeros orgánicos conductores) ofrecen la posibilidad de reflejar en estructuras moleculares la estructura del polímero, el grado de deslocalización, pero la contribución real de estas estructuras al mecanismo de conducción es discutible.

## Referencias

- [1] Electron transfer. From isolated molecules to biomolecules in Adv. Chem. Phys. (eds. Jortner, J.; Bixon, M.) vol, 106 y 107.
- [2] O'M., Brockis, A. K. N. Reddy, Modern Electrochemistry, vol 2, Plenum Press, New York 1970.
- [3] En procesos biológicos de TE los electrones se transportan de uno en uno y sólo enzimas terminales y procesos electrónicos adecuados permiten transformar el proceso de transporte individual en reacciones electrónicas redox correspondientes a la transferencia de pares de electrones.

- [4] J. K. Kochi, *Angew. Chem. Int. Ed.* 27 (1988) 1227
- [5] p. ej. A. P. French, E. F. Taylor en *Introducción a la Física Cuántica*. Reverter, Barcelona, 1982.
- [6] R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.* 24 (1956) 966, y *ibid* 26 (1957) 867.
- [7] M. J. S. Dewar, R. C. Dougherty, *The PMO theory of organic chemistry*. Plenum, New York, 1975 (traducción castellana por Ed. Reverter).
- [8] a) E. S. Medvedev, A. A. Stuchebrukhov, *J. Chem. Phys.* 107 (1997) 3821. b) M. Bixon, J. Jortner, *Electrons transfer - from isolated molecules to biomolecules*, in ref [1], vol. 106, pp 35-202.
- [9] P. Mitchell, *Biochem. Soc. Trans.* 4 (1976) 399.
- [10] Rosenberg, H. M. *The Solid State*, 3ª ed.. Oxford University Press, Oxford, 1988. b) Sutton, A. P. *Electronic Structure of Materials*, Oxford University Press, Oxford, 1993.
- [11] R. Hoffmann, *Solids and Surfaces. A Chemist's View of Bonding in Extended Structures*, VCH, Weinheim, 1988.
- [12] a) N. F. Mott, E. A. Davis, *Electronic Processes in Disordered Materials*. Clarendon Press, Oxford, 1961. b) A. Miller, E. Abrahams, *Phys. Rev.* 120 (1960) 745.
- [13] a) P. Sheng, E. K. Sichel, J. I. Gittleman, *Phys. Rev. Lett.* 40 (1978) 1197. a) P. Sheng, *Phys. Rev.* 21 (1980) 2180.
- [14] a) M. C. Anglada, N. Ferrer-Anglada, J. M. Ribó, B. Movaghar, *Synth. Met.* 78 (1996) 169. b) J. M. Ribó, M. C. Anglada, A. Chaibi, B. Movaghar, *Synth. Met.* 97 (1998) 229.

# DENDRÍMEROS: ESTRUCTURAS MOLECULARES ORDENADAS Y MODULABLES PARA MATERIALES

**Enrique Díez Barra**

*Facultad de Química.*

*Universidad de Castilla-La Mancha.*

*13071 Ciudad Real*

## **Resumen**

Los dendrímeros, por su estructura bien definida, modulable y susceptible de incorporar muy diversas funcionalidades, así como por sus características físicas, son excelentes candidatos para el desarrollo de materiales moleculares.

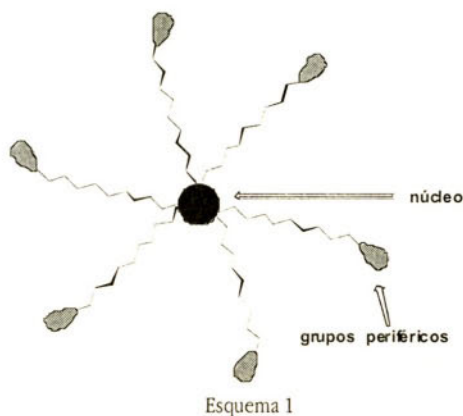
*Keywords:* dendrimers

Los dendrímeros son macromoléculas ramificadas que son construidas mediante etapas de síntesis controladas y que, por tanto, tienen un tamaño, un peso molecular y una geometría bien definidos [1]. Pueden identificarse en un dendrímero las siguientes zonas: el núcleo, las ramificaciones, que pueden ser construidas mediante distintas conectividades y soportar distintas funcionalidades, y los grupos de la periferia, que también pueden ser de muy variada naturaleza. Respecto a un polímero habitual, un dendrímero mantiene la semejanza de estar constituido por unidades estructurales de pequeño tamaño repetidas un número elevado de veces, pero en lugar de presentar la estructura más o menos lineal típica de los polímeros, presentan una estructura tridimensional. (Esquema 1)

En principio y aunque aún queda mucho por trabajar en dendrímeros, existen desarrollos y patentes en diversos campos de aplicación, entre los que deben señalarse: materiales conductores o semiconductores en sí mismos, o como respuesta a una excitación luminosa; mate-



riales con propiedades de óptica no lineal; cristales líquidos, materiales multicapa, sensores y catalizadores, entre otros.



Los dendrímeros presentan una serie de propiedades y características que hacen de ellos un conjunto de estructuras muy interesantes para su aplicación en el campo de los materiales. Así, y desde el punto de vista de las propiedades reológicas, es una característica general de los dendrímeros una drástica disminución de la viscosidad a partir de la cuarta-quinta generación, lo que mejora la procesabilidad. Por otra parte, los dendrímeros tienen siempre estructuras bien definidas y con variadas posibilidades para modular la magnitud de la propiedad asociada.

## 1. Síntesis

El primer artículo en el que considera la idea de una síntesis iterativa como posibilidad de acceso a moléculas de gran tamaño con posibilidad de establecer interacciones huésped-receptor, fue publicado por Vögtle en 1978 [2].

Existen dos metodologías para la síntesis de dendrímeros: divergente y convergente.

## 2. Síntesis Divergente

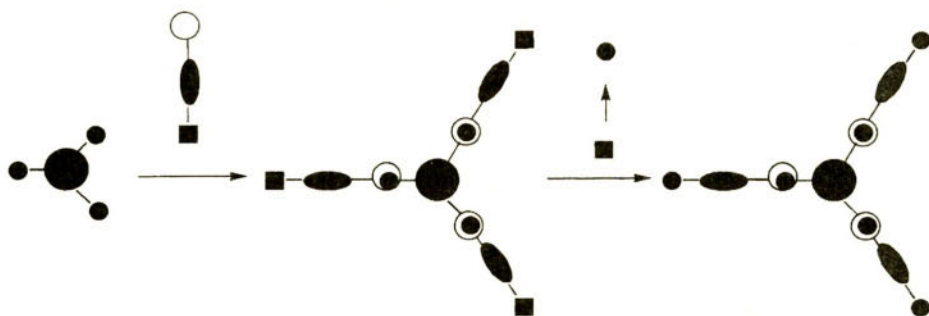
En esta aproximación el dendrímero crece desde el núcleo mediante secuencias repetidas de reacción. El núcleo debe poseer una funcionalización adecuada (■) para incorporar una segunda molécula, la cual puede poseer uno o más grupos funcionales (●) susceptibles de ser transformados en el grupo funcional inicial del núcleo, o es susceptible de ser funcionalizada con este grupo funcional (■); así se accede a la primera generación; la repetición de esta secuencia

permite el crecimiento del dendrímero (Esquema 2). Llegados al tamaño deseado puede provocarse un cambio en la funcionalización de la periferia.

Así se han preparado numerosos dendrímeros [3a], aunque no siempre carbonados; existen también dendrímeros basados en el crecimiento divergente de compuestos de silicio, de fósforo, de boro, de germanio o de bismuto [3b].

### 3. Síntesis Convergente

En este caso el dendrímero se forma mediante conexión al núcleo de un fragmento dendrímérico, denominado dendrón. Ahora el producto de partida es un compuesto bifuncional donde uno de los grupos (●) debe permitir el crecimiento dendrímérico, mientras que el otro grupo funcional (■) debe ser fácilmente transformable en un nuevo grupo (◆), denominado punto focal, capaz de reaccionar con el primero (Esquema 3).



Esquema 2 (síntesis divergente)

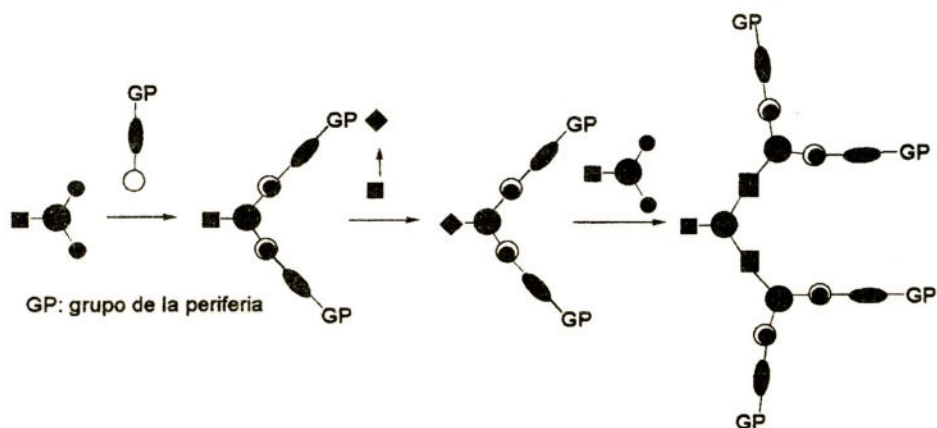
Esta vía presenta la posibilidad de elegir en la primera reacción el tipo de grupo funcional que queremos en la periferia; lo que representa, normalmente, una mayor versatilidad y una mayor eficiencia del procedimiento ya que el crecimiento del dendrímero sólo requiere reacción sobre un centro reactivo, mientras que en la síntesis divergente el número de centros reactivos crece en cada generación. La metodología convergente reduce la posibilidad de reacciones laterales o incompletas, garantizando un mejor control de la estructura del dendrímero [4].

La vía convergente permite además, eligiendo núcleos adecuadamente funcionalizados, preparar dendrímeros con dos o más tipos de grupos en la superficie.

El empleo de estas dos estrategias ha permitido la preparación de numerosas compuestos en los que las conectividades más utilizadas son: éter, éster, amida, fosfato, y uretano. La conectividad carbono-carbono ha sido desarrollada a través de reacciones de Heck, Suzuki y alquilación de enolatos.

Ambas estrategias sintéticas pueden clasificarse en función del número de ramas y centros reactivos incorporados en cada etapa de crecimiento [5].

Existe una tercera vía que conduce a dendrímeros multiramificados. Ahora la idea es disponer de un compuesto difuncional capaz de producir crecimiento. Esta vía es parecida a algunos procedimientos de polimerización y plantea el inconveniente de que puede producir, como ocurre en polimerización, crecimientos no todo lo ordenados que sería deseable.



Esquema 3 (síntesis convergente)

#### 4. Dendrímeros quirales

Existen tres posibilidades para incorporar quiralidad a un dendrímero: disponer de un núcleo quiral [6], incorporar quiralidad en las ramificaciones [7], disponer grupos quirales en la periferia [8]. Estas posibilidades no son alternativas y así, por ejemplo, se han preparado estructuras dendríméricas basadas en monosacáridos que soportan centros quirales en todo el conjunto de la molécula [9].

#### 5. Dendrímeros organometálicos

La incorporación de metales en estructuras dendríméricas puede producirse también de tres modos: el metal como núcleo [10], el metal como centro para la conexión de dendrones [11], y el metal incorporado en los grupos de la periferia [12].



## 6. Dendrimeros en estructuras más complejas

La elección de una adecuada funcionalización en el punto focal permite incorporar estructuras dendríméricas en polímeros standard [13]. Así mismo utilizando grupos de la periferia adecuados es posible obtener polímeros a partir de núcleos de polimerización dendríméricos [14], o a partir de dendrimeros con distintas funcionalidades en la periferia construir redes dendríméricas [15].

## 7. Ambitos de aplicación

Los dendrimeros constituyen nuevos modelos estructurales para estudios básicos y teóricos, así como para el desarrollo de nuevas aplicaciones en catálisis a nanoescala, mimetizadores de micelas, agentes para imagen por RMN, agentes para el transporte de fármacos, sensores químicos, materiales para el procesamiento de información, polímeros de altas prestaciones, así como nuevos "building blocks" para nanotecnologías [16].

Se describen a continuación algunos ejemplos de la utilización de estructuras dendríméricas en el desarrollo de diversos materiales moleculares.

La copolimerización de estireno con un dendrímero basado en polipropilenamina permite obtener *compuestos anfifílicos* en los que el incremento del tamaño del dendrímero se traduce en un incremento de la anfifilia [17]. En este mismo sentido, la incorporación de largas cadenas sobre los grupos amino de la periferia de un dendrímero proporciona un sistema molecular con alta capacidad de agregación para la formación de monocapas en una superficie de agua [18].

Se han diversos ejemplos de dendrimeros capaces de modular distintas funciones biológicas, como la transferencia de energía o la actividad redox, en función de su tamaño y/o la polaridad [19]. La obtención de especies altamente cargadas en disolución es fácil de alcanzar utilizando estructuras dendríméricas basadas en TTF [20].

Diversos cristales líquidos presentan subestructuras dendríticas en su diseño [21] y en algún caso combinando sus características con propiedades ferroeléctricas [22].

El denominado "efecto antena", transferencia electrónica tras excitación luminosa ha sido descrito en distintas clases de dendrimeros [23].

En cuanto a propiedades ópticas se han descrito distintos tipos de dendrimeros que presentan distintos tipos de propiedades. Por ejemplo dendrimeros funcionalizados con grupos azobenceno son de aplicación en holografía [24] y estructuras dendríméricas dipolares y no dipolares presentan propiedades de NLO [25].

Se ha descrito la preparación de materiales magnéticos dendríméricos aprovechando el hecho de que las estructuras dendríméricas incrementan la estabilidad de sistemas poliradicales [26].

La capacidad para la coordinación de distintas estructuras dendríméricas permite su uso con sensores para determinaciones cualitativa y cuantitativa de iones inorgánicos [27] y de gases [28].

La química del reconocimiento molecular y de procesos "self-assembly" pasa también por los dendrimeros [29].

## 8. Conclusión

La posibilidad de preparar estructuras macromoleculares con un alto grado de definición de la geometría, el tamaño y la naturaleza de los grupos funcionales presentes, estructuras que incorporan propiedades reológicas que facilitan y mejoran la procesabilidad, ha abierto una nueva estrategia para la preparación de materiales moleculares.

La síntesis de dendrímeros está bien establecida, el desarrollo de propiedades y la posibilidad de combinar distintas propiedades sobre una misma molécula es el objetivo inmediato.

## Referencias

- [1] T. W. Bell, *Science*, 271 (1996), 1077.
- [2] E. Buhleier, W. Wehner, F. Vögtle, *Synthesis* (1978) 155.
- [3] a) D. A. Tomalia, H. Baker, J.R. Dewald, M. Hall, G. Kallos, S. Martin, J. Roeck, J. Ryder, P. Smith, *Polym. J.* 17 (1985) 117. b) J.P. Majoral, A. M. Caminade, *Chem. Rev.*, 99 (1999) 845.
- [4] K.L. Wooley, C.J. Hawker, J.M.J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* 113 (1991) 4252. Una revisión específica del empleo de la metodología convergente puede encontrarse en: G.R. Newkome (ed.), *Advances in Dendritic Macromolecules* vol. 2, Jai Press Inc, Greenwich, 1995.
- [5] Dos excelentes recopilaciones de metodologías sintéticas, conceptos y perspectivas en el campo de dendrímeros puede encontrarse en: a) G.R. Newkome, C.N. Moorefield, F. Vögtle, *Dendritic Molecules*, VCH, Weinheim, 1996. b) F. Vögtle, *Dendrimers*, VCH, Weinheim, 1998.
- [6] a) D. K. Smith, F. Diederich, *Chem. Commun.*, (1998) 2501. b) M. Dubber, T.K. Lindhorst, *Chem. Commun.*, (1998), 1265.
- [7] J.R. McElhanon, D.V. McGrath, *J. Am. Chem. Soc.*, 120 (1998) 1647.
- [8] P.R. Ashton, E.F. Hounsell, N. Jayaraman, T. M. Nilsen, N. Spencer, J. F. Stoddart, M. Young, *J. Org. Chem.*, 63 (1998) 3429.
- [9] B. Colonna, V.D. Harding, S.A. Nepogodiev, F.M. Rayno, N. Spencer, J.F. Stoddart, *Chem. Eur. J.*, 4 (1998) 1244.
- [10] V. Balzani, S. Campagna, G. Denti, A. Juris, S. Serroni, M. Venturi, *Acc. Chem. Res.* 31 (1998) 26.
- [11] D. Armspach, M. Cattalini, E.C. Constable, C.E. Housecroft, D. Phillips, *Chem. Commun.* (1996) 1823.
- [12] a) W.T.S. Huck, L.J. Prins, R.H. Fokkens, N.M.M. Nibbering, F.C.J.M. van Veggel, D.N. Reinhoudt, *J. Am. Chem. Soc.*, 120 (1998) 6240. b) B. González, C.M. Casado, B. Alonso, I. Cuadrado, M. Morán, Y. Wang A.E. Kaifer, *Chem. Commun.*, (1998), 2569.
- [13] a) W. Stocker, B. Karakaya, B.L. Schürmann, J.P. Rabe, A.D. Schlüter, *J. Am. Chem. Soc.*, 120 (1998) 7691. b) S. Jahromi, B. Coussens, N. Meijerink, A.W.M. Braam, *J. Am. Chem. Soc.*, 120 (1998) 9753.

- [14] M. Trollsas, J.L. Hedrick, *J. Am. Chem. Soc.*, 120 (1998), 4644.
- [15] S. Watanabe, S. Regen, *J. Am. Chem. Soc.*, 116, 1994, 8855.
- [16] M. Chai, Z. Pi, C. Tessier, P.L. Rinaldi, *J. Am. Chem. Soc.*, 121 (1999) 273.
- [17] J.C.M. van Hest, D.A.P. Delnoye, M.W.P.L. Baars, C. Elissen-Román, M.H.P. van Genderen, E. W. Meijer, *Chem. Eur. J.*, 2 (1996) 1616.
- [18] A.P.H.J. Schenning, C. Elissen-Román, J. W. Weener, M.W.P.L. Baars, S.J. van der Gaast, E. W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.*, 120 (1998) 8199.
- [19] a) D.K. Smith, F. Diederich, *Chem. Eur. J.* 4 (1998) 1353. b) D. Jiang, T. Aida, *J. Am. Chem. Soc.*, 120 (1998) 10895.
- [20] M.R. Bryce, W. Devenport, L.M. Goldenberg, C. Wang, *Chem. Commun.*, (1998) 945.
- [21] a) N.B. McKeown, *Adv. Mater.*, 11, 1999, 67.
- [22] P. Busson, H. Ihre, A. Hult, *J. Am. Chem. Soc.*, 120 (1998) 9070.
- [23] a) G.M. Stewart, M.A. Fox, *J. Am. Chem. Soc.*, 118 (1996) 4354. b) V. Balzani, S. Campagna, G.
- [24] A. Archut, F. Vögtle, L. De Cola, G.C. Azzellini, V. Balzani, P.S. Ramanujan, R.H. Berg, *Chem. Eur. J.*, 4 (1998) 699.
- [25] a) R. Wörlmann, C. Glania, P. Krämer, R. Matschiner, J.J. Wolff, S. Kraft, B. Treptow, E. Barbu, D. Längle, G. Görlitz, *Chem. Eur. J.*, 3 (1997) 1765. b) J.J. Wolff, D. Längle, D. Hillenbrand, R. Wortmann, R. Matschiner, C. Glania, P. Krämer, *Adv. Mater.*, 9 (1997) 138.
- [26] a) D. Ruiz Molina, J. Veciana, F. Palacio, C. Rovira, *J. Org. Chem.*, 62 (1997) 9009. b) A. Rajca, J. Wongsriratanakul, S. Rajca, R. Cerny, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 37 (1998) 1229.
- [27] C. Valerio, J.L. Fillaut, J. Ruiz, J. Guittard, J.C. Blais, D. Astruc, *J. Am. Chem. Soc.*, 119 (1997) 2588.
- [28] M. Albrecht, G. Van Koten, *Adv. Mater.*, 11 (1999) 171.
- [29] F. Zeng, S.C. Zimmerman, *Chem. Rev.*, 97 (1997) 1681.





# ROTAXANOS Y CATENANOS. UNA ESTRATEGIA EN ARQUITECTURA SUPRAMOLECULAR

**M. Victoria Martínez-Díaz**

*Departamento de Química Orgánica (C-I),  
Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma de Madrid,  
28049-Madrid, Spain*

## Resumen

Los pseudorotaxanos son complejos de inclusión que, adecuadamente funcionalizados, son empleados en la formación de rotaxanos y catenanos. Este tipo de moléculas, además de ser muy atractivas para el químico orgánico por su topología particular, pueden presentar aplicaciones como interruptores moleculares en los que el movimiento de su componente macrocíclico es inducido y controlado mediante la aplicación de un estímulo externo de naturaleza química, óptica o eléctrica. Este trabajo se centra en la utilización de complejos de inclusión con geometría de pseudorotaxano formados por éteres corona y cationes orgánicos (cationes bipyridinio e iones dialquilamonio secundarios) como "sintonessupramoleculares" en el auto-ensamblamiento selectivo de arquitecturas supramoleculares y como subunidades integrantes de rotaxanos en los que el movimiento del éter corona es controlado con total selectividad mediante cambios en el pH.

*Palabras Claves:* Rotaxanos, Catenanos, Reconocimiento Molecular, Auto-organización, Interruptores Moleculares.

## 1. Introducción

*Rotaxanos y catenanos* son sistemas moleculares en los que sus componentes, (cíclicos o lineales) están atrapados mecánicamente y no pueden separarse sin romper un enlace químico (figura 1) [1].



Figura 1

La síntesis eficaz de este tipo de moléculas está basada en la utilización correcta de las interacciones no covalentes (enlace de hidrógeno, interacciones  $\pi-\pi$  entre anillos aromáticos) para formar un complejo de inclusión estable, denominado *pseudorotaxano*, que posee la geometría adecuada para facilitar la reacción de macrociclación que da lugar a la formación de los catenanos (figura 2). La formación de rotaxanos implica la introducción en alguna etapa de grupos terminales voluminosos, que impiden que el componente cíclico pueda desenhebrarse [2].

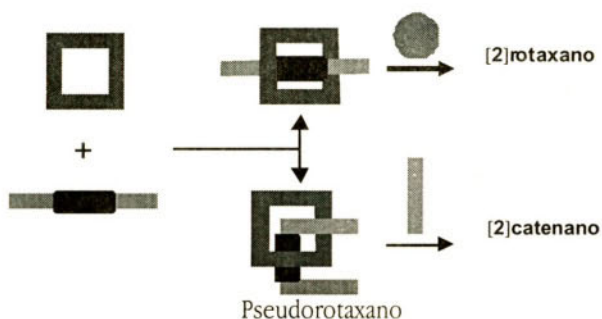


Figura 2

En la nomenclatura de este tipo de moléculas se indica entre corchetes el número de componentes cíclicos o lineales que los forman. Así, nos referimos a [2]rotaxanos cuando éstos están formados por un ciclo y un componente lineal (figura 1), mientras que en un [3]rotaxano existen un componente lineal y dos cíclicos (figura 3). Esta tipo de nomenclatura también se hace extensiva a los catenanos.

Evidentemente, el número de componentes cíclicos de un rotaxano está relacionado con el número de centros de complejación incorporados en el componente lineal, siempre que cada uno de ellos esté implicado en el reconocimiento de un macrociclo.

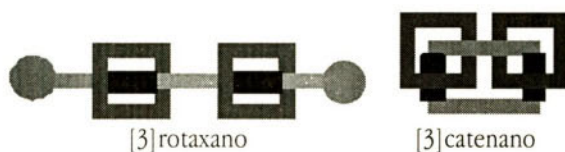


Figura 3

Resultan muy interesantes los rotaxanos en los que alguno de los centros de complejación queda vacante. Si éstos son de la misma naturaleza, el componente macrocíclico compleja a ambos con la misma afinidad y como consecuencia se produce un movimiento degenerado del macrociclo entre uno y otro centro de complejación [3]. Sin embargo, este equilibrio estará des-



plazado en alguna dirección si los dos centros de complejación son diferentes y, por tanto, el macrociclo posee diferente afinidad por cada uno de ellos [4] (figura 4). Esta bisestabilidad constituye la base de la construcción de interruptores moleculares en los que el movimiento del macrociclo de uno a otro centro de complejación es inducido y controlado mediante la aplicación de un estímulo externo, que puede ser de naturaleza química, óptica o eléctrica [5].

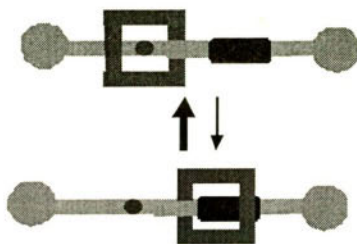
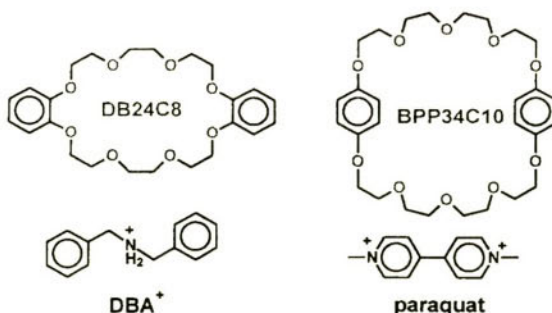


Figura 4

## 2. Complejos con geometría de pseudorotaxano formados por éteres corona y cationes orgánicos

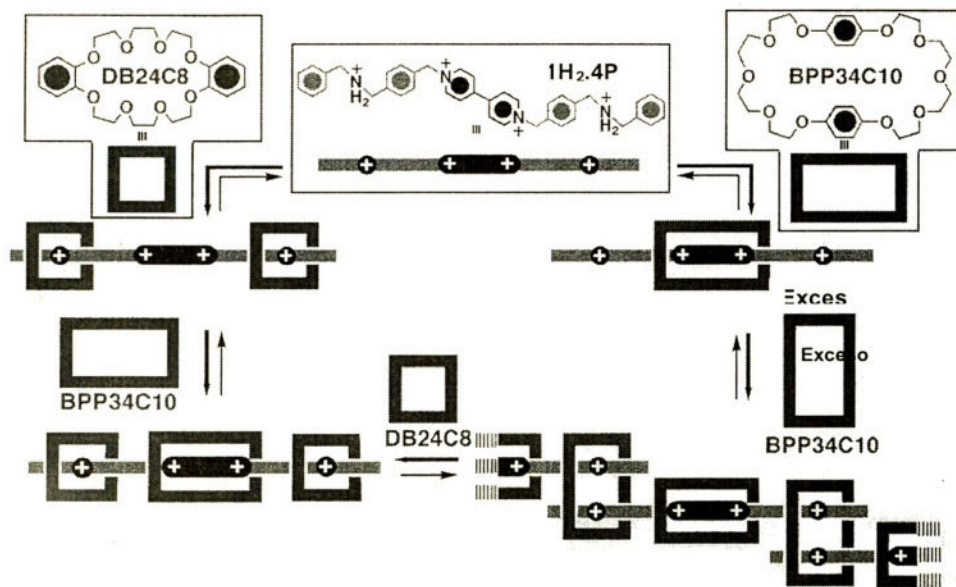
El éter coronabis(*p*-fenilen)-34-corona-10 (BPP34C10) forma complejos de estequiometría 1:1 con el dicatión electrón *p*-deficiente paraquat. Este complejo, con una geometría de pseudorotaxano, está estabilizado por una combinación de fuerzas electrostáticas y de dispersión (transferencia de carga, enlace de hidrógeno [C-H...O] e interacciones [C-H... $\pi$ ]) [6]. Asimismo, iones dialquilamonio secundarios tales como el dibencilamonio (DBA<sup>+</sup>) forman complejos estables con geometría de pseudorotaxano con éteres corona de tamaño medio como el dibenzo-24-corona-8 (DB24C8) y el bis-*p*-parafenilen-34-corona-10 (BPP34C10). La estequiometría de estos complejos es variable y, mientras que un sólo catión dialquilamonio es capaz de penetrar el macrociclo DB24C8 para formar un [2]pseudorotaxano, el éter corona BPP34C10 de mayor tamaño puede acomodar dos cationes dialquilamonio en su cavidad, separados por una distancia de 8 Å.



Dada la alta selectividad mostrada en los procesos de reconocimiento molecular y su manera predecible de auto-ensamblarse, estos complejos con geometría de pseudorotaxano se comportan como excelentes "sintones supramoleculares" en la construcción de arquitecturas supramoleculares, algunas de las cuales funcionan como interruptores moleculares.

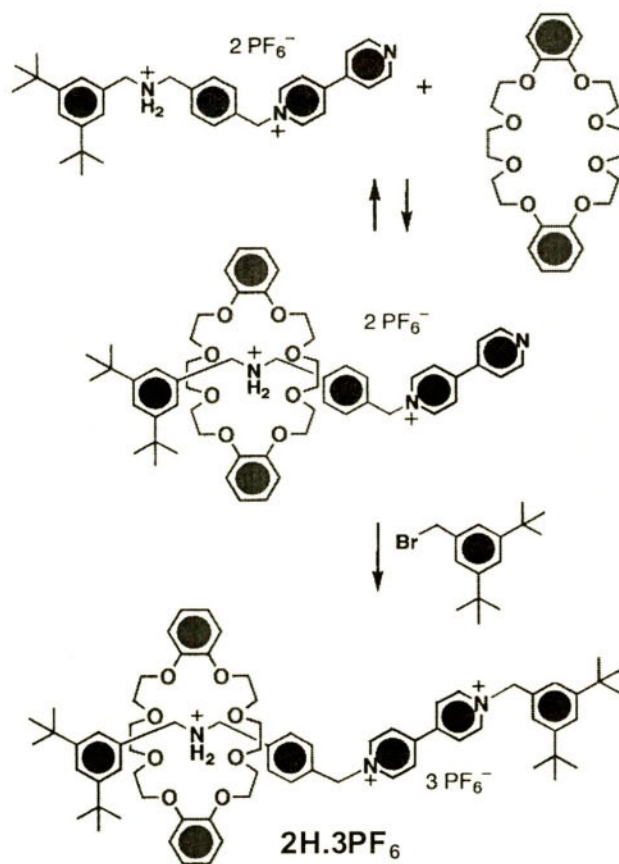
### 3. Auto-ensamblamiento Selectivo de Pseudorotaxanos [8]

Experimentos de complejación llevados a cabo por  $^1\text{H}$  RMN mostraron que el éter corona BPP34C10 compleja preferentemente la subunidad de bipyridinio del tetrafluoro-fosfato del tetracation  $1\text{H}_2^{4+}$  frente a las subunidades de di-bencilamonio (esquema 1). Asimismo, los cationes amonio también intervienen en la complejación de otras moléculas de BPP34C10 cuando este macrociclo se emplea en exceso. Sin embargo, cuando se utiliza el macrociclo DB24C8 de menor tamaño, la selectividad en la complejación es la contraria, observándose en este caso una complejación exclusiva de las subunidades de dibencilamonio. Cuando se realiza un experimento de complejación mixto utilizando el tetracation  $1\text{H}_2^{4+}$  y una mezcla de los éteres corona DB24C8 y BPP34C10 se forma, como cabía esperar del comportamiento anterior, un [4]pseudorotaxano, en el que la subunidad de bipyridinio está formando un complejo con el éter corona BPP34C10 y la subunidades dibencilamonio terminales forman complejos con el macrociclo DB24C8, respectivamente.



Esquema 1

La formación de estas supermoléculas también ha sido comprobada por espectrometría de masas (FAB) y por análisis de cristalografía de Rayos X. Cabe destacar, además de la elevada selectividad con la que es posible formar uno u otro pseudorotaxano, la obtención de una estructura de pseudo-polirotaxano (esquema 1) donde se van alternando los complejos formados entre la subunidad de bipyridinio y el macrociclo BPP34C10 con los que este macrociclo compleja dos subunidades de dibencilammonio, provenientes de dos moléculas diferentes de  $1H_2 \cdot 4PF_6$ .



Esquema 2



#### 4. Rotaxanos con propiedades de interruptor molecular [9]

En el esquema 2 se muestra la síntesis del [2]rotaxano 2H.3PF<sub>6</sub> constituido en su componente lineal por una subunidad de bipyridinio y una de catión dibencilamonio, las cuales poseen una afinidad muy diferente por la subunidad macrocíclica, el DB24C8. Los grupos 3,5-bis-*tert*-butilfenilos terminales son suficientemente voluminosos como para evitar el des-enhebramiento del macrociclo DB24C8, de tal manera que una vez formado, el macrociclo queda atrapado mecánicamente formando un rotaxano, que resulta ser una molécula estable, que puede cromatografiarse, etc.

El espectro de <sup>1</sup>H RMN en CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub> del [2]rotaxano 2H.3PF<sub>6</sub> registrado a temperatura ambiente muestra señales características de la formación de un complejo entre el macrociclo DB24C8 y el catión dibencilamonio. Esta complejación selectiva fue confirmada por experimentos <sup>1</sup>H RMN NOE, en los que se observó, además a los NOEs intramoleculares esperados, algunos NOEs inter-componente y, en concreto, entre alguno de los protones OCH<sub>2</sub> del éter corona y los protones adyacentes al grupo NH<sub>2</sub><sup>+</sup>. Además, se registraron espectros de <sup>1</sup>H RMN enfriando hasta -80 °C sin observarse la aparición de nuevas señales en los espectros, que indiquen la existencia de otro isómero translacional en la solución.

Sin embargo, la adición de una base suficientemente fuerte y no nucleófila, como la *i*Pr<sub>3</sub>EtN, permite que el catión amonio sea desprotonado, y por tanto, que el macrociclo se mueva hacia la subunidad de bipyridinio, por la que ahora siente mayor afinidad (figura 4). El proceso puede hacerse reversible mediante la adición de ácido trifluoroacético (TFA) a la solución. Entonces, el grupo amino vuelve a protonarse, y el macrociclo DB24C8 de nuevo compleja preferentemente el catión amonio.

Cabe destacar que cada uno de los estados que componen este interruptor molecular se forman con una total selectividad bajo la influencia de pH como estímulo externo.

Agradezo al Prof. J. Fraser Stoddart el haberme permitido trabajar en su grupo de la Universidad de Birmingham (Reino Unido) de Abril de 1995 a Diciembre de 1996 y el haberme transmitido su entusiasmo por esta química "roja y azul".

#### 5. Bibliografía

- [1] a) G. Schill, *Catenanes, Rotaxanes and Knots*, Academic Press, New York, 1971; b) J.-C. Chambron, C.O. Dietrich-Buchecker, J.-Sauvage, *Top. Curr. Chem.* **1993**, 165, 131; c) D.B. Amabilino, J.F. Stoddart, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 2725; d) D. Philp, J.F. Stoddart, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1155; e) F. Vögtle, R. Jäger, M. Händel, S. Ottens-Hildebrandt, *Pure Appl. Chem.* **1996**, 68, 225.
- [2] a) P.R. Ashton, M. Groguez, A.M.Z. Slawin, J.F. Stoddart, D.J. Williams, *Tetrahedron Lett.* **1991**, 32, 6235; b) P.L. Anelli, P.R. Ashton, R. Ballardini, V. Balzani, M. Delgado, M.T. Gandolfi, T.T. Goodnow, A.E. Kaifer, D. Philp, M. Pietraszkiewicz, L. Prodi, M.V. Reddington,

- A.M.Z. Slawin, N. Spencer, J.F. Stoddart, C. Vicent, D.J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 193; c) A.G. Kolchinski, D.H. Busch, N.W. Alcock, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1289; d) C. Wu, P.R. Lecavalier, Y.X. Shen, H.W. Gibson, *Chem. Mater.* **1991**, *3*, 569; e) J.-C. Chambron, V. Heitz, J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 12378; f) F. Vögtle, T. Dunnwald, M. Händel, R. Jäger, S. Meier, G. Harder, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 640; g) A.G. Johnston, D.A. Leigh, A. Murphy, J.P. Smart, M.D. Deegan, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10662; h) S. Anderson, H.L. Anderson, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1956.
- [3] a) P.R. Anelli, N. Spencer, J.F. Stoddart, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5131; b) P.R. Ashton, D. Philp, N. Spencer, J.F. Stoddart, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1124; c) D.B. Amabilino, P.R. Ashton, V. Balzani, C.L. Brown, A. Credi, J.M.J. Fréchet, J.W. Leon, F.M. Raymo, N. Spencer, J.F. Stoddart, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 12012.
- [4] a) P.R. Ashton, R.A. Bissell, N. Spencer, J.F. Stoddart, M.S. Tolley, *Synlett*, **1992**, 914; b) P.R. Ashton, R.A. Bissell, R. Górski, D. Philp, N. Spencer, J.F. Stoddart, M.S. Tolley, *Synlett*, **1992**, 919; c) P.R. Ashton, R.A. Bissell, N. Spencer, J.F. Stoddart, M.S. Tolley, *Synlett*, **1992**, 923; d) R.A. Bissell, E. Córdova, A.E. Kaifer, J.F. Stoddart, *Nature* **1994**, *369*, 133; e) D.B. Amabilino, P.R. Ashton, S.E. Boyd, M. Gómez-López, W. Hayes, J.F. Stoddart, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 3062; f) P.L. Anelli, M. Asakawa, P.R. Ashton, R.A. Bissell, G. Clavier, R. Górski, A.E. Kaifer, S. J. Langford, G. Mattersteig, S. Menzer, D. Philp, A.M.Z. Slawin, N. Spencer, J.F. Stoddart, M.S. Tolley, D.J. Williams, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1113.
- [5] a) V. Balzani, M. Gómez-López, J.F. Stoddart, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 405; b) J.-P. Sauvage, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 611.
- [6] D.B. Amabilino, P.L. Anelli, P.R. Ashton, G. R. Brown, E. Córdova, L.A. Godínez, W. Hayes, A.E. Kaifer, D. Philp, A.M.Z. Slawin, N. Spencer, J.F. Stoddart, M.S. Tolley, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11142.
- [7] a) P.R. Ashton, P.J. Campbell, E.J.T. Chrystal, P.T. Glink, S. Menzer, D. Philp, N. Spencer, J.F. Stoddart, P.A. Tasker, D.J. Williams, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1865; b) P.R. Ashton, E.J.T. Chrystal, P.T. Glink, S. Menzer, C. Schiavo, J.F. Stoddart, P.A. Tasker, D.J. Williams, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1869; c) P.R. Ashton, E.J.T. Chrystal, P.T. Glink, S. Menzer, C. Schiavo, N. Spencer, J.F. Stoddart, P.A. Tasker, A.J.P. White, D.J. Williams, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 709.
- [8] a) P.R. Ashton, P.T. Glink, M.-V. Martínez-Díaz, J.F. Stoddart, A.J.P. White, D.J. Williams, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1930; b) P. R. Ashton, R. Ballardini, V. Balzani, M. C. T. Fyfe, M. T. Gandolfi, M. V. Martínez-Díaz, M. Morosini, C. Shiao, K. Shibata, J. F. Stoddart, A. J. P. White, D. J. Williams *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 2332-2341.
- [9] M.-V. Martínez-Díaz, N. Spencer, J.F. Stoddart, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1904.





# INTERACCIONES NO-COVALENTES EN MATERIALES SUPRAMOLECULARES: EL BALANCE MOLECULAR-SUPRAMOLECULAR

**David B. Amabilino**

*Institut de Ciència de Materials de Barcelona (CSIC),  
Campus Universitari,  
08193 Bellaterra, Catalunya, Espanya*

## Resumen

Las herramientas de la química supramolecular—las interacciones no covalentes—encuentran aplicaciones hoy en día para la preparación de una amplia variedad de materiales supramoleculares. Esta revisión trata de los resultados más destacados en el campo de los materiales orgánicos. Para la preparación de materiales cristalinos las ideas de la ingeniería cristalina son útiles en la obtención de materiales con propiedades magnéticas o electro- y foto-conductoras. Por otro lado, interacciones no-covalentes fuertes se emplean para la preparación de materiales de tipo cristal líquido y poliméricos cuya organización se puede controlar con estas herramientas. Cada material tiene sus requisitos respecto a la fuerza y direccionalidad de los enlaces no-covalentes que pueden determinar sus propiedades. Así, hay un delicado balance molecular-supramolecular que hay que considerar cuando se manipulan y diseñan dichos materiales.

*Palabras clave:* Química supramolecular, interacciones no-covalentes, enlaces de hidrógeno, conductores.

## 1. Introducción

En el campo de trabajo de los materiales moleculares se ha dedicado mucho esfuerzo a la síntesis covalente de moléculas discretas de determinadas familias que presentan propiedades interesantes, pero cuya organización tridimensional en el espacio viene dictada muchas veces por el azar. Así pues, hasta hace poco se ha prestado poca atención a la organización de esas moléculas con el fin de influir en su disposición relativa de manera controlada, y en consecuencia, en las funciones y propiedades del material resultante. [1] Por otra parte, la *Química Supramolecular* [2]

se ha desarrollado centrándose principalmente en la preparación de moléculas que han sido diseñadas para mantenerse unidas mediante enlaces no-covalentes, con la intención de demostrar la viabilidad de ensamblar conjuntos de moléculas de una manera predeterminada. Esta práctica se puede denominar como *síntesis supramolecular*. [3] Es precisamente cuando se emplean los diversos elementos de control estructural de la *síntesis supramolecular* para la obtención de un material—que presenta una propiedad física y/o química útil— cuando se produce lo que hoy en día se conoce como *materiales supramoleculares*. Esta revisión tratará de los avances más interesantes en el empleo de interacciones no-covalentes en materiales cristalinos [4] y materia blanda, [5] y pondrá un especial énfasis en el balance sutil entre los aspectos moleculares y supramoleculares en dichos materiales.

## 2. Las interacciones no-covalentes

En el diseño de cualquier tipo de sistema supramolecular es importante identificar la fuerza y direccionalidad de las interacciones no-covalentes más adecuadas para el material en cuestión. Estas interacciones no-covalentes, [6] que la química supramolecular suele utilizar como herramientas de trabajo, son las de tipo electrostático, [7] ión-dipolo, los enlaces de hidrógeno [8] los efectos solvofóbicos, [9] los apilamientos  $\pi$ - $\pi$ , [10] y las fuerzas de van der Waals, [11] y cada una tiene sus propias características de fuerza y direccionalidad (Figura 1).

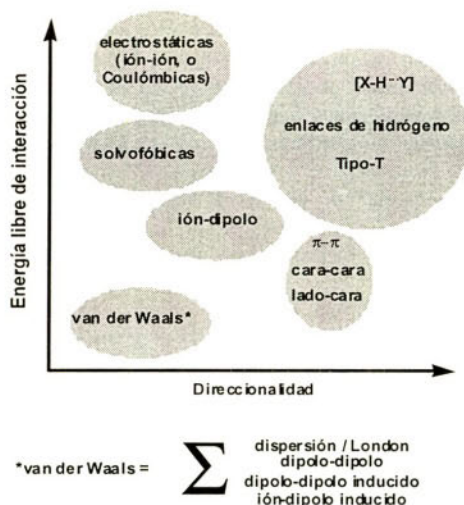


Figura 1. Una comparación de la fuerza y la direccionalidad de los enlaces no-covalentes

En la actualidad, estos elementos de control de la síntesis supramolecular se han empleado en una amplia variedad de materiales con numerosas propiedades, tanto en sólidos amorfos y cristalinos [4] como en "materia blanda". [5] A continuación, presentaran varios ejemplos representativos que realzan la influencia de las interacciones no-covalentes en la obtención de un material supramolecular que presenta unas prestaciones óptimas.

### 3. La ingeniería cristalina

La ingeniería cristalina [12] se puede definir como la síntesis supramolecular de cristales. [3] La aplicación de los principios de la ingeniería cristalina en materiales orgánicos se encuentra en su primeros pasos, pero ya ha fructificado en ejemplos de materiales con propiedades magnéticas y conductoras interesantes.

#### 3.1. *Materiales con propiedades magnéticas*

Una gran parte del esfuerzo dirigido a controlar el empaquetamiento cristalino en materiales orgánicos con propiedades magnéticas, concretamente con radicales  $\alpha$ -nitronil nitróxidos, [13] se ha centrado en la utilización de enlaces de hidrógeno entre las propias moléculas radicalarias. [14]

Uno de los mejores ejemplos descritos de co-cristalizaciones ha sido el de varios fenil  $\alpha$ -nitronil nitróxidos con ácidos borónicos aromáticos, [15] entre los que se establecen enlaces de hidrógeno entre el ácido borónico y los átomos de oxígeno del radical (Figura 2), formando así una cadena con alternancia de componentes. Los cristales muestran interacciones ferromagnéticas entre los radicales.

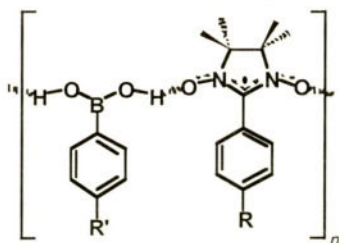
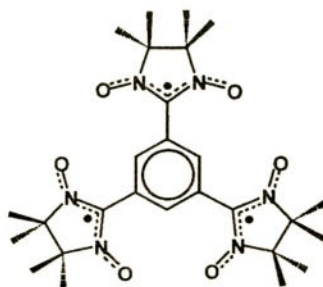


Figura 2

Un componente molecular muy prometedor para la ingeniería cristalina es el triradical cuyos grupos nitronil nitróxido se encuentran dispuestos en las posiciones 1, 3 y 5 de un anillo de benceno (135TNN), y por ello la molécula aislada tiene una multiplicidad de espín de cuartete. 16 A pesar de esto, en estado sólido el compuesto muestra la presencia de interacciones antiferromagnéticas, indicando que las interacciones magnéticas entre moléculas son las dominantes. La co-



cristalización del triradical con 1,3,5-trinitrobenzeno da lugar a un complejo en el cual los dos componentes moleculares se alternan en un apilamiento, [17] sostenido por interacciones Coulómbicas y de tipo  $\pi-\pi$ , dando lugar a una disposición que favorece las interacciones ferromagnéticas en la muestra. [18]

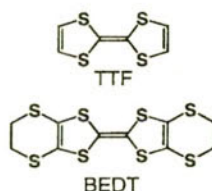


135TNN

Para el desarrollo de los materiales magnéticos orgánicos, es importante generar un empaquetamiento de los radicales en tres dimensiones en el estado sólido, a la vez asegurando interacciones magnéticas fuertes entre moléculas de capa electrónica abierta. Es muy importante el empleo de sistemas moleculares que presenten simultáneamente interacciones no-covalentes fuertes y débiles (como enlaces de hidrógeno  $[C_{90}-H \cdots O-N]$  [19]) muy direccionales que sean capaces de producir la interacción magnética deseada.

### 3.2. *Materiales Conductores Eléctricos*

Los derivados de tetratíafulvaleno (TTF) son la familia de compuestos orgánicos más investigados en el campo de la ingeniería cristalina de conductores. Las fuerzas no-covalentes que dirigen los empaquetamientos son por lo general de tipo  $\pi-\pi$  y de tipo azufre-azufre entre los lados del dador  $\pi$ -electrónico, [20] aunque también existen casos donde se establecen enlaces de hidrógeno entre los dadores y aniones. [21] El desarrollo de conductores mediante el uso de herramientas supramoleculares se puede conseguir cambiando la estructura del dador con el fin de modificar su capacidad de interactuar entre sí. Aunque existen muchísimos ejemplos de derivados de TTF descritos, [22] pocos de ellos presentan buenas propiedades como conductores eléctricos. La modificación de la estructura de los canales donde se localizan los contraiones, bien sea por cambios en el tamaño, carga y dureza del anión, o bien mediante la introducción de moléculas capaces de interactuar con los dadores y/o con los aniones, ha sido una de las estrategias más fiables. Es esta última estrategia la que se ha empleado para la preparación de sales del dador BEDT, [23] que suelen formar conductores bidimensionales habiendo dado lugar en algún caso a la aparición de la superconductividad.



Una forma de evitar el desorden en los cristales de sales de dadores electrónicos de este tipo es mediante la incorporación en la red cristalina de moléculas de disolvente capaces de interactuar con el dador y/o el contraión. [24] El mayor ordenamiento conseguido en los cristales de esta forma es debido a la formación de dos enlaces de hidrógeno tipo  $[Csp_2H \cdots O]$  entre el dioxano y los grupos metileno del dador, como se muestra la Figura 3.

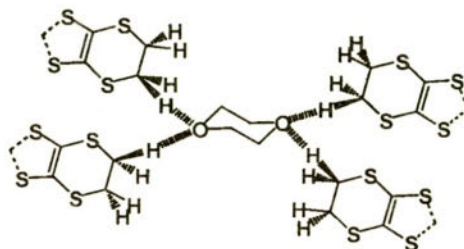


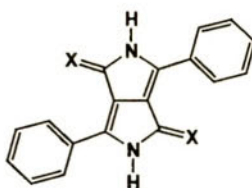
Figura 3. El papel de dioxano en una estructura sólida de una sal de BEDT [24]

La estructura resultante presenta una rigidez estructural que no se da cuando se emplean otros disolventes, dando lugar a un comportamiento metálico hasta 4,5 K. Otra táctica supramolecular para influir en el empaquetamiento de las sales se basa en la electrocristalización del dador  $\pi$ -electrónico BEDT en presencia de moléculas que incorporan átomos de yodo capaces de establecer interacciones no-covalentes con los aniones en las sales resultante de tipo ternario. [25] Así por ejemplo, la sal de valencia mixta del BEDT con iones cloruro como contraión cristaliza con moléculas de agua en las capas de aniones, y la sal exhibe una transición conductor-aislante a 100 K, [26] mientras que si la sal incorpora di-yodo acetileno presenta un comportamiento metálico hasta 1,6 K.

Es importante en la preparación de los conductores moleculares controlar el empaquetamiento cristalino de los dadores orgánicos y de los aniones, lo cual es difícil ya que co-existen simultáneamente interacciones intermoleculares fuertes y débiles. Este hecho impide controlar la dimensionalidad de las interacciones electrónicas entre las moléculas, que en definitiva son las que controlan la conductividad de las sales. Es deseable por lo tanto emplear interacciones no-covalentes débiles pero muy direccionales, ya que es con esta herramienta con la que será posible avanzar en este campo de trabajo.

### 3.3. *Materiales Orgánicos Fotoconductores*

El último ejemplo de ingeniería cristalina a destacar trata de una familia de colorantes, uno de los cuales exhibe fotoconductividad. Los derivados de 1,4-dioxo-3,6-diarilpirrolo[3,4-c]pirroles, se sintetizaron por primera vez por el grupo de Farnum, [27] y fueron desarrollados posteriormente por un grupo de investigación de Ciba-Geigy. [28] Las moléculas tienen una fuerte tendencia a agregar como resultado de la formación de fuertes enlaces de hidrógeno e interacciones tipo  $\pi$ - $\pi$  que presentan una elevada direccionalidad. La molécula de esta familia más interesante es el DTPP. [29] En las tres fases cristalinas (I, II, III) caracterizadas hasta la fecha que presenta dicho compuesto, existen puentes de hidrógeno entre los átomos de azufre y los grupos NH. La diferencia más notable entre ellas es la orientación relativa de las capas de moléculas que forman dichos enlaces de hidrógeno. [30] Los cambios en empaquetamiento de el DTPP se reflejan dramáticamente en sus propiedades físicas y químicas. Así por ejemplo, las fases I y II no presentan absorción alguna en el infrarrojo cercano, mientras que la fase III exhibe una intensa absorción atribuida a una transferencia de carga intermolecular.



DPP X = O

DTPP X = S

Además, dicha fase presenta fotoconductividad en las direcciones paralela y perpendicular a los apilamientos. [31] La posibilidad de alterar las propiedades de este material por un simple tratamiento con vapor de un disolvente ha llevado a su utilización como dispositivo para almacenamiento de información. [32] Este ejemplo concreto resalta los beneficios que pueden obtenerse en sistemas supramoleculares con un delicado balance entre la energía de fases cristalinas o conformaciones moleculares y supramoleculares, que a su vez vienen determinadas por el equilibrio entre las varias interacciones no-covalentes que existen entre moléculas.

## 4. Organizaciones supramoleculares en materia blanda

Quizás uno de los campos de investigación en materiales orgánicos que se ha aprovechado más de los conceptos de la química supramolecular sea el de los cristales líquidos y el de los polímeros supramoleculares. Así, varios sintones supramoleculares han sido utilizados para la generación de mesofases con previsibles aplicaciones. [33] Respecto a los organogeles, [34] tanto las in-





La homo o hetero-agregación de moléculas pequeñas puede resultar en la formación de *polímeros no-covalentes*, en los cuales el esqueleto del polímero está formado por interacciones entre moléculas discretas. Por otra parte, es posible modificar las propiedades de ciertos *polímeros preformados* mediante su complejación con moléculas pequeñas capaces de reconocer el polímero y formar enlaces no-covalentes con él. Finalmente, el reconocimiento molecular entre polímeros lineales preformados supone la creación de agregados en forma de fibras.

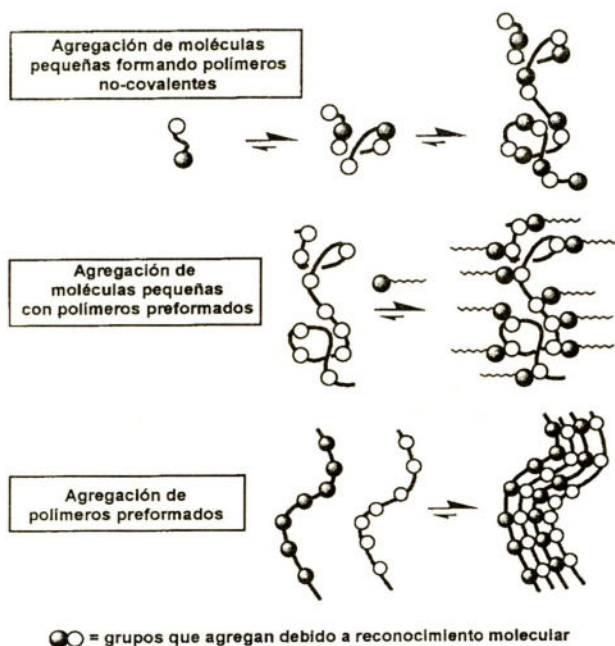


Figura 5. Tipos de polímeros supramoleculares

#### 4.1. Agregación de moléculas pequeñas dando lugar a polímeros no-covalentes

Las alquilamidas derivadas del *trans*-1,2-diaminociclohexano enantiopuro aprovechan dos puentes de hidrógeno en la formación de fibras moleculares que gelifican una amplia variedad de disolventes. [35] Una propiedad adicional de estos geles es su naturaleza quiral, que origina la formación de fibras helicoidales, las cuales presentan un sentido de giro de tipo *Plus* para el enantiómero *RR*. Se ha propuesto que los agregados que se forman son de tipo lineal (Figura 6) y que éstos se unen entre sí por interacciones de tipo van der Waals, dando lugar a las microfibras observadas por microscopía.

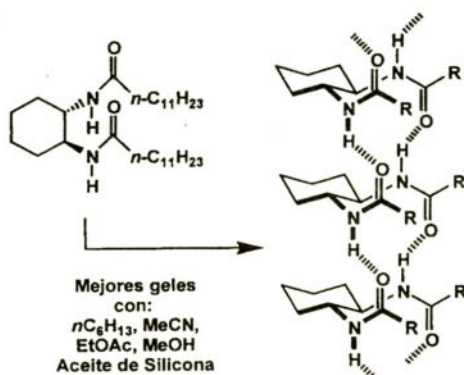


Figura 6

Estos resultados e ideas han sido utilizados para la preparación de organogeles con propiedades como cristales líquidos, [36] que presentan dos fases de gel termoreversibles y en algunos casos previsibles aplicaciones como dispositivos óptico-electrónicos.

Por otra parte, el auto-ensamblaje de la pareja 2,6-diamidopiridina/uracilo, que se unen vía tres enlaces de hidrógeno, ha conducido a la formación de un polímero no-covalente que presenta propiedades como cristal líquido (Figura 7). [37] Las mezclas con proporción 1:1 de los compuestos homquirales, heteroquirales y meso originan polímeros no-covalentes que presentan mesofases termotrópicas entre temperatura ambiente y más de 200°C. Estudios realizados mediante microscopía electrónica de los agregados resultantes indicaron la existencia de una selección quiral manifestada por la resolución del racemato. [38]

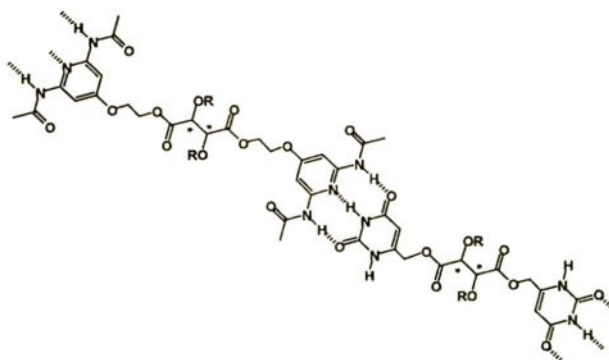


Figura 7

El grupo de Meijer ha generado varias estructuras poliméricas no-covalentes estables en disolución, con el objetivo de obtener nuevas propiedades físicas y químicas. Para ello, eligieron varios derivados de la 2-ureido-4-pirimidona, ya que estas unidades dimerizan fuertemente debido



a la formación de cuatro enlaces de hidrógeno [39] e interacciones secundarias asociadas con ellos.<sup>40</sup> De esta manera, se ha conseguido obtener un polímero no-covalente en forma de una bis-ureidopirimidona con un espaciador de polisiloxano (Figura 8). La viscosidad de dicha macromolécula es mil veces superior a la del precursor protegido y se parece más a la viscosidad de un poli(siloxano) con un peso molecular [40] veces superior al del monómero.<sup>41</sup>

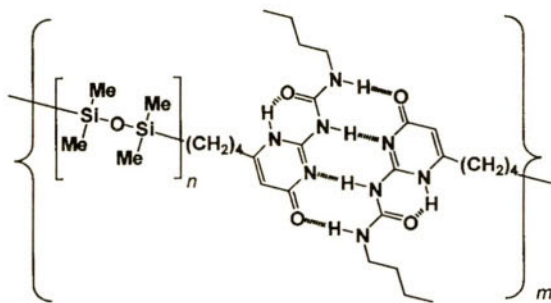


Figura 8

Los requisitos para la generación de este tipo de materiales poliméricos incluyen el control simultáneo de interacciones débiles y poco direccionales junto con otras interacciones muy fuertes y muy direccionales.

#### 4.2. Agregación de moléculas pequeñas con polímeros preformados

La combinación de polielectrolitos y tensioactivos con cargas opuestas tiene como resultado la formación cooperativa de complejos que precipitan en agua y que pueden ser empleados como materiales orgánicos. [42] Por otro lado, la interacción de un polímero que es capaz de reconocer a una molécula pequeña mediante la auto-organización dirigida por enlaces de hidrógeno [43] puede originar la formación de polímeros supramoleculares con forma de *escobilla*. [44] Las dos estrategias anteriores han sido combinadas recientemente en un co-polímero para la obtención de un material orgánico supramolecular que exhibe la propiedad de conductividad iónica. [45] Así, un copolímero de tipo bloque de poli(4-vinilpiridina) y poli(estireno) tratado con ácido metanosulfónico, y seguidamente con 4-pentadecilfenol, que forma puentes de hidrógeno con la sal, da lugar a un material polimérico con interesantes características estructurales. La morfología de dicho material es lamelar a temperatura ambiente, y muestra dos niveles de organización supramolecular distintos (Figura 9) dependiendo de la temperatura.

Cuando la temperatura supera a 100°C, se produce una transición orden-desorden en las lamelas formadas por los fenoles y piridinas. A temperaturas superiores a 150°C el fenol es parcialmente soluble en el bloque de poliestireno, y los puentes de hidrógeno son menos favorables, produciéndose un cambio de fase en la cual estos bloques forman cilindros en el poliestireno.

Estos cambios estructurales de organización supramolecular se reflejan claramente en la conductividad protónica, que es óptima en el intervalo de temperatura entre 100 y 150°C.

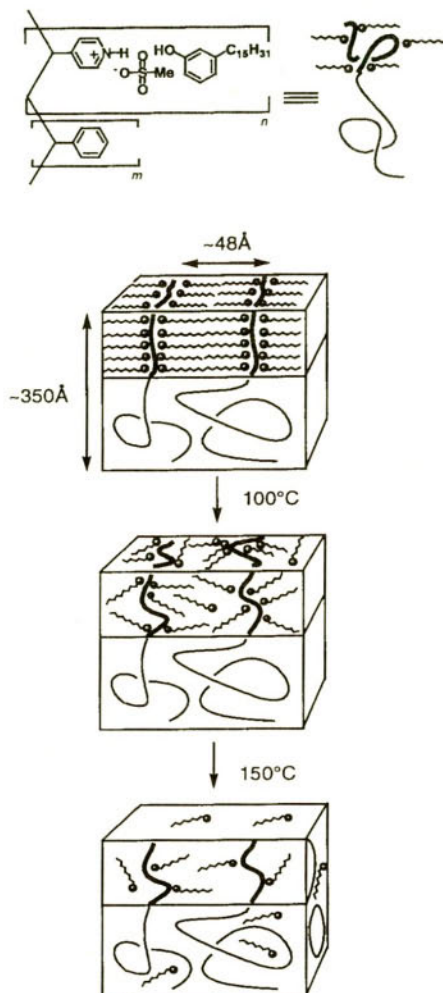


Figura 9

El desarrollo de este tipo de polímeros supramoleculares necesita del control de interacciones fuertes y poco direccionales. tiene como obstáculos más importantes para su desarrollo la separación de macrofases, dificultades relacionadas con su organización compleja, y el hecho que su diseño sigue siendo bastante empírico. Sin embargo, se desea resaltar aquí que la auto-organización de estos polímeros ofrece varias oportunidades para la preparación de sistemas parecidos

con otras propiedades, como las de conductividad electrónica, magnetismo, y por la síntesis no-covalente de cristales líquidos poliméricos.

#### 4.3. *Agregación de polímeros preformados*

El ejemplo más paradigmático de este tipo de materiales orgánicos supramoleculares es el kevlar. [46] Este polímero presenta una estructura supramolecular formada por barras rígidas interconectadas por enlaces de hidrógeno entre los grupos amida. Dicho polímero forma una mesofase en ácido sulfúrico, lo cual permite su procesamiento y su aislamiento en forma de fibras. Las aplicaciones más destacadas de este material son de tipo mecánico siendo consecuencia de su gran fortaleza que es siete veces superior a la del acero.

### 5. Conclusiones

Se ha mostrado en este pequeño resumen unos pocos ejemplos del empleo de las interacciones no-covalentes en el campo de los materiales orgánicos. Se puede apreciar que el dominio de estas fuerzas intermoleculares es muy importante en el diseño de materiales siempre y cuando se mantenga un buen balance de los aspectos moleculares y supramoleculares.

### 6. Referencias

- [1] M.C. Petty, M.R. Bryce, D. Bloor, (eds) *Introduction to Molecular Electronics*, Edward Arnold, London, 1995.
- [2] J.L. Atwood, J.E.D. Davies, D.D. MacNicol, F. Vögtle (eds) *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Pergamon, 1996.
- [3] G.R. Desiraju, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 34 (1995) 2311-2327.
- [4] J.J.D. Wright, *Molecular Crystals* (2a Edn.), Cambridge University Press, 1995.
- [5] P.-G. de Gennes, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 31 (1992) 842-845.
- [6] P. Kollman, *J. Am. Chem. Soc.*, 99 (1977) 4875-4894.
- [7] (a) S. Mecozzi, A.P. West Jr., D.A. Dougherty, *J. Am. Chem. Soc.*, 118 (1996) 2307-2308. (b) P.J. Garratt, A.J. Ibbett, J.E. Ladbury, R. O'Brien, M.B. Hursthouse, *Tetrahedron*, 54 (1998) 949-968. (c) M. Szafran, Z. Dega-Szafran, A. Katrusiak, G. Buczak, T. Glowiak, J. Sitkowski, L. Stefaniak, *J. Org. Chem.* 63 (1998) 2898-2908.
- [8] (a) C.B. Aakeröy, K.R. Seddon, *Chem. Soc. Rev.* 22 (1993) 397-407. (b) G.A. Jeffrey, *An Introduction to Hydrogen Bonding*, Oxford University Press, 1997.
- [9] (a) E.M. Huque, *J. Chem. Ed.*, 66 (1989) 581-585. (b) W. Blokzijl, J.B.F.N. Engberts, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 32 (1993) 1545-1579.



- [10] (a) C.A. Hunter, *Chem. Soc. Rev.* 23 (1994) 101-109. (b) T. Dahl, *Acta Chem. Scand.* 48 (1994) 95-106. (c) D.B. Amabilino, J.F. Stoddart, D.J. Williams, *Chem. Mater.* 6 (1994) 1159-1167. (d) O. de Frutos, B. Gómez-Lor, T. Granier, M.A. Monge, E. Gutiérrez-Puebla, A.M. Echavarren, *Angew. Chem., Int. Ed.* 38 (1999) 204-207.
- [11] R.O. Gould, A.M. Gray, P. Taylor, M.D. Walkinshaw, *J. Am. Chem. Soc.*, 107 (1985) 5921-5927.
- [12] (a) J.C. MacDonald, G.M. Whitesides, *Chem. Rev.*, 94 (1994) 2383-2420. (b) G.R. Desiraju (ed.) *The Crystal as a Supramolecular Entity. Perspectives in Supramolecular Chemistry Vol. 2*, J. Wiley & Sons, Chichester, 1995. (c) V.A. Russell, M.D. Ward, *Chem. Mater.*, 8 (1996) 1654-1666. (d) G.R. Desiraju, *Chem. Commun.*, 1997, 1475-1482. (e) D. Braga, F. Grepioni, G.R. Desiraju, *Chem. Rev.*, 98 (1998) 1375-1405.
- [13] (a) J.H. Osiecki, E.F. Ullman, *J. Am. Chem. Soc.*, 90 (1968) 1078-1079. (b) E.F. Ullman, J.H. Osiecki, D.G.B. Boock, R. Darcy, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 7049-7059.
- [14] (a) E. Hernández-Gasió, M. Mas, E. Molins, C. Rovira, J. Veciana, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 32 (1993) 882-884. (b) J. Cirujeda, E. Hernández-Gasió, C. Rovira, J.-L. Stanger, P. Turek, J. Veciana, *J. Mater. Chem.*, 5 (1995) 243-252. (c) J. Cirujeda, M. Mas, E. Molins, F. Lanfranc de Panthou, J. Laugier, J.G. Park, C. Paulsen, P. Rey, C. Rovira, J. Veciana, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1995) 709-710. (d) M.M. Matsushita, A. Izuoka, T. Sugawara, T. Kobayashi, N. Wada, N. Takeda, M. Ishikawa, *J. Am. Chem. Soc.*, 119 (1997) 4369-4379. (e) T. Akita, K. Kobayashi, *Adv. Mater.*, 9 (1997) 346-349. (f) T. Otsuka, T. Okuno, K. Awaga, T. Inabe, *J. Mater. Chem.* 8 (1998) 1157-1163.
- [15] (a) T. Akita, Y. Mazaki, K. Kobayashi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1995) 1861-1862. (b) T. Akita, K. Kobayashi, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 306 (1997) 257-264.
- [16] L. Dulog, J.S. Kim, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 29 (1990) 415-417.
- [17] A. Izuoka, M. Fukada, T. Sugawara, M. Sakai, S. Bandow, *Chem. Lett.*, (1992) 1627-1630.
- [18] A. Izuoka, R. Kumai, T. Sugawara, *Adv. Mater.*, 7 (1995) 672-674.
- [19] T. Steiner, *Chem. Commun.* (1997) 727-734.
- [20] J.J. Novoa, M.C. Rovira, C. Rovira, J. Veciana, J. Tarrés, *Adv. Mater.*, 7 (1995) 233-237.
- [21] J.J. Novoa, F. Mota, M.-H. Whangbo, J.M. Williams, *Inorg. Chem.*, 30 (1991) 54-58.
- [22] (a) O. Neilands, S. Belyakov, V. Tilika, A. Edzina, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1995) 325-326; (b) A.J. Moore, M.R. Bryce, A.S. Batsanov, J.N. Heaton, C.W. Lehmann, J.A.K. Howard, N. Robertson, A.E. Underhill, I.F. Perepichka, *J. Mater. Chem.*, 8 (1998) 1541-1550; (c) G. Ono, A. Izuoka, T. Sugawara, Y. Sugawara, *J. Mater. Chem.*, 8 (1998) 1703-1709. (d) N. Martín, I. Pérez, L. Sánchez, C. Seoane, *J. Org. Chem.*, 62 (1997) 5690-5695. (e) J. Llacay, J. Veciana, J. Vidal-Gancedo, J.-L. Bourdelande, R. González-Moreno, C. Rovira, *J. Org. Chem.*, 63 (1998) 5201-5210.
- [23] N. Svenstrup, K.M. Rasmussen, T.K. Hansen, J. Becher, *Synthesis*, (1994) 809-812.
- [24] A. Pénicaud, K. Boubekeur, P. Batail, E. Canadell, P. Auban-Senzier, D. Jérôme, *J. Am. Chem. Soc.*, 115 (1993) 4101-4112.

- [25] (a) H.M. Yamamoto, J.-I. Yamaura, R. Kato, *J. Mater. Chem.*, 8 (1998) 15-16; (b) H.M. Yamamoto, J.-I. Yamaura, R. Kato, *J. Am. Chem. Soc.*, 120 (1998) 5905-5913.
- [26] M.J. Rosseinsky, M. Kurmoo, D.R. Talham, P. Day, D. Chasseau, D. Watkin, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1988) 88-90.
- [27] D.G. Farnum, G. Mehta, G.G.I. Moore, F.P. Siegal, *Tetrahedron Lett.*, 29 (1974) 2549-2552.
- [28] A.C. Rochat, L. Cassar, A. Iqbal (Ciba-Geigy Ltd.), *Eur. Patent*, No. 94911 (1983).
- [29] F. Closs, R. Gompper, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 26 (1987) 552-554.
- [30] (a) J. Mizuguchi, A.C. Rochat, G. Rihs, *Acta Cryst. C.*, 46 (1990) 1899-1903. (b) J. Mizuguchi, M. Arita, G. Rihs, *Acta Cryst. C.*, 47 (1991) 1952-1956.
- [31] (a) J. Mizuguchi, A.C. Rochat, *J. Imag. Sci.*, 32 (1988) 135-140. (b) J. Mizuguchi, S. Homma, *J. Appl. Phys.*, 66 (1989) 3104-3110.
- [32] J. Mizuguchi, G. Giller, E. Baeriswyl, *J. Appl. Phys.*, 75 (1994) 514-518.
- [33] C.M. Paleros, D. Tsiourvas, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 34 (1995) 1696-1711.
- [34] P. Terech, R.G. Weiss, *Chem. Rev.*, 97 (1997) 3133-3159.
- [35] K. Hanabusa, M. Yamada, M. Kimura, H. Shirai, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 35 (1996) 1949-1951.
- [36] T. Kato, T. Kutsuna, K. Hanabusa, M. Ukon, *Adv. Mater.*, 10 (1998) 606-608.
- [37] (a) C. Fouquey, J.-M. Lehn, A.-M. Levelut, *Adv. Mater.*, 2 (1990) 254-257; (b) J.-M. Lehn, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, 69 (1993) 1-17.
- [38] T. Gulik-Krzywicki, C. Fouquey, J.-M. Lehn, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 90 (1993) 163-167.
- [39] F.H. Beijer, R.P. Sijbesma, H. Kooijman, A.L. Spek, E.W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.*, 120 (1998) 6761-6769.
- [40] J. Pramaza, S.G. Wierschke, W.L. Jorgensen, *J. Am. Chem. Soc.*, 113 (1991) 2810-2819.
- [41] R.P. Sijbesma, F.H. Beijer, L. Brunsveld, B.J.B. Folmer, J.H.K.K. Hirschberg, R.F.M. Lange, J.K.L. Lowe, E.W. Meijer, *Science*, 278 (1997) 1601-1604.
- [42] M. Antonietti, C. Burger, A. Thünemann, *Trends Polym. Sci.*, 5 (1997) 262-267.
- [43] G. ten Brinke, O. Ikkala, *Trends Polym. Sci.*, 5 (1997) 213-217.
- [44] J. Ruokolainen, J. Tanner, O. Ikkala, G. ten Brinke, *Macromolecules*, 31 (1998) 3532-3536.
- [45] J. Ruokolainen, R. Mäkinen, M. Torkkeli, T. Mäkelä, R. Serimaa, G. ten Brinke, O. Ikkala, *Science*, 280 (1998) 557-560.
- [46] D. Tanner, J.A. Fitzgerald, B.R. Phillips, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl. Adv. Mater.*, 28 (1989) 649-654.

# TÉCNICAS VOLTAMPEROMÉTRICAS UTILIZABLES EN LA CARACTERIZACIÓN DE NUEVOS MATERIALES ORGÁNICOS

**José M. Pingarrón**

*Departamento de Química Analítica,  
Facultad de Ciencias Químicas,  
Universidad Complutense de Madrid,  
28040-Madrid, España*

## **Resumen**

Se repasan los fundamentos y las características de las técnicas voltamperométricas que se utilizan con mayor frecuencia para caracterizar, desde el punto de vista electroquímico, materiales orgánicos electroactivos.

*Palabras clave:* voltamperometría de barrido lineal, voltamperometría cíclica

## **1. Introducción**

Las técnicas voltamperométricas se emplean cada vez más profusamente para caracterizar desde el punto de vista redox, es decir desde el punto de vista de su capacidad para donar o aceptar electrones, los nuevos materiales que se sintetizan en los laboratorios. Esta caracterización proporciona una importante información sobre las propiedades químicas, estructurales y electroquímicas de dichos materiales por lo que se ha convertido hoy en día en una herramienta usual en los laboratorios dedicados al estudio de nuevos materiales tanto orgánicos como inorgánicos. En esta comunicación se abordarán los fundamentos, metodología y aplicabilidad de las técnicas voltamperométricas más comunes, en particular la voltamperometría de barrido lineal y la voltamperometría cíclica, para finalizar mostrando algún ejemplo de aplicación de esta última a la caracterización de materiales orgánicos.



## 2. Aspectos experimentales

La implementación experimental de las técnicas voltamperométricas implica la utilización de lo que se denomina un montaje potencioestático de tres electrodos. En este montaje la diferencia de potencial entre el electrodo de trabajo (electrodo en el cual se estudia la reacción electroquímica) y el electrodo de referencia es estabilizada automáticamente mediante un potencioestado. Además, se emplea un electrodo auxiliar o contraelectrodo con objeto de minimizar la caída óhmica. La obtención experimental de un voltamperograma se lleva a cabo variando de manera continua el potencial que se aplica a través de la interfase electrodo-disolución y midiendo la corriente resultante. La representación gráfica de este experimento proporciona curvas intensidad (i)-potencial (E), en las que la corriente se representa en el eje de ordenadas y el potencial en el eje de abscisas.

Por otro lado, las técnicas voltamperométricas que se van a comentar se enmarcan dentro de lo que se denomina técnicas en régimen de difusión pura, es decir que se realizan en disoluciones *no agitadas*, donde el modo predominante de transporte de masa se limita a la difusión. La contribución teórica más significativa de este tipo de voltamperometría fue publicada en 1964 por Nicholson y Shain [1].

## 3. Voltamperometría de barrido lineal

En esta técnica (LSV en la terminología anglosajona) el potencial aplicado se varía linealmente con el tiempo desde un potencial inicial,  $E_i$ , hasta un potencial final,  $E_f$ , a una velocidad constante,  $v$  ( $V s^{-1}$ ), como se aprecia en la Figura 1a. En la Figura 1b se muestra, a modo de ejemplo, el voltamperograma obtenido con un electrodo de Pt en una disolución  $10^{-3} M$  de  $Fe^{2+}$  en medio HCl 1M.

Generalmente, el barrido de potencial se comienza a un valor de  $E_i$  al cual no hay electrolisis, realizándose dicho barrido en la dirección apropiada (barrido positivo o negativo) para obtener la respuesta electroquímica (oxidación o reducción de la especie electroactiva) deseada. En el ejemplo de la Figura 1b se eligió un valor de  $E_i$  de 0.0 V, apreciablemente menos positivo que el valor del potencial formal del par  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  en HCl 1M, 0.46 V, lo que permite aplicar dicho potencial  $E_i$  sin alterar el estado de oxidación del analito en la superficie del electrodo. En el caso en el que la especie en disolución fuera  $Fe^{3+}$ , un potencial apropiado para  $E_i$  sería, por ejemplo, 1.0 V. Si no se conociera el valor del potencial formal o incluso el estado de oxidación inicial de la especie en disolución, el valor del potencial a circuito abierto suele ser una buena elección para  $E_i$ .

Los dos parámetros importantes en la voltamperometría de barrido lineal son la *corriente de pico*,  $i_p$ , y el *potencial de pico*,  $E_p$ , que obviamente son la corriente y el potencial en el pico del voltamperograma, respectivamente, como se muestra en la Figura 1b. Para un *sistema reversible*, la corriente de pico está definida por la ecuación de Randles-Sevcik [2]:

$$i_p = (2.69 \times 10^5) n^{3/2} A D^{1/2} v^{1/2} C \quad (1)$$

donde  $i_p$  está expresada en amperios,  $n$  es el número de electrones transferidos en la reacción electroquímica,  $A$  es el área del electrodo en  $\text{cm}^2$ ,  $D$  el coeficiente de difusión de la especie que se oxida o se reduce en  $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ,  $C$  la concentración de dicha especie en la disolución en  $\text{moles cm}^{-3}$  y  $v$  es la velocidad de barrido de potencial en  $\text{V s}^{-1}$ .

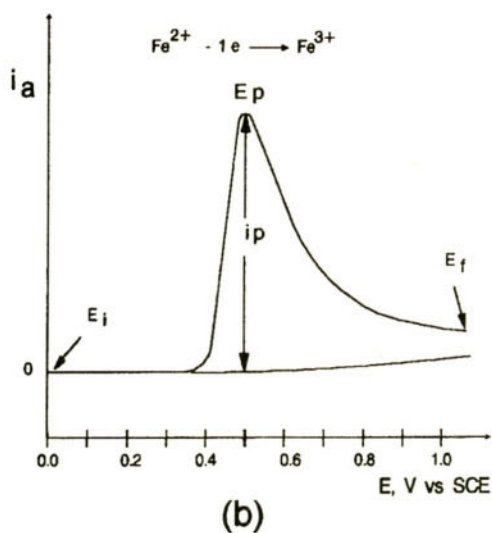
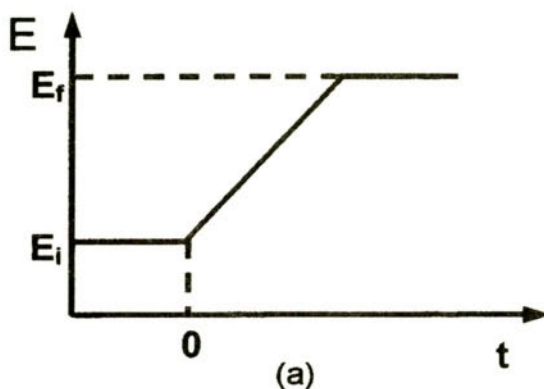


Figura 1. (a) Barrido lineal de potencial comenzando en  $E_i$  y acabando en  $E_f$ ; (b) Voltamperograma de barrido lineal sobre un electrodo de Pt para  $\text{Fe}^{2+}$   $10^{-4} \text{ M}$  en medio  $\text{HCl}$   $1 \text{ M}$ . La línea a trazos corresponde al voltamperograma de la disolución de  $\text{HCl}$   $1 \text{ M}$  sin  $\text{Fe}^{2+}$ ;  $v = 1 \text{ V s}^{-1}$ .

El potencial de pico viene definido (por ejemplo para una reacción de reducción) por la ecuación:

$$E_p = E_{Ox/Red}^{0'} - \frac{0.029}{n} \quad (2)$$

donde  $E_p$  y  $E_{Ox/Red}^{0'}$  están expresados en voltios y  $E_{Ox/Red}^{0'}$  es el potencial formal corregido para el electrodo de referencia utilizado. Debido a que en ocasiones el valor de  $E_p$  puede resultar difícil de medir experimentalmente, algunas veces es más conveniente utilizar el valor del potencial para  $i_p/2$ , llamado *potencial de semipico*,  $E_{p/2}$ , que viene dado por:

$$E_{p/2} = E_{1/2} + \frac{28.0}{n} \text{ mV} \quad (3)$$

a 25°C. Un diagnóstico adecuado para un sistema reversible es por consiguiente:

$$|E_p - E_{p/2}| = \frac{56.5}{n} \text{ mV} \quad (\text{a } 25^\circ\text{C}) \quad (4)$$

Las ecuaciones anteriores muestran que para un sistema reversible,  $E_p$  es independiente de la velocidad de barrido de potencial y que  $i_p$  es proporcional a  $v^{1/2}$ , por lo que una representación de  $i_p$  frente a  $v^{1/2}$  debe proporcionar una línea recta, lo que indica un control de la corriente por difusión.

Para una reacción *totalmente irreversible*, la corriente de pico viene dada por la ecuación:

$$i_p = (2.99 \times 10^5) n (\alpha a)^{1/2} A C D^{1/2} v^{1/2} \quad (5)$$

donde  $\alpha$  es el coeficiente de transferencia de carga y  $n$ , es el número de electrones implicado en la etapa determinante de la velocidad del proceso electroquímico. Las unidades son las mismas que en el caso de los sistemas reversibles. Así pues, para un sistema totalmente irreversible,  $i_p$  también es proporcional a  $C$  y a  $v^{1/2}$ . Sin embargo, ahora el potencial de pico  $E_p$  ya no es independiente de la velocidad de barrido de potencial, como se muestra en la siguiente ecuación:

$$E_p = E^{0'} - \frac{RT}{\alpha n_a F} \left[ 0.780 + \ln \left( \frac{D^{1/2}}{k^0} \right) + \ln \left( \frac{\alpha n_a F v}{RT} \right)^{1/2} \right] \quad (6)$$

Así, el valor de  $E_p$  se desplaza (por ejemplo en sentido negativo para una reducción)  $1.15RT/\alpha n_a F$  (ó  $30/\alpha n_a$  mV a 25°C) por cada década de aumento en  $v$ . Es importante señalar que en este caso  $E_p$  viene afectado por un sobrepotencial de activación con respecto a  $E^0$  que está relacionado con la constante de velocidad de transferencia de carga heterogénea  $k^0$ . También puede demostrarse que a 25°C:

$$|E_p - E_{p/2}| = \frac{47.7}{\alpha n_a} \text{ mV} \quad (7)$$

En general puede decirse que los sistemas irreversibles dan voltamperogramas que son más anchos y achatados que los reversibles. A partir de la expresión que relaciona  $i_p$  con  $E_p$ :



$$i_p = 0.227 n F A C k^0 \exp \left[ - \left( \frac{\alpha n F}{RT} \right) (E_p - E^{o'}) \right] \quad (8)$$

Representando  $\ln i_p$  frente a  $E_p - E^{o'}$  (suponiendo que  $E^{o'}$  pueda conocerse) para diferentes velocidades de barrido de potencial, se obtendrá una línea recta de pendiente  $-(\alpha n F/RT)$  y de ordenada en el origen proporcional a  $k^0$ .

Un aspecto esencial en toda técnica voltamperométrica es la *corriente de fondo*, que se ha representado por una línea discontinua en la Figura 1b y que está compuesta por una corriente residual debida a impurezas electroactivas del disolvente, electrolito soporte, etc., y por la corriente de carga. La corriente de pico debe medirse siempre de forma que no incluya esta corriente de fondo, para lo cual suele extrapolarse la línea base de corriente que precede a la corriente faradámica y medir  $i_p$  por diferencia. Alternativamente, puede realizarse un barrido por separado, a la misma velocidad, de la disolución del electrolito soporte y tomar  $i_p$  como la diferencia entre la corriente de pico medida desde el cero de intensidad y la corriente de fondo al mismo potencial. La corriente de carga viene dada por la siguiente ecuación:

$$|i_c| = A C_d v \quad (9)$$

donde  $A$  es el área del electrodo en  $\text{cm}^2$  y  $C_d$  es la capacitancia de la doble capa por centímetro cuadrado. Es importante señalar que mientras que  $i_p$  varía con  $v^{1/2}$ ,  $i_c$  lo hace de manera directamente proporcional, por lo que esta componente de la corriente se hace más importante a velocidades de barrido elevadas. Además, ya que  $C_d$  es función del potencial,  $i_c$  también es función de  $E$ . Asimismo,  $C_d$  no es necesariamente una función lineal de  $E$ , de modo que la extrapolación lineal de la línea base sobre un gran intervalo de potencial puede dar lugar a un error significativo en la medida de  $i_p$ .

A partir de las ecuaciones para  $i_p$  e  $i_c$  en el caso de un sistema reversible y considerando que  $D = 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  y  $C_d = 20 \mu\text{F cm}^{-2}$ , se obtiene que:

$$\frac{|i_c|}{i_p} = \frac{(2.4 \times 10^{-8}) v^{1/2}}{n^{3/2} C} \quad (10)$$

por lo que para valores de  $v$  elevados y bajas concentraciones los voltamperogramas de barrido lineal dejan de ser utilizables. Este efecto fija a menudo el límite de la máxima velocidad de barrido útil. Desde un punto de vista analítico, esto hace que los límites de detección alcanzables por esta técnica sean del orden de  $10^{-5} \text{ M}$ , en el mejor de los casos.

Por otra parte, la voltamperometría de barrido lineal es una técnica muy eficiente para investigar la existencia de reacciones químicas homogéneas acopladas a las reacciones electrónicas, especialmente cuando se extiende a la voltamperometría cíclica como se comentará en la sección siguiente. Puede obtenerse considerable información a partir de la variación de  $i_p$  y de  $E_p$  con la velocidad de barrido de potencial [3]. En general, las conclusiones basadas en las medidas de corriente son más seguras como diagnóstico de los mecanismos electrónicos que las basadas en las

medidas de potencial, ya que ciertos factores experimentales como la caída óhmica  $iR$ , los potenciales de unión o el estado de la superficie del electrodo, pueden desplazar los potenciales significativamente.

Finalmente, señalar que la adsorción de la especie electroactiva sobre la superficie del electrodo puede detectarse mediante esta técnica teniendo en cuenta que la relación  $i/v$  permanece prácticamente constante al aumentar la velocidad de barrido de potencial.

#### 4. Voltamperometría cíclica

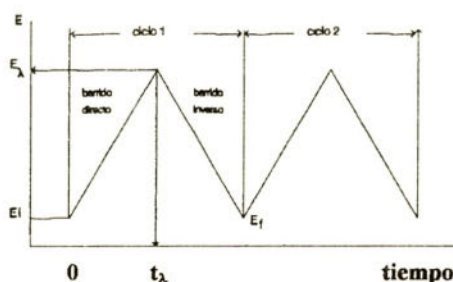
La voltamperometría cíclica es probablemente la técnica electroquímica más eficiente y versátil para el estudio de los mecanismos de las reacciones electródicas. Constituye una extensión lógica de la voltamperometría de barrido lineal, realizándose una inversión en el sentido del barrido de potencial. De este modo, se aplica al electrodo de trabajo una señal de excitación triangular como la que se muestra en la Figura 2a, en la que el potencial se barre linealmente desde un valor inicial  $E_i$  hasta alcanzar un valor  $E_a$  denominado potencial de inversión, al cual se invierte la dirección del barrido hasta alcanzar un potencial final  $E_f$ . Como es obvio, hasta alcanzar el potencial de inversión, la rampa de potencial es la característica de la voltamperometría de barrido lineal que se ha visto en la sección anterior.

Aunque el barrido de potencial frecuentemente se termina al final del primer ciclo ( $E_i$ ), se puede continuar realizando ciclos sucesivos lo que justifica la terminología de voltamperometría cíclica. La línea a trazos de la Figura 2a representa un segundo ciclo. Por otra parte, si bien es posible utilizar una velocidad de barrido diferente en el barrido inverso, no se suele emplear y solo se considerará el caso de una onda triangular simétrica.

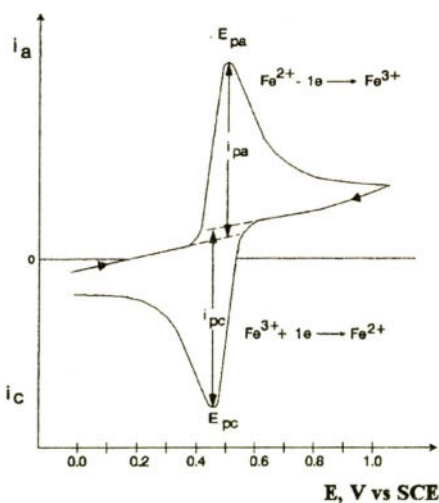
Para obtener un voltamperograma cíclico, se mide la corriente que pasa por el electrodo de trabajo en una disolución sin agitar durante el barrido de potencial. Para un sistema reversible, si el potencial de inversión está como mínimo  $35/n$  mV más allá del potencial de pico obtenido en el barrido directo, el hábito de la curva en el barrido inverso es básicamente análogo al de la curva directa registrada en la dirección opuesta en el eje de intensidad. A modo de ejemplo, en la Fig. 2b se muestra el voltamperograma cíclico obtenido sobre un electrodo de pasta de carbono para una disolución de  $Fe^{2+}$   $10^{-3}$  M en  $H_2SO_4$  1 M como electrolito soporte. Las flechas indican la dirección del barrido de potencial.

Durante el barrido directo (positivo en este caso), se alcanza un valor de potencial suficientemente positivo como para provocar la oxidación del  $Fe^{2+}$ . Como se vio en la sección anterior, esta oxidación da lugar a una corriente anódica que aumenta rápidamente hasta que la concentración de  $Fe^{2+}$  en la superficie del electrodo se aproxima a cero. La corriente decae a continuación a medida que se produce el agotamiento de  $Fe^{2+}$  en las cercanías del electrodo debido a su conversión en  $Fe^{3+}$ . Después de invertir la dirección del barrido de potencial (barrido inverso), la oxidación prosigue, como lo demuestra la corriente anódica, hasta que el potencial aplicado se hace suficientemente negativo como para causar la reducción del  $Fe^{3+}$  acumulado. Dicha reducción

viene señalada por la aparición de una corriente catódica. De nuevo ahora, dicha corriente aumenta a medida que el potencial se hace menos positivo hasta que la reducción de  $\text{Fe}^{3+}$  provoca el agotamiento de esta especie en la región cercana al electrodo, produciéndose por tanto la aparición de un pico de corriente y su posterior disminución. En resumen, en el barrido directo se genera electroquímicamente  $\text{Fe}^{3+}$  como se demuestra por la corriente anódica, mientras que en el barrido inverso este  $\text{Fe}^{3+}$  es reducido de nuevo a  $\text{Fe}^{2+}$  como lo muestra la corriente catódica. De esta manera, la voltamperometría cíclica es capaz de generar rápidamente una nueva especie durante el barrido directo y a continuación probar su existencia en el barrido inverso. Este es un aspecto muy importante de la técnica que le confiere un gran poder de diagnóstico para el estudio de las reacciones electródicas.



(a)



(b)

Figura 2. (a) Señal de excitación potencial-tiempo triangular utilizada en voltamperometría cíclica; (b) Voltamperograma cíclico de  $\text{Fe}^{2+}$  en medio  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 M



Los parámetros de interés en voltamperometría cíclica son las magnitudes de las corrientes de pico,  $i_{pa}$  e  $i_{pc}$ , o mejor aún su relación  $i_{pa}/i_{pc}$ , y la separación entre los potenciales de pico,  $E_{pa} - E_{pc}$ . La medida de las intensidades de pico implica la extrapolación de una línea base que se suele tomar como la corriente existente antes de que el pico comience a desarrollarse en cada uno de los barridos (véase líneas a trazos en la Figura 2b). El establecimiento de una línea base correcta es esencial para la medida exacta de las corrientes de pico, lo que no siempre es sencillo particularmente en sistemas complejos, ya que esta línea base no es la misma que la corriente residual obtenida en un experimento idéntico con solo el electrolito soporte.

Un sistema reversible con un producto de la reacción electroquímica estable puede identificarse por voltamperometría cíclica midiendo la diferencia entre  $E_{pa}$  y  $E_{pc}$ . En este caso:

$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} \approx \frac{59}{n} \text{ mV} \quad (11)$$

a 25°C, donde  $n$  es el número de electrones transferidos y  $E_{pa}$  y  $E_{pc}$  son los potenciales de pico anódico y catódico, respectivamente, medidos en mV. Esta separación de  $59/n$  mV para  $\Delta E_p$  es independiente de la velocidad de barrido de potencial para un par reversible, si bien es ligeramente dependiente del potencial de inversión  $E_{\lambda}$ , aunque siempre próxima a  $59/n$  mV.

El potencial intermedio entre los dos potenciales de pico es el valor del potencial formal del par redox (obviamente con respecto al electrodo de referencia que se utilice):

$$E^0 = \frac{E_{pa} + E_{pc}}{2} \quad (12)$$

Análogamente, los valores de  $i_{pa}$  e  $i_{pc}$  son iguales para un sistema reversible sin complicaciones cinéticas, es decir, en este caso la relación  $i_{pa}/i_{pc} \approx 1$ , independientemente de la velocidad de barrido de potencial y de  $E_{\lambda}$  (siempre y cuando sea mayor de  $35/n$  mV del potencial del pico directo). La desviación de la unidad de la relación  $i_{pa}/i_{pc}$  es indicativa de complicaciones cinéticas o de otro tipo en el proceso electródico [2,3].

En el caso de sistemas irreversibles y cuasi-reversibles la ecuación (11) no es aplicable y la separación entre los potenciales de pico es mayor de  $59/n$  mV y depende de la velocidad de barrido. Incluso para los sistemas completamente irreversibles puede no observarse ningún pico en el barrido inverso. Se ha demostrado [4] que para una velocidad de barrido dada,  $\Delta E_p$  aumenta a medida que la constante de velocidad heterogénea  $k^0$  del sistema disminuye. Del mismo modo, para un sistema con una constante de velocidad dada, la separación entre los picos aumenta al aumentar la velocidad de barrido.

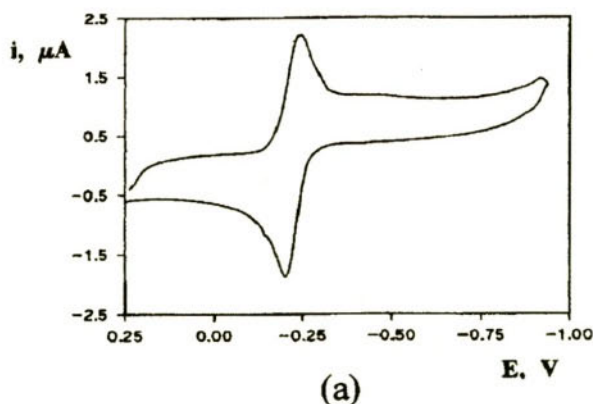
Por otra parte, es importante señalar que la no reversibilidad también afecta a la relación entre las corrientes de pico. Cuanto más irreversible sea un sistema, más pequeño será el valor de  $i_p$  en el barrido inverso. Esto se debe a menudo tanto a una  $k^0$  menor, como al hecho de que una parte significativa del producto de la reacción electródica haya difundido desde la superficie del electrodo durante el tiempo necesario para alcanzar el pico en el barrido inverso.

En la mayoría de los experimentos de voltamperometría cíclica se emplean velocidades de barrido entre 5 y 1000  $\text{mV s}^{-1}$ , si bien la instrumentación moderna permite utilizar velocidades de barrido superiores. Empleando electrodos convencionales no se suelen emplear velocidades más rápidas de 100  $\text{V s}^{-1}$  debido a la caída óhmica y a la corriente de carga.

En cuanto a las aplicaciones, la voltamperometría cíclica es una técnica cada vez más utilizada en todos los campos de la Química como método de estudio de los estados redox, ya que permite barre rápidamente un amplio intervalo de potenciales tanto para especies oxidables como reducibles. Este hecho, junto con la escala de tiempo variable de la técnica y su aceptable sensibilidad hacen de ella una de las técnicas electroquímicas más versátiles de que se dispone. Debe señalarse, no obstante, que su mayor utilidad radica en su empleo como herramienta de diagnóstico para obtener información cualitativa. Sin embargo, las medidas cuantitativas (de velocidades o de concentraciones) se obtienen mejor por otras técnicas (cronotécnicas, de impulsos o hidrodinámicas).

## 5. Aplicación a la caracterización electroquímica de nuevos materiales orgánicos

Las técnicas voltamperométricas, y en particular la voltamperometría cíclica, son una herramienta fundamental para la caracterización de los nuevos materiales orgánicos. Así, como ejemplo, puede citarse el estudio de moléculas aceptoras de electrones derivadas del TCNQ y del DCNQI [5]. La Figura 3 muestra los voltamperogramas cíclicos obtenidos con un electrodo de carbono vitrificado en acetonitrilo. Como puede apreciarse, los derivados del tipo TCNQ muestran una sola onda de reducción de dos electrones, formando el dianión correspondiente, mientras que los derivados del tipo DCNQI presentan dos ondas de reducción al radical aniónico correspondiente y al dianión. A partir de las medidas de los potenciales característicos de las respuestas obtenidas y de la determinación, en algún caso, del número de electrones implicado mediante coulombimetría a potencial controlado [2] se pueden extraer importantes consecuencias acerca de la capacidad aceptora de estas moléculas.



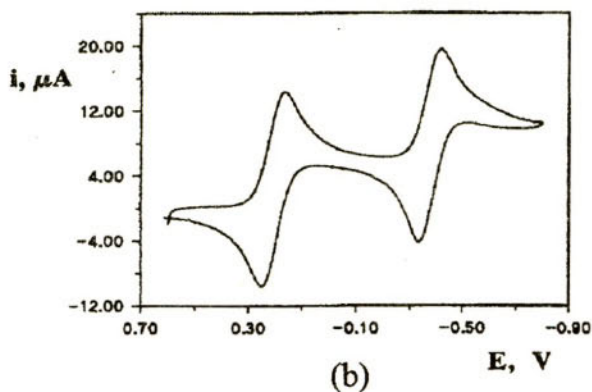


Figura 3. Voltamperogramas cíclicos característicos de (a) tetraciano derivados del tipo TCNQ; (b)  $N,N'$ -diciano diimina derivados [5]

## 6. References

- [1] R.S. Nicholson, I. Shain, *Anal. Chem.* 36 (1964) 706.
- [2] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, New York, 1980.
- [3] P.T. Kissinger, W.R. Heineman, *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry*, Marcel Dekker, New York, 1996.
- [4] R.S. Nicholson, *Anal. Chem.* 37 (1965) 667.
- [5] P. de la Cruz, N. Martín, F. Miguel, C. Seoane, A. Albert, F.H. Cano, A. González, J.M. Pingarrón, *J. Org. Chem.*, 57 (1992) 6192.



# NUEVAS SÍNTESIS DE FRAGMENTOS DE FULLERENOS

A. M. Echavarren\*, Ó. de Frutos,  
T. Granier y B. Gómez-Lor

Departamento de Química Orgánica,  
Universidad Autónoma de Madrid,  
Cantoblanco, 28049 Madrid

## Abstract

En esta comunicación se revisarán las principales rutas de síntesis de fragmentos de fullerenos y se discutirá una nueva aproximación basada en la reacción de arilación intramolecular catalizada por paladio.

**Keywords:** Fullerenos. Poliarenos. Coranulenos. Arilación. Paladio.

## 1. Introducción

El aislamiento del fullereno  $C_{60}$ <sup>1</sup> y de otros fullerenos superiores<sup>2</sup> ha despertado el interés en la química de los hidrocarburos policíclicos aromáticos cóncavos<sup>3</sup> con la finalidad de obtener

\* E-mail: anton.echavarren@uam.es.

<sup>1</sup> (a) Kroto, H. W.; Allaf, A. W.; Balm, S. P. *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 1213. (b) Acc. *Chem. Res.* **1992**, *25*(3), número monográfico sobre fullerenos. (c) Hirsch, A. *The Chemistry of the Fullerenes*; Thieme: Stuttgart, 1994. Revisión sobre el mecanismo de formación de los fullerenos: (d) Goroff, N. S. *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 77.

<sup>2</sup>  $C_{54}$ : (a) Piskoti, C.; Yarger, J.; Zettl, A. *Nature* **1998**, *393*, 771.  $C_{50}$ : (b) Ajie, H.; Álvarez, M. M.; Anz, S. J.; Beck, R. D.; Diederich, F.; Fostiropoulos, K.; Huffman, D. R.; Krätschmer, W.; Rubin, Y.; Schriver, K. E.; Sensharma, D.; Whetten, R. L. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 8630.  $C_{52}$ : (c) Ettl, R.; Chao, I.; Diederich, F.; Whetten, R. L. *Nature* **1991**, *353*, 149.  $C_{58}$ : (d) Diederich, F.; Whetten, R. L.; Thilgen, C.; Ettl, R.; Chao, I.; Álvarez, M. M. *Science* **1991**, *254*, 1768.  $C_{80}$ : (e) Henrich, F. H.; Michel, R. H.; Fischer, A.; Richard-Schneider, S.; Gilb, S.; Kappes, M. M.; Fuchs, D.; Bürk, M.; Kobayashi, K.; Nagase, S. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1732.  $C_{84}$ : (f) Dennis, T. J. S.; Kai, T.; Tomiyama, T.; Shinohara, H. *Chem. Commun.* **1998**, 619. Fullerenos superiores: (g) Diederich, F.; Ettl, R.; Rubin, Y.; Whetten, R. L.; Beck, R.; Álvarez, M.; Anz, S.; Sensharma, D.; Wudl, F.; Khemani, K. C.; Kock, A. *Science* **1991**, *252*, 548. (h) Gromov, A.; Lebedkin, S.; Ballenweg, S.; Avent, A. G.; Taylor, R.; Krätschmer, W. *Chem. Commun.* **1997**, 209.

<sup>3</sup> Revisiones más recientes: (a) Rabideau, P. W.; Sygula, A. *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 235. (b) Scott, L. T. *Pure Appl. Chem.* **1996**, *68*, 291. (c) Faust, R. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1429. (d) Mehta, G.; Rao, H. S. P. *Tetrahedron* **1998**, *54*, 13325.

fragmentos de la superficie del  $C_{60}$  y poder comparar la reactividad de éste con la de los compuestos modelos. En especial, resultaría deseable analizar la progresión en las propiedades y la reactividad de estos fragmentos conforme aumenta su tamaño y se aproxima a la topología esférica del fullereno  $C_{60}$  u otros fullerenos. El interés en estos poliarenos también radica en que se ha propuesto que podrían ser precursores directos de fullerenos.<sup>4,5</sup>

Los poliarenos fragmentos de los fullerenos son, como los fullerenos, aceptores de electrones. Así, la reducción del coranuleno (**1**) con metales alcalinos o electroquímicamente ocurre con gran facilidad.<sup>6</sup> En el caso de la reducción con metales alcalinos el comportamiento varía según el metal utilizado. Así, la reducción con Li da lugar a la especie tetraaniónica, mientras que con K se forma el dianión con una pequeña proporción del trianión (*Esquema 1*).<sup>7</sup> En el primer caso, el estudio sobre derivados sustituidos ha permitido observar parejas de dímeros diastereoisoméricos y determinar por  $^1H$  y  $^7Li$  NMR que el tetraanión forma una estructura tipo sándwich de coranulenos con 4 iones  $Li^+$  en el interior y 2 iones sobre cada una de las caras externas donde los cuatro iones del interior se pueden intercambiar con los del exterior. Los dos coranulenos tetraaniónicos permanecen a la misma distancia.<sup>8,9,10</sup> Además, cálculos teóricos semiempíricos apuntan a que los coranulenos adoptan una conformación de "cuencos superpuestos" y a una baja barrera de doble inversión sincronizada de ambos "cuencos" (*Esquema 1*).

## 2. Síntesis pirolíticas de hidrocarburos aromáticos cóncavos

El coranuleno (o [5]circuleno,  $C_{20}H_{10}$ , (**1**))<sup>11</sup> es el hidrocarburo no plano más sencillo que presenta curvatura. Esta curvatura está producida por la fusión de cinco anillos de seis miembros

<sup>4</sup> Recientemente se ha observado la formación de  $C_{60}^{+}$  en la EM de poliiinos cíclicos: (a) Tobe, Y.; Nakagawa, N.; Naemura, K.; Wakabayashi, T.; Shida, T.; Achiba, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4544. (b) Rubin, Y.; Parker, T.; Pastor, S. J.; Jalisatgi, S.; Boule, C.; Wilkins, C. L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1226. Formación de  $C_{60}$  a partir de hidrocarburos cóncavos: (c) Crowley, C.; Kroto, H. W.; Taylor, R.; Walton, D. R. M.; Bratcher, M. S.; Cheng, P.-C.; Scott, L. S. *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 9215.

<sup>5</sup> (a) Rubin, Y. *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1009. (b) Diederich, F.; Rubin, Y. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1101.

<sup>6</sup> (a) Janata, J.; Gendell, J.; Ling, C.-Y.; Barth, W.; Wackes, L.; Mark, H. B.; Lawton, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 3056. (b) Ayalon, A.; Rabinovitz, M.; Cheng, P.-C.; Scott, L. T. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1636. (c) Rabideau, P. W.; Marcinow, Z.; Sygula, R.; Sygula, A. *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 6351. (d) Plater, M. J.; Rzepa, H. S.; Stoppa, F.; Stossel, S. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1994**, 399.

<sup>7</sup> Baumgarten, M.; Gherghel, L.; Wagner, M.; Weitz, A.; Rabinovitz, M.; Cheng, P.-C.; Scott, L. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6254.

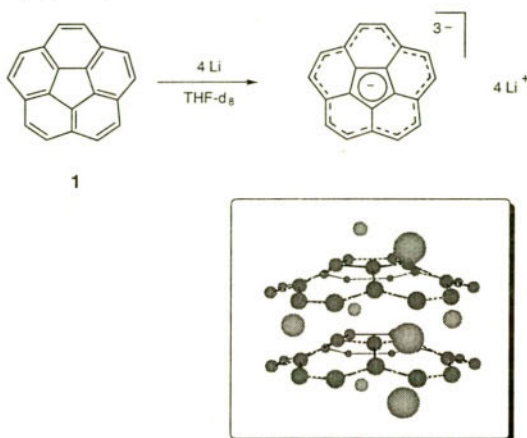
<sup>8</sup> Ayalon, A.; Sygula, A.; Cheng, P.-C.; Rabinovitz, M.; Rabideau, P. W.; Scott, L. T. *Science* **1994**, *265*, 1065.

<sup>9</sup> La estructura guardada de ciertas emajanza con la descripción para la estructura dimer de la cepental en estado sólido: Haag, R.; Fleischer, R.; Stalke, D.; de Meijere, A. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1492.

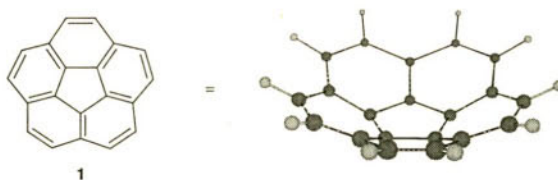
<sup>10</sup> La naturaleza dimer también se ha puesto de manifiesto con un estudio de autodifusión del tetralitio coranuleno: Cohem, Y.; Ayalon, A. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 816.

<sup>11</sup> Revisión sobre [m]circulenos: (a) Siegel, J. S.; Seiders, T. J. *Chem. Britain* **1995**, 313. (b) Yamamoto, K.; Matsubara, H. *J. Synth. Org. Chem.* **1995**, *53*, 318.

(Esquema 1)



en torno a un anillo de ciclopentano. La difracción de rayos X del coranuleno<sup>12</sup> demostró la forma de cuenco característica de los hidrocarburos aromáticos cóncavos.



La primera síntesis del coranuleno hizo uso de reacciones clásicas en una secuencia larga y compleja (16 pasos y ca. 2% de rendimiento) que, a pesar de ser muy notable, no permitía obtener cantidades apreciables de compuesto.<sup>13</sup> No fue hasta que Scott describió la síntesis basada en la pirólisis rápida a vacío (FVP) del 7,10-dietinilfluoranteno<sup>14</sup> que se han podido obtener cantidades suficientes para llevar a cabo el estudio de sus propiedades. Se han utilizado diferentes derivados 7,10-disustituídos como productos de partida tales como el dietinil-, el bis(1-bromoetenil)- y el bis(1-cloroetenil)fluoranteno, siendo este último el que permite realizar una síntesis más corta y con el mejor rendimiento (3 pasos y 24%) (Esquema 2).<sup>15,16</sup>

<sup>12</sup> Hanson, J. C.; Nordman, C. E. *Acta Crystallogr. Sect. B* **1976**, 32, 1147.

<sup>13</sup> (a) Barth, W. E.; Lawton, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 1730. (b) Barth, W. E.; Lawton, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, 380.

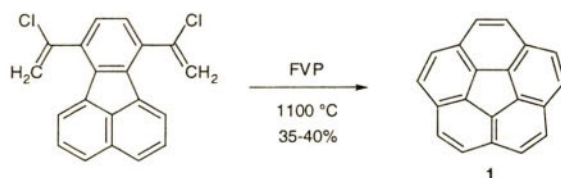
<sup>14</sup> Scott, L. T.; Hashemi, M. M.; Meyer, D. T.; Warren, H. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 7082.

<sup>15</sup> Scott, L. T.; Cheng, P.-C.; Hashemi, M. M.; Bratcher, M. S.; Meyer, D. T.; Warren, H. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 10963.

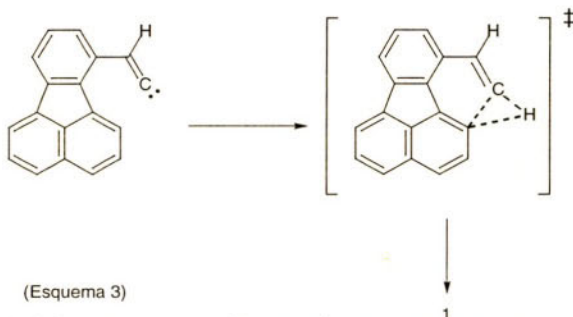
<sup>16</sup> También se ha utilizado el 7,10-bis(1-trimetilsililoxietenil)fluoranteno: Liu, C. Z.; Rabideau, P. W. *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 3437.



(Esquema 2)



La formación de los enlaces C-C se basa en la isomerización reversible de alquinos terminales a vinilidenos a temperaturas superiores a 650 °C y posterior inserción.<sup>17</sup> La inserción del vinilideno formado genera un intermedio cíclico altamente tensionado que sólo puede formarse gracias a la elevada temperatura utilizada (> 1000 °C) que permite la deformación de la geometría de la molécula. La alta tensión estérica de los intermedios explica los casi siempre bajos rendimientos (< 10%) en las reacciones de FVP para formar hidrocarburos policíclicos cóncavos (*Esquema 3*).



Aunque los vinilidenos son intermedios comúnmente propuestos en este tipo de procesos que transcurren a altas temperaturas, estudios teóricos recientes sugieren que no son realmente mínimos en la coordenada de transición.<sup>18</sup> En cualquier caso, la tensa geometría que se requiere en el estado de transición de estas transformaciones provoca que, en compuestos donde existan diferentes posiciones para la inserción del vinilideno, se encuentre más favorecida la que conduce a la formación de los hidrocarburos aromáticos policíclicos planos.<sup>19</sup>

Se han descrito otras síntesis del coranuleno a partir de diferentes precursores. Así, se ha obtenido **1** por extrusión de SO<sub>2</sub> de una disulfona<sup>20</sup> y por pirólisis de derivados de 4H-ciclopenta[def]fenantreno<sup>21</sup> y benzo[a]fenantreno<sup>22</sup> (*Esquema 4*).

<sup>17</sup> (a) Brown, R. F. C.; Eastwood, F. W.; Jackman, G. P. *Aust. J. Chem.* **1978**, *31*, 379. (b) Brown, R. F. C.; Eastwood, F. W.; Harrington, K. J.; McMullen, G. L. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 123. (c) Ackroyd, J.; Karpf, M.; Dreiding, A. S. *Helv. Chim. Acta* **1985**, *68*, 338.

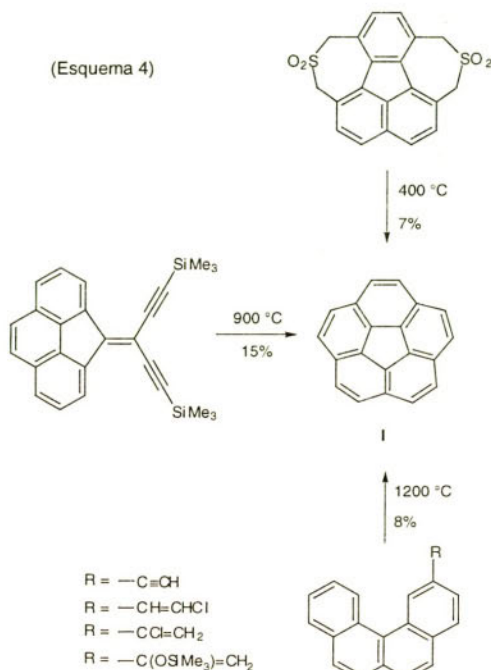
<sup>18</sup> Cioslowski, J.; Schmezzek, M.; Piskorz, P.; Moncreiff, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3773.

<sup>19</sup> Marcinow, Z.; Fronczek, F. R.; Liu, Y.-H.; Rabideau, P. W. *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 7015.

<sup>20</sup> Brochardt, A.; Fuchicello, A.; Kilway, K. V.; Baldrige, K. K.; Siegel, J. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1921.

<sup>21</sup> Zimmermann, G.; Nuechter, U.; Hagen, S.; Nuechter, M. *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 4747.

<sup>22</sup> Mehta, G.; Panda, G. *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 2145.



Esta metodología ha permitido la síntesis de hidrocarburos cóncavos mayores que el poliaréno denominado coranuleno. De esta forma se ha obtenido el ciclopentacoranuleno **2** ( $C_{22}H_{10}$ , ciclopenta[*bc*]coranuleno) con rendimientos del 10-15% [además de una cierta cantidad de coranuleno (**1**) por pérdida de  $C_2H_2$ ].<sup>23</sup> La difracción de rayos X de **2** muestra un aumento de la curvatura frente al coranuleno debido a la presencia del anillo de cinco miembros adicional.<sup>24</sup>

También se ha descrito la síntesis del hepta[5][5]circuleno ( $C_{30}H_{12}$ , diacenafto[1,2,3,4-fgh;1',2',3',4'-*opa*]antraceno, **3**) con un 6% de rendimiento, hidrocarburo que representa un fragmento del fullereno  $C_{70}$  (Esquema 5).<sup>25</sup>

Análogamente se han sintetizado los hidrocarburos  $C_{50}$  **4** ( $C_{50}H_{12}$ , diacenafto[3,2,1,8-*cdefg*;3',2',1',8'-*lmnop*]criseno)<sup>26</sup> y **5** ( $C_{40}H_{12}$ , benz[5,6]-*as*-indaceno[3,2,1,8,7-*mnpqr*]indeno[4,3,2,1-*cdef*]criseno),<sup>27</sup> denominados semifullerenos, con rendimientos del 5-10% y 5%, respectivamente (Esquema 6).

<sup>23</sup> Abdourazak, A. H.; Sygula, A.; Rabideau, P. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3010.

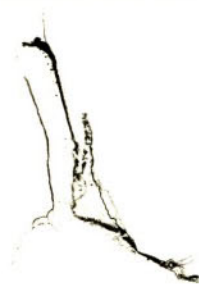
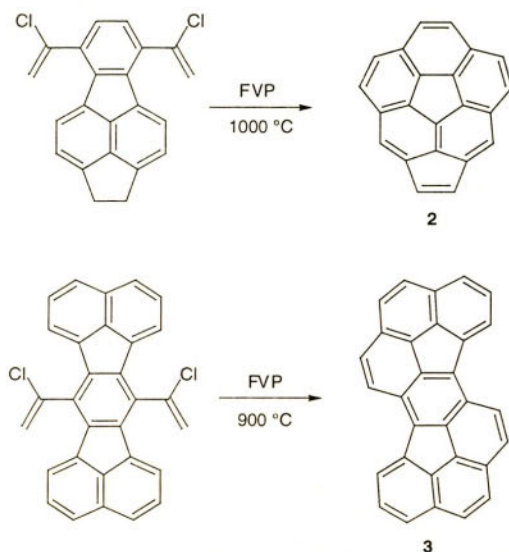
<sup>24</sup> Sygula, A.; Folsom, H. E.; Abdourazak, A. H.; Marcinow, Z.; Fronczek, F. R.; Rabideau, P. W. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 2571.

<sup>25</sup> Matsuda, M.; Matsubara, H.; Sato, M.; Okamoto, S.; Yamamoto, K. *Chem. Lett.* **1996**, 157.

<sup>26</sup> Clayton, M. D.; Marcinow, Z.; Rabideau, P. W. *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 6052.

<sup>27</sup> Abdourazak, A. H.; Marcinow, Z.; Sygula, A.; Sygula, R.; Rabideau, P. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6410.

(Esquema 5)



El poliareno **5** tiene un interés añadido ya que en un estudio teórico se había propuesto como precursor del fullereno C<sub>60</sub>.<sup>28</sup> De hecho, si se divide el fullereno C<sub>60</sub> en dos partes iguales se obtienen dos enantiómeros de **5** (Esquema 7). La hipotética dimerización de los dos enantiómeros de **5** da lugar formalmente a tres isómeros de C<sub>60</sub> siendo la forma icosaédrica la más estable.<sup>28</sup>

La ciclación se puede llevar a cabo con derivados bromoarílicos, ya que durante la pirólisis se forman radicales cuya ciclación conduce a los hidrocarburos no planos. De esta manera se han obtenido diferentes derivados del coranuleno benzocondensados como son el dibenzo[*a,g*]coranuleno (C<sub>28</sub>H<sub>14</sub>, **6**),<sup>29</sup> el derivado **7** (C<sub>30</sub>H<sub>12</sub>, diindeno[1,2,3,4-*defg*;1',2',3',4'-*mnp*]criseno)<sup>30</sup> y el compuesto **8** (C<sub>32</sub>H<sub>12</sub>, acenafto[3,2,1,8-*fgbij*]-*as*-indaceno[3,2,1,8,7,6-*pqrstuv*]piceno)<sup>29</sup> (Esquema 8).

Se han descrito recientemente dos síntesis muy parecidas del hidrocarburo **5** mediante pirólisis de derivados tribromados<sup>30,31</sup> en donde el bromo no se encuentra sobre la posición de ciclación, lo que permite cierta flexibilidad en el diseño de precursores para obtener hidrocarburos cóncavos más complejos (Esquema 9).

Siguiendo esta nueva estrategia se ha completado también la síntesis del hidrocarburo **9** con un rendimiento del 2-3% (Esquema 10).<sup>32</sup>

<sup>28</sup> McKee, M. L.; Herndon, W. C. *J. Mol. Struct. (Theochem.)* **1987**, 153, 75.

<sup>29</sup> Clayton, M. D.; Rabideau, P. W. *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 741.

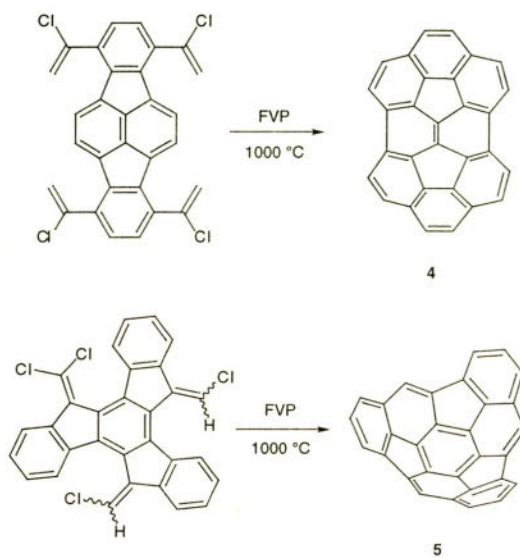
<sup>30</sup> Hagen, S.; Bratcher, M. S.; Erickson, M. S.; Zimmermann, G.; Scott, L. T. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 406.

<sup>31</sup> Mehta, G.; Panda, G.; Sarma, P. V. S. *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 5835.

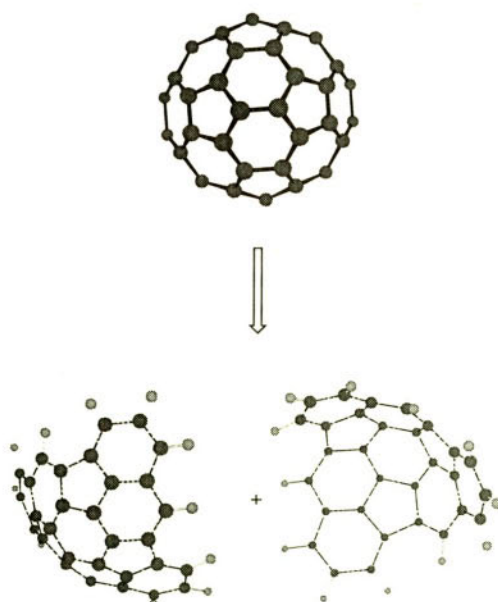
<sup>32</sup> Mehta, G.; Panda, G. *Chem. Commun.* **1997**, 2081.



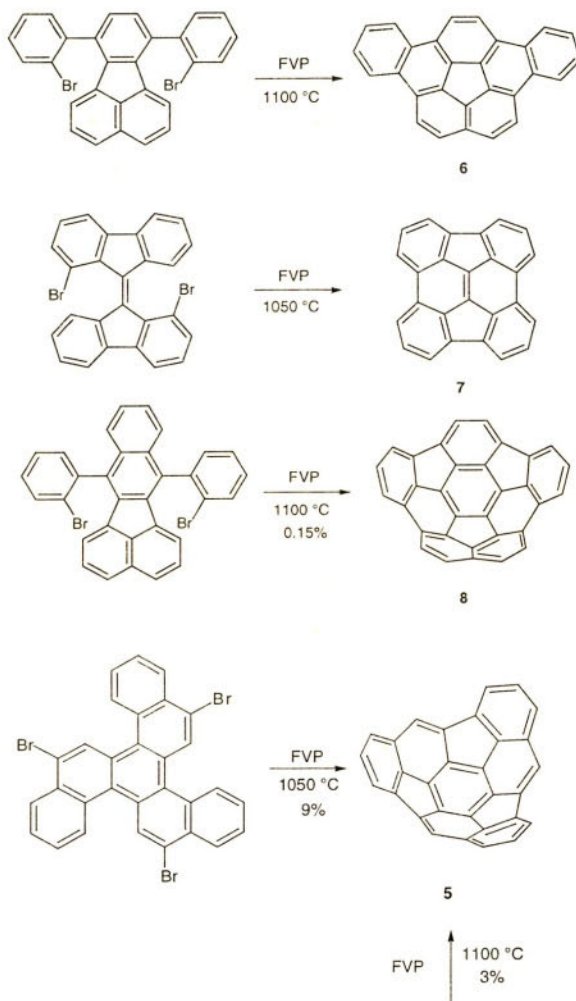
(Esquema 6)



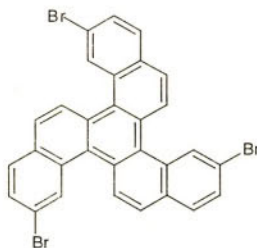
(Esquema 7)



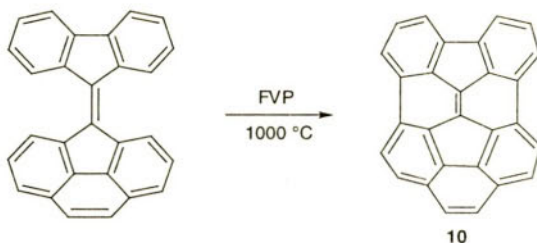
(Esquema 8)



(Esquema 9)



(Esquema 11)



A partir del decaciclono (producto comercial conocido hace más de 100 años) y por FPV a 1300 °C, se ha conseguido obtener el hidrocarburo policíclico no plano más grande, **11** (C<sub>56</sub>H<sub>12</sub>, triacenafto[3,2,1,8-*cdefg*;3',2',1',8'-*ijklm*;3'',2'',1'',8''-*opqra*]tri-fenileno), fragmento aromático que representa el 60% de la superficie del C<sub>60</sub>.<sup>34,35</sup> En la reacción también se obtienen cantidades variables de los dos productos de formación de uno y dos enlaces C-C. En diferentes experimentos también se ha observado la formación de la dicetona **12** (C<sub>46</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>, ciclopenta[*pqr*]naft-

<sup>33</sup> Hagen, S.; Christoph, H.; Zimmermann, G. *Tetrahedron* **1995**, *51*, 6961.

<sup>34</sup> Scott, L. T.; Bratcher, M. S.; Hagen, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 8743.

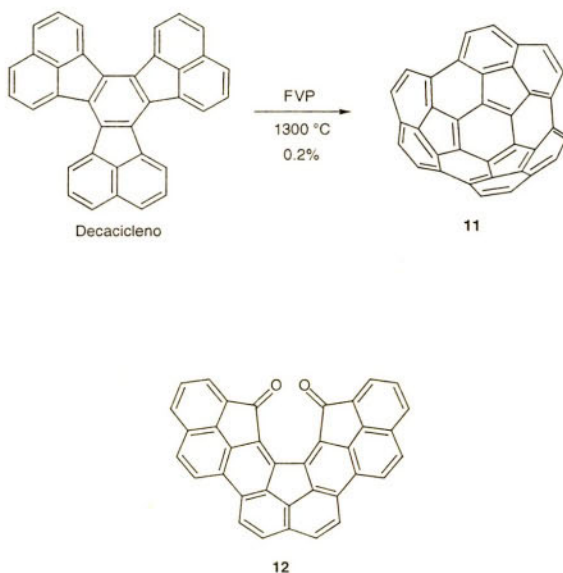
<sup>35</sup> Recientemente se ha sintetizado el poliarena 9a partir del 1,7,13-triclorodecadieno con mejor rendimiento: Ansems, R. B. M.; Bratcher, M. S.; McComas, C. C.; Scott, L. T. *Abstracts of Papers*, 216<sup>m</sup> ACS National Meeting, Boston, MA; American Chemical Society: Washington, DC, 1998; ORGN 103.



to[2',1',8':5,6,7]-*as*-indaceno[1,2,3,4-*tuva*]pícen-15,16-diona), la cual se forma por oxidación en presencia de una pequeña cantidad de aire durante la pirólisis (*Esquema 12*).<sup>36</sup>

Además de todos estos esfuerzos sintéticos, se han descrito otras aproximaciones dirigidas a la obtención de diferentes hidrocarburos aromáticos policíclicos no planos y del fullereno C<sub>60</sub>.<sup>37</sup>

(Esquema 12)



### 3. Otras síntesis de hidrocarburos aromáticos cóncavos

Aunque la pirólisis rápida a vacío (FVP) es un método adecuado para la obtención de hidrocarburos no planos, tiene la desventaja de los bajos y a veces ínfimos rendimientos, salvo en el caso del coranuleno (**1**), lo que ha limitado la obtención de cantidades apreciables de otros derivados y poder estudiar sus propiedades. Además, debido a la baja escala de los experimentos de FVP, requiere realizar numerosos ensayos para obtener cantidades suficientes de este tipo de poliarenos. Otra desventaja de la técnica FVP es el hecho de que algunos de los hidrocarburos sintetizados por este método se descomponen a temperaturas muy inferiores a las necesarias para su formación dando lugar a mezclas de productos, lo que justifica los bajos rendimientos obtenidos.

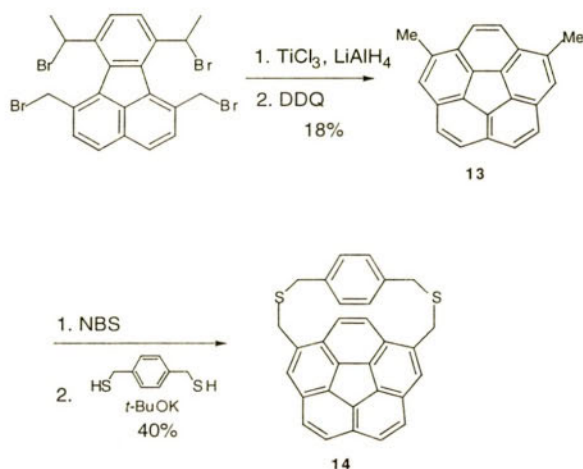
<sup>36</sup> Attar, S.; Forkey, D. M.; Olmstead, M. M.; Balch, A. L. *Chem. Commun.* **1998**, 1255.

<sup>37</sup> (a) Platter, M. J. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* **1997**, 2897. (b) Mehta, G.; Panda, G.; Shah, S. R.; Kunwar, A. C. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* **1997**, 2269. (c) Mehta, G.; Rao, K. V. *Synlett* **1995**, 319. (d) Platter, M. J. *Synlett* **1993**, 405.

Sin embargo, hasta la fecha sólo se ha descrito un método alternativo a la FVP que parece tener alguna generalidad. Este método está basado en un acoplamiento reductor de bromuros bencílicos con sales de titanio en bajo estado de oxidación.

El primer ejemplo de este tipo de transformación se demostró en la obtención del 1,8-dimetilcoranuleno (**13**) mediante el acoplamiento reductor del bromuro bencílico precursor con sales de Ti generadas por reducción in situ del  $\text{TiCl}_3$  con  $\text{LiAlH}_4$ , y posterior aromatización del producto de acoplamiento con 2,3-diciano-4,5-dicloro-1,4-benzoquinona (DDQ). El compuesto **13** se transformó posteriormente en el interesante ciclofano **14**. Tanto los estudios teóricos como los experimentales, utilizando resonancia magnética nuclear, demostraron que la presencia de la cadena ciclófánica fija la conformación del anillo de coranuleno (*Esquema 13*).<sup>38</sup>

(Esquema 13)



Utilizando esta aproximación se ha sintetizado recientemente también el derivado  $\text{C}_{50}$  **4** (*Esquema 14*; ver Esquema 6).<sup>39</sup>

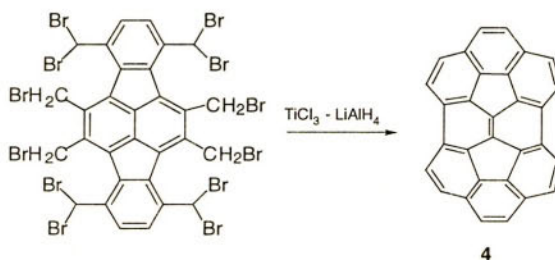
En otra aproximación se ha empleado una ciclación fotoquímica de derivados de estilbenos. Sin embargo, en este caso sólo es posible obtener **15** cuando el espaciador de los dos fragmentos de la molécula tiene 2 átomos de carbono. Si la cadena es superior se recupera el producto de partida inalterado, lo que indica que es necesario que previamente la molécula tenga una gran tensión (*Esquema 15*).<sup>40</sup>

<sup>38</sup> Seiders, T. J.; Baldrige, K. K.; Siegel, J. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2754.

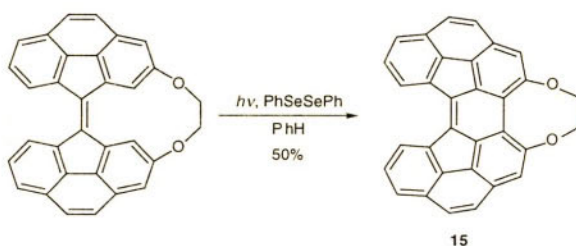
<sup>39</sup> Sygula, A.; Rabideau, P. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 12666.

<sup>40</sup> Kuo, C.-H.; Tsau, M.-H.; Weng, D. T.-C.; Lee, G. H.; Peng, S.-M.; Luh, T.-Y.; Biedermann, P. U.; Agrant, I. *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 7380.

(Esquema 14)



(Esquema 15)



#### 4. Una nueva proximación: Arilación intramolecular catalizada por Paladio

La reacción de arilación catalizada por Pd supone uno de los métodos conceptualmente más sencillos para la obtención de biarilos y compuestos policíclicos, al necesitar únicamente funcionalidad en uno de los anillos aromáticos. La reacción se lleva a cabo a partir de haluros o triflatos de arilo con catalizadores de Pd(II), típicamente  $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]$  o  $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$ , en disolventes polares como DMF o DMA a altas temperaturas (100-170 °C) en presencia de cantidades estequiométricas de una base, necesaria para atrapar el ácido generado.

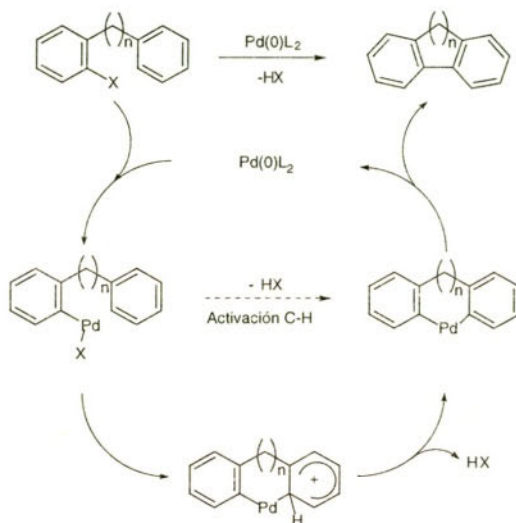
En el Esquema 16 se representa la hipótesis mecanística generalmente aceptada para esta reacción, en donde se omiten los ligandos sobre el Pd.

El ciclo comienza por reducción de las especies de Pd(II) a Pd(0), probablemente debido a la dimetilamina que se forma en pequeñas cantidades por la descomposición térmica de la DMF. La adición oxidante del electrófilo al catalizador de Pd(0) generaría el complejo de Pd(II), el cual atacaría electrófilamente al anillo aromático. La acción de la base daría lugar al paladaciclo intermedio, que finalmente se transformaría en el biarilo por eliminación reductora, regenerando el



catalizador de Pd. Aunque cada etapa de la secuencia propuesta tiene apoyo bibliográfico, no se han realizado estudios mecanísticos detallados de la reacción de arilación.<sup>41,42</sup>

(Esquema 16)



El hecho de que la reacción tolere grupos fuertemente electrodonadores y electroattractores parece incompatible, sin embargo, con la propuesta mecanística del Esquema 16. En estudios recientes en reacciones de carbociclación se ha observado que la reacción transcurre sobre anillos desactivados frente a anillos sin sustituir con una selectividad menor de la que cabría esperar para una reacción de  $\text{S}_\text{Ar}$ .<sup>43,44</sup> Por esta razón, en el esquema anterior se muestra como una alternativa la activación C-H directa para formar el paladaciclo clave.<sup>45</sup>

La arilación se ha aplicado fundamentalmente en procesos intramoleculares, aunque se han descrito procesos intermoleculares en reacciones con heterociclos tales como furanos, pirroles, indoles o tiofenos.<sup>46</sup> La arilación intramolecular también se ha utilizado para la preparación de sis-

<sup>41</sup> Revisión sobre la activación electrófila de enlaces C-C y C-H: Sen, A. *Acc. Chem. Res.* **1988**, *21*, 421.

<sup>42</sup> Gretz, E.; Sen, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 6038.

<sup>43</sup> González, J. J.; García, N.; Gómez-Lor, B.; Echavarren, A. M. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 1286.

<sup>44</sup> Ames, D. E.; Opalko, A. *Synthesis* **1983**, 234.

<sup>45</sup> (a) Li, C.-S.; Jou, D.-C. *Organometallics* **1993**, *12*, 3945. (b) Li, C.-S.; Cheng, C.-H.; Liao, F.-L.; Wang, S.-L. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 710. (c) Ossor, H.; Pfeffer, M.; Jastrzeski, J. T. B. H.; Stam, C. H. *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 1169.

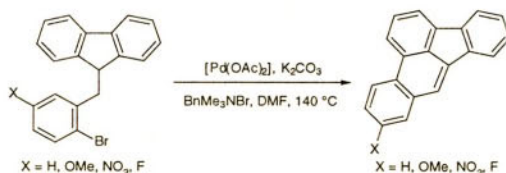
<sup>46</sup> (a) Gozzi, C.; Lavenot, L.; Ilg, K.; Penalva, V.; Lemaire, M. *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 8867. (b) Brenner, M.; Mayer, G.; Terpin, A.; Steglich, W. *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 70. (c) Aoyagi, Y.; Inoue, A.; Koizumi, I.; Hashimoto, R.; Tokunaga, K.; Gohma, K.; Komatsu, J.; Sekine, K.; Miyafuji, A.; Kunoh, J.; Honma, R.; Akita, Y.; Ohta, A. *Heterocycles* **1992**, *33*, 257. (d) Ohta, A.; Akita, Y.; Ohkama, T.; Chiba, M.; Fukunaga, R.; Miyafuji, A.; Nakata, T.; Nani, N.; Aoyagi, Y. *Heterocycles* **1990**, *31*, 1951.

temas heterocíclicos, tales como benzofuranos, lactamas, carbazoles,<sup>47</sup> indoles<sup>48</sup> y  $\beta$ -lactamas policíclicas.<sup>49</sup> También se ha demostrado su utilidad en la síntesis de productos naturales de productos naturales como la gilvocarcina M,<sup>50</sup> la arnotina I<sup>51</sup> y la pradimicinona.<sup>52</sup>

En el contexto de la síntesis de derivados aromáticos policíclicos esta reacción ha permitido preparar a pentafulvenos<sup>53</sup> y benzoacefenantrenos,<sup>54</sup> estos últimos potentes agentes cancerígenos en animales.<sup>55</sup>

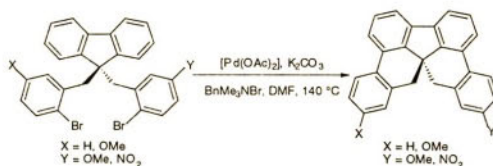
Recientemente, nuestro grupo de investigación ha llevado a cabo la síntesis de hidrocarburos policíclicos aromáticos de una manera totalmente regioselectiva a partir de bencilfluorenos para obtener benzo[*e*]acefenantrenos (*Esquema 17*).<sup>43</sup> En esta transformación la arilación viene acompañada de la deshidrogenación del derivado intermedio para generar el poliaréno.

(Esquema 17)



Análogamente, dibencilfluorenos dan lugar a espiro-1*H*,16*H*-fenantro[1,10,10-*aef*]acefenantrenos (*Esquema 18*). La reacción se lleva a cabo con  $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{BnMe}_3\text{NBr}$  en DMF a 140°C y los carbociclos se obtienen con rendimientos de moderados a buenos (50-91%).<sup>43</sup>

(Esquema 18)



<sup>47</sup> (a) Stadlbauer, W.; Laschober, R.; Kappe, T. *Liebigs Ann. Chem.* **1990**, 531. (b) Ames, D. E.; Opalko, A. *Tetrahedron* **1984**, 40, 1919. (c) Kuroda, T.; Suzuki, F. *Tetrahedron Lett.* **1991**, 32, 6915. (d) Rigby, J. H.; Laurent, S. *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 6742.

<sup>48</sup> Kozikowski, A. P.; Ma, D. *Tetrahedron Lett.* **1991**, 32, 3317.

<sup>49</sup> Burwood, M.; Davies, B.; Díaz, I.; Grigg, R.; Molina, P.; Sridharan, V.; Hughes, M. *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 9053.

<sup>50</sup> Deshpande, P. P.; Martin, O. R. *Tetrahedron Lett.* **1990**, 31, 6313.

<sup>51</sup> (a) Harayama, T.; Yasuda, H. *Heterocycles* **1997**, 46, 61. Síntesis de los alcaloides chelerythinaynitidina: (b) Harayama, T.; Akiyama, T.; Nakano, Y.; Shibaike, K. *Heterocycles* **1998**, 48, 1989.

<sup>52</sup> Kitamura, M.; Ohmori, K.; Kawase, T.; Suzuki, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1229.

<sup>53</sup> (a) Dyker, G.; Körning, J.; Nerenz, F.; Siemsen, P.; Sostmann, S.; Wiegand, A. *Pure Appl. Chem.* **1996**, 68, 323. (b) Dyker, G.; Nerenz, F.; Siemsen, P.; Bubenitschek, P.; Jones, P. G. *Chem. Ber.* **1996**, 129, 1265.

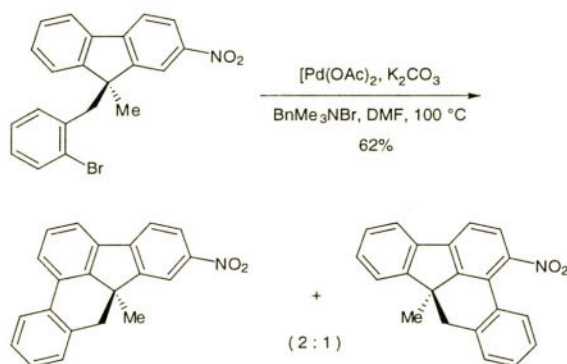
<sup>54</sup> (a) Rice, J. E.; Cai, Z.-W.; He, Z.-M.; LaVoie, E. J. *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 8101. (b) Rice, J. E.; Cai, Z.-W. *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 1415. (c) Rice, J. E.; Cai, Z.-W. *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33, 1675.

<sup>55</sup> LaVoie, E. J.; Amin, S.; Hecht, S. S.; Furuya, K.; Hoffmann, D. *Carcinogenesis* **1982**, 3, 49.

Con este tipo de substratos se han estudiado los efectos electrónicos de los sustituyentes en la carbociclación. Así, se ha encontrado que la reacción es más rápida sobre bromuros de arilo con sustituyentes electroattractores, lo que es consistente con que la adición oxidante sobre arilos con estos grupos sea más fácil. Este resultado también sugiere que la adición oxidante es la etapa limitante de la arilación.

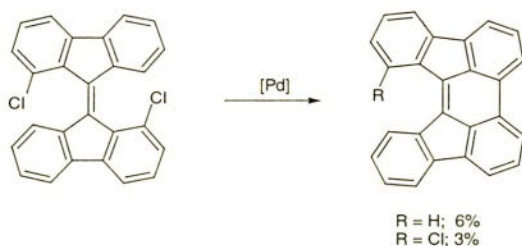
También se llevó a cabo la arilación sobre substratos con la unidad de fluoreno diferentemente sustituida. Como se ha comentado antes, el hecho de que la reacción transcurra con facilidad sobre anillos desactivados frente a la SEAr cuestiona el mecanismo propuesto para la arilación (*Esquema 19*).

(Esquema 19)



Recientemente se ha descrito un intento de formación de hidrocarburos cóncavos utilizando la reacción de arilación catalizada por paladio. Desafortunadamente, en el intento de doble ciclación sobre el derivado diclorado sólo se consigue la formación de un enlace C-C (*Esquema 20*).<sup>56</sup>

(Esquema 20)



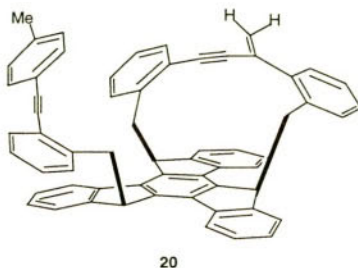
<sup>56</sup> Pogodin, S.; Biedermann, P. V.; Agranat, I. *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 2285.





Los derivados **17** pueden constituir materiales de partida para la construcción de derivados ciclopánicos basados en subunidades de poliarenos. Así, la trimerización del trialquino **18** mediada por un complejo de cobalto permite preparar el truxenofano **19** (*Esquema 22*). Alternativamente, este ciclofano se pudo obtener en un sólo paso mediante trialquilación del trianión de potasio del truxeno (**16**) con el correspondiente tribromuro bencílico.<sup>57</sup>

Por otra parte, el tratamiento de **18** con  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  y  $(p\text{-MeC}_6\text{H}_4)_3\text{P}$  da lugar al nuevo ciclofano asimétrico **20**, en el que se ha incorporado un resto arilo del ligando triarilfosfina.<sup>58</sup>

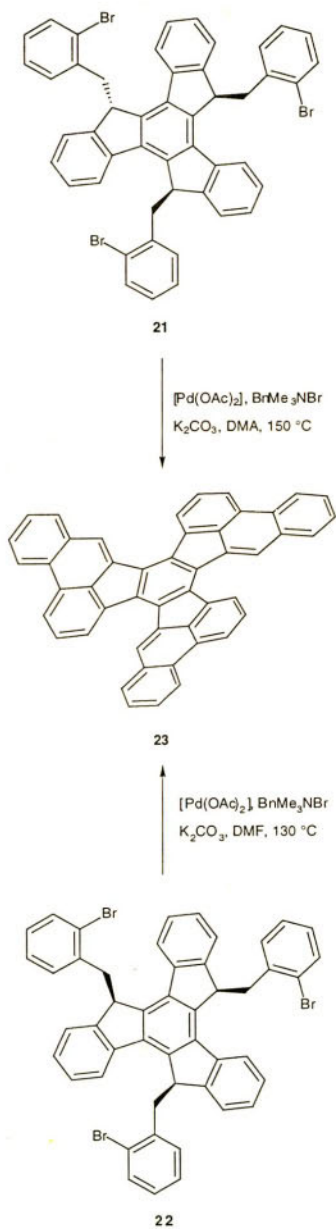


Finalmente, utilizando la reacción de arilación intramolecular catalizada por paladio se ha conseguido ciclar los derivados anti (**21**) o syn (**22**) para dar lugar al poliareno C<sub>48</sub> **23** (*Esquema 23*).<sup>57,59</sup>

<sup>58</sup> T. Granier, resultados no publicados, UAM, 1999.

<sup>59</sup> Este trabajo ha sido financiado por la DGES (Proyecto PB 97-0002).

(Esquema 23)





# FUNDAMENTOS DE MAGNETISMO MOLECULAR

**Eugenio Coronado Miralles**

*Departamento de Química Inorgánica.*

*Facultad de Química. Universidad de Valencia.*

*Dr. Moliner 50. 46100 Burjassot.*

*Tel./Fax: 96-3864859*

*E-mail: eugenio.coronado@uv.es*

*<http://www.uv.es/~uimm>*

## 1. Magnetismo molecular. Introduccion histórica

El magnetismo siempre ha sido una parte importante de la Física del Estado Sólido y de la Ciencia de los Materiales. No obstante, el magnetismo también ha interesado a los químicos, sobre todo en relación con las propiedades magnéticas de los complejos de los metales de transición primero, y de las moléculas orgánicas y de los compuestos basados en entidades moleculares (orgánicas o inorgánicas) después. La disciplina que se ocupa de este estudio se denomina magnetismo molecular. Históricamente las etapas del magnetismo molecular han sido las siguientes:

**1) La era del ión metálico aislado.** Esta primera fase se popularizó en los años 50 con la emergencia de la Química de Coordinación. La magnetoquímica en este caso se utilizaba como diagnóstico de la configuración electrónica del ión metálico de transición cuando se rodeaba por un conjunto de ligandos para formar un complejo de coordinación; es decir, información acerca del número de electrones desapareados. Esta información se podía correlacionar con la estructura del complejo de coordinación.

Por ejemplo, cuando un ión de transición se rodea de seis ligandos situados en los vértices de un octaedro regular, la degeneración de los 5 orbitales  $d$  de valencia se rompe debido a la disminución de la simetría; los dos orbitales de tipo  $eg$ , que se dirigen hacia los ligandos, se inestabilizan más que los tres orbitales de tipo  $t_{2g}$ , que se dirigen hacia las bisectrices de los ángulos de enlace. La separación energética entre estos dos grupos de orbitales,  $\Delta$ , caracteriza la fuerza del campo creado por los ligandos. En un ión libre con configuración  $d^n$  la estructura electrónica del estado fundamental viene determinada por la regla de Hund que dice que el estado fundamental es aquel de multiplicidad de spin más alta. En un ión coordinado esta regla puede entrar

en competición con la diferencia energética  $\Delta$  entre los orbitales  $t_{2g}$  y los  $e_g$ . Por ejemplo, un ión como el Fe(II) con seis electrones en sus orbitales  $d$  presenta un estado fundamental con 4 electrones desapareados y spines paralelos ( $S = 2$ ). Cuando se encuentra en un entorno octaédrico puede adoptar una configuración  $t_{2g}^4 e_g^2$  siempre que  $\Delta$  sea lo suficientemente pequeño y, por lo tanto, el estado fundamental conserva el spin  $S = 2$  (configuración de spin alto) (Figura 1). Sin embargo, a partir de un cierto valor de  $\Delta$  los seis electrones prefieren aparearse para dar lugar a una configuración  $t_{2g}^6$  con un spin total  $S = 0$  (configuración de spin bajo). Las medidas magnéticas son extremadamente sensibles al número de electrones desapareados del sistema y permiten distinguir fácilmente entre estas dos situaciones. La descripción anterior lleva a definir la magnetoquímica como la disciplina que se ocupa del estudio de los estados fundamentales de especies que tienen electrones desapareados.

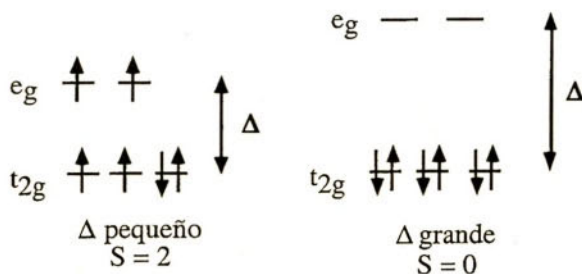


Figura 1. Configuraciones de spin alto y de spin bajo para un ion  $d^6$  en un entorno de coordinación octaédrico

**2) La era de las interacciones magnéticas.** Esta segunda fase también ha estado dominada por la Química de Coordinación y comprende fundamentalmente la década de los 70 y la de los 80. En esta etapa se aprovecha la versatilidad de la Química de Coordinación para pasar, de forma controlada, de los complejos mononucleares anteriores a complejos polinucleares en los cuales dos o más iones metálicos puedan interactuar magnéticamente a través de ligandos puente. En la construcción de estas entidades es fundamental la utilización de la Química Orgánica para diseñar los ligandos más apropiados. Estos ligandos juegan por una parte el papel de transmisores de la interacción y, por la otra, han de garantizar el aislamiento de las entidades polinucleares con el fin de minimizar las interacciones entre las mismas. Con ello se consigue la preparación de *sistemas modelo* para el estudio de las interacciones magnéticas. Gracias a este desarrollo hoy se posee un buen conocimiento del fenómeno de la interacción magnética de canje, de los principales mecanismos que lo rigen, y de su correlación con los parámetros estructurales y electrónicos de la entidad molecular. Por otra parte, este "control químico" ha permitido aumentar cada vez más la complejidad del edificio magnético construyendo así sistemas de baja dimensionalidad magnética, i.e. sistemas infinitos en los cuales la conectividad magnética entre los iones se extiende en una o dos dimensiones (cadenas o planos magnéticos). En gran medida este desarrollo ha estado motivado por el gran interés del físico del estado sólido



por los sistemas de baja dimensionalidad. Para el físico estos sistemas proporcionan la oportunidad de estudiar la fenomenología magnética específica asociada a la baja dimensionalidad. Por otra parte, la mayor simplicidad de los mismos con respecto al sistema tridimensional permite en muchas ocasiones desarrollar modelos teóricos exactos que permiten, a su vez, un análisis cuantitativo de las propiedades magnéticas.

**3) La era de los materiales magnéticos moleculares.** Esta fase se ha desarrollado en los últimos diez años. Se pretende aprovechar lo aprendido en las etapas anteriores sobre el fenómeno de la interacción magnética y sobre las correlaciones magneto-estructurales para diseñar materiales magnéticos avanzados que presenten propiedades de interés de cara a sus aplicaciones tecnológicas. De entre los sistemas más buscados destacan los imanes moleculares, es decir los materiales que presentan una magnetización espontánea por debajo de una cierta temperatura, denominada temperatura crítica  $T_c$ . Esto requiere que los centros magnéticos interactúen entre sí y orienten sus spines de tal manera que, a nivel del sólido, el spin total no se anule. Una situación típica es aquella en la cual todos los spines se orientan paralelamente por debajo de  $T_c$ . Se pasa entonces de un estado desordenado (paramagnético) donde cada entidad magnética molecular (formada por uno o varios centros magnéticos) es independiente de las restantes entidades, a un estado ordenado (ferromagnético) donde todos los spines se encuentran correlacionados.

Dependiendo de la naturaleza de las entidades moleculares de partida se han desarrollado diversas estrategias para obtener estos imanes moleculares:

(A) *Aproximación orgánica*: Es la más difícil y exigente desde el punto de vista sintético ya que las moléculas orgánicas con electrones desapareados son extremadamente raras y, en general, inestables. Por otra parte, los electrones desapareados de una molécula tienden a interactuar con los de la molécula vecina de forma antiferromagnética, i. e., orientando sus spines antiparalelamente. Por último, en los casos en los que estas interacciones son ferromagnéticas, i. e., con los spines orientados paralelamente, estas interacciones son muy débiles, lo que da lugar a que las temperaturas de ordenamiento,  $T_c$ , sean muy bajas (inferiores a 2 K). Una discusión detallada sobre estos materiales orgánicos es presentada por J. Veciana.

(B) *Aproximación inorgánica*: La más utilizada es la denominada aproximación bimetalica. Consiste en la construcción de redes bimetalicas extendidas (mono, bi o tridimensionales) formadas por complejos de coordinación. Dependiendo de que el acoplamiento magnético entre los dos centros magnéticos sea ferromagnético o antiferromagnético el ordenamiento magnético del sólido será de tipo ferromagnético o ferrimagnético, respectivamente. Una revisión sobre esta estrategia se puede encontrar en la referencia 1. Un ejemplo interesante de este tipo son las redes bidimensionales formadas por complejos bimetalicos de oxalato (Figura 2).

(C) *Aproximación orgánica-inorgánica*: Consiste en combinar un radical orgánico con un complejo de coordinación. Podemos distinguir dos situaciones: a) La resultante de que ambos fragmentos moleculares se apilen en estado sólido para dar lugar a un sólido molecular en el cual las interacciones magnéticas se producen a través del espacio. El ejemplo arquetípico es la sal de transferencia electrónica  $\text{Fe}(\text{cp}^*)_2(\text{TCNE})$  (Figura 3). En este caso el catión decametilferricinio  $[\text{Fe}(\text{cp}^*)_2]^+$  posee un electrón desapareado que interactúa ferromagnéticamente con el electrón



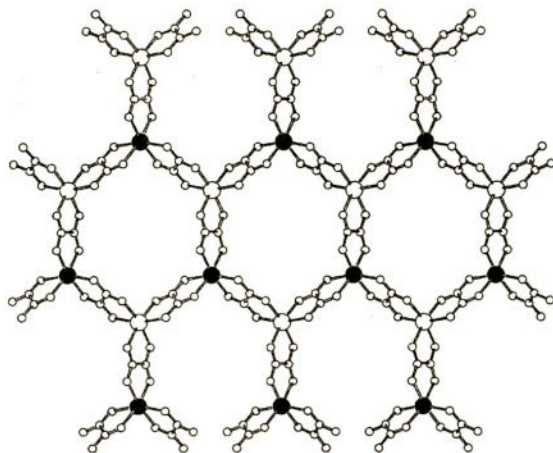


Figura 2. Capas magnéticas bimetalicas  $M:M^{II}(ox)^{-}$ ;  $M^I = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn$ ;  $M^{II} = Cr, Fe, Ru$

desapareado del radical [TCNE]· de tal manera que a  $T_c = 4.5$  K tiene lugar una transición magnética hacia un estado ordenado ferromagnético. b) La resultante de hacer que un radical orgánico actúe como ligando puente uniendo a varios centros metálicos. Desde el punto de vista magnético esta estrategia es análoga a la descrita en el apartado (B).

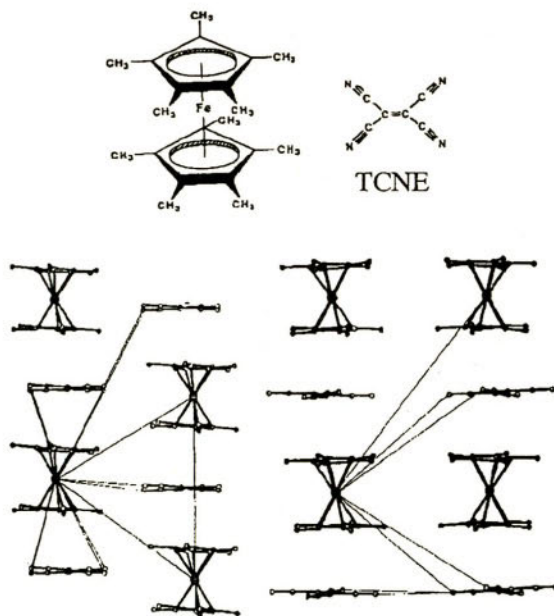


Figura 3. El compuesto  $Fe(cp^*)_2(TCNE)$

## 2. Definiciones, unidades y conceptos básicos

### 2.1. Magnetización y susceptibilidad magnética

Cuando un compuesto se coloca en presencia de un campo magnético  $\mathbf{H}$ , éste se magnetiza de manera que el campo magnético inducido en su interior (inducción magnética  $\mathbf{B}$ ) es diferente al del espacio libre:

$$\mathbf{B} = \mathbf{H} + \Delta\mathbf{H} \quad [1]$$

$$\Delta\mathbf{H} = 4\pi\mathbf{M} \quad [2]$$

donde  $\mathbf{M}$  es la magnetización. Cuando el campo magnético  $\mathbf{H}$  es lo suficientemente débil,  $\mathbf{M}$  es proporcional a  $\mathbf{H}$ :

$$\mathbf{M} = \chi \cdot \mathbf{H} \quad [3]$$

La constante de proporcionalidad,  $\chi$ , se denomina susceptibilidad magnética. Por tanto, la susceptibilidad magnética es simplemente una medida cuantitativa de la respuesta de un material a un campo magnético aplicado. Esta respuesta puede ser negativa cuando  $\mathbf{M}$  se opone a  $\mathbf{H}$  (es decir cuando la muestra es repelida por el campo magnético) (*susceptibilidad diamagnética*), o positiva cuando la muestra es atraída por el campo magnético (*susceptibilidad paramagnética*).

### 2.2. Unidades

Se utiliza el sistema c.g.s. de unidades electromagnéticas (e.m.u.). En este sistema la unidad del campo magnético es el Oersted pero también se utiliza el Gauss (a pesar de que ésta es una unidad de inducción magnética). 1 Gauss equivale a 1 Oersted. La inducción magnética también se expresa en Teslas (1 Tesla =  $10^4$  Gauss).

La *susceptibilidad volúmica* es una cantidad adimensional que comúnmente se expresa en e.m.u./cm<sup>3</sup>. Por tanto, la dimensión del e.m.u. es el cm<sup>3</sup>.

La *susceptibilidad molar* se obtiene de multiplicar la susceptibilidad volúmica por el volumen molar (en cm<sup>3</sup>/mol). Por tanto, sus dimensiones son e.m.u./mol o cm<sup>3</sup>/mol.

La *magnetización molar* se expresa en cm<sup>3</sup>G/mol o, más convenientemente en magnetones de Bohr (unidades N $\beta$ , donde N es el número de Avogadro y  $\beta$  es el magnetón de Bohr). La correspondencia entre ambas unidades es 1 N $\beta$  = 5585 cm<sup>3</sup>G/mol.

### 2.3. Tipos de comportamientos magnéticos más frecuentes

Se recogen en la tabla I. El diamagnetismo y el paramagnetismo son fenómenos que provienen de las contribuciones individuales de los distintos centros magnéticos. Por contra, ferromagnetismo y antiferromagnetismo son fenómenos colectivos que implican un orden a largo alcance entre los momentos magnéticos asociados a los centros magnéticos como consecuencia de la presencia de interacciones magnéticas.

Tabla 1. Tipos de comportamientos magnéticos

Tipo	signo	Magnitud	Dependencia de $\chi$ con H	Origen
Diamagnetismo	—	$10^{-6}$ emu	No	Circulación de los electrones apareados inducida por H
Paramagnetismo	+	$0-10^{-4}$	No	Momento angular del electrón
Ferromagnetismo	+	$10^{-1}-10^{-2}$	Si	Ordenamiento paralelo de los momentos debido a interacciones magnéticas
Antiferromagnetismo	+	$0-10^{-3}$	Si	Ordenamiento antiparalelo de los momentos

#### Diamagnetismo

La susceptibilidad magnética es la suma de dos contribuciones  $\chi = \chi^D + \chi^P$ , donde  $\chi^D$  es la susceptibilidad diamagnética (negativa), y  $\chi^P$  es la susceptibilidad paramagnética (positiva). Cuando  $\chi^D$  domina la muestra es diamagnética, mientras que cuando la que domina es  $\chi^P$  la muestra es paramagnética.

El diamagnetismo es una propiedad intrínseca de la materia. Surge de la interacción del campo magnético con el movimiento de los electrones en sus órbitas. Esta circulación de los electrones es tal que genera un campo magnético que se opone al campo aplicado. El diamagnetismo es una propiedad esencialmente aditiva que se puede calcular a partir de las contribuciones diamagnéticas de todos los átomos, corregidas por las contribuciones debidas a los distintos tipos de enlaces y grupos funcionales presentes en la molécula. Estas contribuciones se encuentran tabuladas (Tablas de Pascal). *La susceptibilidad diamagnética es independiente de la temperatura.* Se observa diamagnetismo en aquellos sistemas con una configuración electrónica en capa cerrada; es decir, en aquellos que no presentan electrones desapareados.

#### Paramagnetismo

La susceptibilidad paramagnética surge de la interacción de los momentos angulares de los electrones con el campo magnético. Estos momentos angulares pueden ser de spin (**S**) y orbitales (**L**). Ambos contribuyen al momento magnético  $\mu$  de la entidad paramagnética:



$$\mu = -(\mathbf{L} + g\mathbf{S}) \cdot \beta \quad [4]$$

donde  $g_e$  es el factor de Landé del electrón libre ( $g_e = 2.0023$ ) y  $\beta$  el magnetón de Bohr del electrón. Por tanto, para que una muestra sea paramagnética (es decir, presente un momento magnético permanente) ésta ha de poseer electrones desapareados (para que, al menos, el spin del sistema sea diferente de cero).

En general, en los sistemas sin contribución orbital ( $L = 0$ ) *la susceptibilidad paramagnética varía inversamente con la temperatura* (Ley de Curie):

$$\chi = C/T \quad [5]$$

( $C$  = constante de Curie).

## 2.4. Ecuaciones fundamentales en magnetismo

Cuando una muestra es perturbada por un campo magnético externo su energía interna varía. Esta variación energética se puede relacionar con la magnetización:

$$M = -\partial E / \partial H \quad [6]$$

Desde el punto de vista de la mecánica cuántica, la presencia de un campo magnético va a producir una variación en los niveles energéticos de la muestra. De este modo, si el espectro de energía resultante está formado por  $n$  niveles  $E_n$  ( $n = 1, 2, \dots$ ), la variación de cada uno de estos niveles con  $H$  nos va a definir una magnetización (o momento magnético) microscópica:

$$\mu_n = -\partial E_n / \partial H \quad [7]$$

Para determinar la magnetización macroscópica de la muestra hemos de sumar las magnetizaciones microscópicas individuales de los diferentes niveles sopesados de acuerdo con la población térmica relativa de cada uno de los niveles (factor de Boltzmann):

$$P_n = N_n / Z = [\exp(-E_n/kT)] / \sum [\exp(-E_n/kT)] \quad [8]$$

$N_n$  = población térmica del nivel  $n$

$Z$  = suma de las poblaciones térmicas de todos los niveles (*función de partición*).

$k = 0.695039 \text{ cm}^{-1}\text{K}^{-1}$  (constante de Boltzmann)

La magnetización de un mol de muestra se expresa entonces como

$$M = N \sum \mu_n P_n \quad [9]$$

En términos de la función de partición  $M$  se expresa como:

$$M = NkT[\partial \ln Z / \partial H] \quad [10]$$

Del mismo modo podemos también expresar las otras magnitudes termodinámicas de interés en magnetismo:

(Susceptibilidad magnética):

$$\chi = \partial M / \partial H = NkT[\partial^2 \ln Z / \partial H^2] \quad [11]$$

(Calor específico magnético):

$$C_M = \partial / \partial T [RT^2(\partial \ln Z / \partial T)] \quad [12]$$

Para calcular estas magnitudes termodinámicas necesitamos conocer previamente las energías del sistema magnético y su variación con  $H$ . Para ello es conveniente utilizar hamiltonianos efectivos de spin. Antes vamos a introducir la ecuación de Van Vleck que es una ecuación muy útil que permite calcular la susceptibilidad magnética de un sistema de spines sin necesidad de calcular las derivadas parciales  $\partial E_n / \partial H$ . La ecuación se puede escribir como:

$$\chi = \frac{N \sum_n \left[ \frac{E_n^{(1)^2}}{kT} - 2E_n^{(2)} \right] \exp(-E_n^{(0)} / kT)}{\sum_n \exp(-E_n^{(0)} / kT)} \quad [13]$$

Para aplicarla necesitamos conocer los coeficientes  $E_n^{(0)}$ ,  $E_n^{(1)}$  y  $E_n^{(2)}$  que son los coeficientes que aparecen al hacer un desarrollo en serie de la energía de cada nivel  $E_n$ :

$$E_n = E_n^{(0)} + E_n^{(1)} H + E_n^{(2)} H^2 \quad [14]$$

$E_n^{(0)}$  representa a los diferentes niveles de energía del sistema en ausencia de campo magnético.  $E_n^{(1)}$  y  $E_n^{(2)}$  son los coeficientes Zeeman de primer y segundo orden que aparecen cuando se aplica un campo magnético. Se calculan por la teoría de perturbaciones.

## 2.5. Hamiltonianos de spin

Permiten expresar en función de un conjunto de parámetros las energías del sistema magnético. Ventaja: Estos hamiltonianos sólo operan sobre las variables de spin de las funciones de

onda. El reemplazar el hamiltoniano real del sistema por un hamiltoniano efectivo de spin permite simplificar enormemente el tratamiento del problema y resolver sistemas complejos. Inconveniente: Los parámetros que se obtienen no tienen ningún significado per se. Es necesario siempre apoyarse en una teoría más fundamental para extraer la información contenida en estos parámetros. Ilustraremos este punto al hablar de las interacciones magnéticas.

### Algunos hamiltonianos de spin utilizados

— **Hamiltoniano Zeeman** (refleja la interacción entre el momento magnético  $\mu$  de la entidad paramagnética  $i$  y el campo magnético aplicado  $\mathbf{H}$ )

$$H_{ZE} = -[g\beta S_i] \mathbf{H} \quad [15]$$

{g = parámetro de Landé}

— **Hamiltoniano de anisotropía de spin** (se relaciona con la distorsión axial del entorno de coordinación del ión metálico  $i$ )

$$H_A = D[S_{zi}]^2 \quad [16]$$

{D = parámetro de desdoblamiento a campo nulo}

— **Hamiltoniano de acoplamiento spin-órbita** (considera el acoplamiento entre el momento angular orbital y el de spin en un ión metálico  $i$ )

$$H_{SO} = \lambda[\mathbf{L}_i \mathbf{S}_i] \quad [17]$$

{ $\lambda$  = parámetro de acoplamiento spin-órbita}

— **Hamiltoniano de canje magnético** (refleja la interacción magnética entre los centros paramagnéticos  $i$  y  $j$ )

$$H_{EX} = -2J[\mathbf{S}_i \mathbf{S}_j] \quad [18]$$

{J = parámetro de canje magnético}

### 3. Magnetismo de los centros paramagnéticos aislados

Podemos distinguir dos casos:



A. El término fundamental del centro paramagnético no presenta degeneración orbital (es decir  $L = 0$ ; términos del tipo A ó E). La única contribución al momento magnético proviene del momento angular de spin (magnetismo de spin-sólo).

B. El término fundamental del centro paramagnético presenta degeneración orbital (es decir  $L \neq 0$ ; término T). En este caso tanto el momento angular orbital como el de spin contribuyen al momento magnético.

### 3.1. *Magnetismo de spin-sólo*

**Magnetización de una entidad con spin S.** Tomemos por ejemplo un ión como el  $\text{Cr}^{+3}$  en un entorno de coordinación octaédrico. En su estado fundamental este ión posee un spin total  $S = 3/2$  y el momento angular orbital es cero (término  ${}^4A_{1g}$ ). De acuerdo con la orientación del spin, este estado S contiene  $(2S + 1)$  estados con  $M_s = -3/2, -1/2, 1/2$  y  $3/2$ . Estos cuatro estados se encuentran degenerados (a la misma energía) en ausencia de un campo magnético externo. Al aplicar un campo magnético en la dirección z estos cuatro estados interaccionan de forma diferente con H de manera que el nivel inicial se desdobra en cuatro niveles de energía diferentes. La energía de interacción entre H y estos estados (efecto Zeeman de primer orden) viene descrita por:

$$E_n = M_s g \beta H \quad [19]$$

En la Figura 4 representamos este desdoblamiento Zeeman. Debemos notar que en este caso el spin es totalmente isótropo por lo que la dirección z es una dirección arbitraria que ha sido elegida para que la interacción entre el spin y el campo magnético sea lineal. Dado que el spin es isótropo, la magnetización (o la susceptibilidad) calculadas en otras direcciones del espacio daría el mismo resultado.

La aplicación de la ecuación general de la magnetización (eq. 10) a este sistema da lugar a la siguiente expresión :

$$M/N\beta = gS B_s(x) \quad [20]$$

donde  $B_s(x)$  es la función de Brillouin:

$$B_s(x) = (S + 1/2) \coth[(S + 1/2)x] - 1/2 \coth[x/2] \quad [21]$$

siendo  $x (= g\beta H/kT)$  la relación entre la energía magnética,  $g\beta H$  (del orden de  $1 \text{ cm}^{-1}$  en campos de 1 T), que tiende a alinear al spin S en la dirección de H, y la energía térmica,  $kT$  (del orden de  $200 \text{ cm}^{-1}$  a temperatura ambiente), que tiende a agitar los spines en direcciones aleatorias. La función cotangente hiperbólica se define como  $\coth(x) = (e^x + e^{-x})/(e^x - e^{-x})$ .

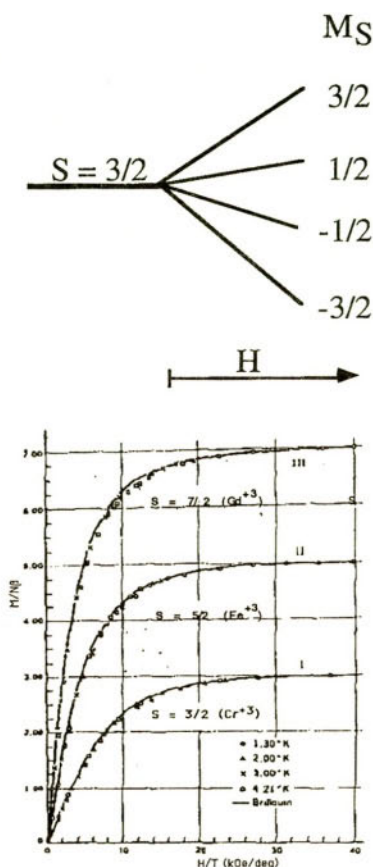


Figura 4. Desdoblamiento Zeeman de un estado de spin  $S = 3/2$  (arriba). Magnetización vs. campo magnético aplicado para entidades con diferentes spines (abajo)

Las curvas isotermas de magnetización en función de  $H$  para diferentes spines se representan en la figura 4. Dado que la función de Brillouin es una función de  $H/T$  resulta conveniente hacer una representación de  $M$  vs.  $H/T$  ya que entonces las curvas de magnetización obtenidas a diferentes temperaturas siguen todas un mismo comportamiento.

A campo nulo los diferentes estados  $M_s$  (que corresponden a las diferentes orientaciones posibles del spin con respecto a  $H$ ) se encuentran poblados por igual, por lo que la magnetización es nula. Esta aumenta al aumentar el campo  $H$  ya que el estado con  $M_s = S$  se estabiliza más y más con respecto a los demás, por lo que la sustancia adquiere una magnetización neta ya que el spin tiende a orientarse en la dirección del campo aplicado  $H$ . Vemos que inicialmente (a campos bajos;  $x < 1$ ) la magnetización aumenta linealmente con  $H$ . La pendiente es tanto mayor cuanto mayor es el spin (de hecho, ésta es igual a  $(g\beta/3k)(S + 1)$ ). Por último, a altos campos ( $x > 1$ )

(mayores de 2 T cuando la temperatura es de 2 K) la magnetización alcanza un valor de saturación ( $gS$ ) ya que únicamente el estado con  $M_s = S$  se encuentra térmicamente poblado.

**Susceptibilidad de una entidad con spin  $S$ .** Dado que la susceptibilidad magnética se define como la  $\partial M/\partial H$  cuando  $H$  tiende a cero, ésta se relaciona con la pendiente inicial de la curva de  $M$  vs.  $H$ . De ahí se obtiene que:

$$\chi = (Ng^2\beta^2/3kT)S(S+1) \quad [22]$$

lo que corresponde a la ley de Curie con una constante de Curie  $C = (Ng^2\beta^2/3k)S(S+1)$ . Sustituyendo en esta última expresión los valores de las constantes  $N$ ,  $\beta$  y  $k$  se obtiene  $C = (g^2/8)S(S+1)$ . Por lo tanto, la susceptibilidad de un ión (o molécula) aislado que posea un spin  $S$  sigue una ley de Curie. Una forma de visualizar este comportamiento consiste en hacer una representación de  $\chi$  vs  $1/T$ . El resultado es una línea recta de pendiente  $C$ . Otra forma útil consiste en representar el producto  $\chi T$  vs.  $T$ . Se obtiene entonces una valor constante del producto que corresponde a  $C$ . Este producto  $\chi T$  es proporcional al cuadrado del momento magnético efectivo del centro paramagnético ( $\mu_{\text{eff}}^2 = 8\chi T$ ).

### 3.2. *Magnetismo de iones con términos fundamentales orbitalmente degenerados*

Tomemos por ejemplo el ión  $\text{Co(II)}$  en un entorno octaédrico. El término fundamental de este ión es  ${}^4T_{1g}$ . Vemos, por tanto, que en el estado fundamental posee un momento angular orbital  $L = 1$ . En este caso el término fundamental se desdobra por acoplamiento de este momento angular orbital con el momento angular de spin (acoplamiento spin-órbita) de manera que la degeneración del término  ${}^4T_{1g}$  se elimina parcialmente. Pasamos de un nivel de energía con degeneración 12 a 3 niveles con degeneraciones 2, 4 y 6 (Figura 5). Una distorsión axial del entorno octaédrico produce un desdoblamiento adicional de estos niveles de manera que al final el término fundamental se queda desdoblado en 6 niveles doblemente degenerados (dobletes de Kramers) (Figura 5).

Este espectro energético tiene dos consecuencias sobre las propiedades magnéticas:

— La susceptibilidad magnética no sigue una ley de Curie. Esto se debe a la pequeña separación energética entre los niveles que hace que los niveles puedan poblarse térmicamente. Por ejemplo, la separación entre el doblete fundamental y el primer nivel excitado es del orden de  $100 \text{ cm}^{-1}$ .

— Las propiedades magnéticas presentan una anisotropía elevada. Por ejemplo, si medimos la susceptibilidad con el campo magnético aplicado en la dirección axial del octaedro (susceptibilidad paralela), la respuesta puede ser muy diferente de la obtenida si el campo magnético se aplica en la dirección perpendicular (susceptibilidad perpendicular). Esta anisotropía magnética elevada es característica de los sistemas que presentan una contribución orbital al momento magnético de primer orden (es decir términos fundamentales con  $L = 1$  para los metales del bloque d, o con valores de  $L$  mayores para los metales del bloque f). Para los cen-



tros magnéticos no degenerados orbitalmente (términos A o E) esta anisotropía es mucho menor ya que sólo el spin contribuye al momento magnético y éste es isótropo. En esos casos, podemos encontrar una pequeña anisotropía magnética debido a la mezcla del estado de spin fundamental con estados excitados a través de un acoplamiento spin-órbita de segundo orden.

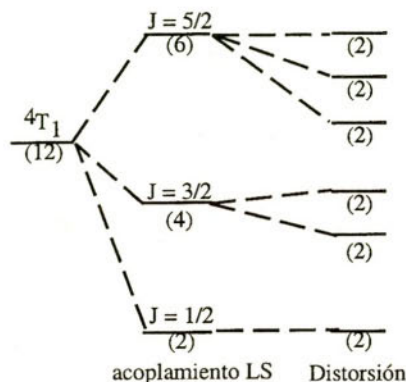


Figura 5. Desdoblamiento del estado fundamental del ión Co(II) octaédrico producido por el acoplamiento spin-órbita y por una distorsión del entorno

#### 4. Magnetismo de los centros paramagnéticos en interacción

En esta parte comenzaremos examinando el fenómeno de la interacción magnética de canje. En segundo lugar parametrizaremos la interacción magnética mediante un Hamiltoniano de spin que considerará además de la interacción de canje otros términos como la interacción dipolar. La determinación experimental de los parámetros magnéticos se ilustrará con algunos ejemplos sencillos en la tercera parte.

##### 4.1. Canje y supercanje

El caso más simple de interacción magnética de canje lo proporciona la molécula de hidrógeno. Dos átomos de hidrógeno aislados poseen un spin  $S=1/2$  cada uno, pero cuando se aproximan para formar la molécula ambos spines se aparean para formar un enlace. El resultado es un estado de spin singlete ( $S=0$ ). Si el enlace es lo suficientemente fuerte la probabilidad de tener a los dos electrones paralelos es muy pequeña, y el estado triplete ( $S=1$ ) se encuentra a una energía muy superior a la del singlete (la diferencia de energía singlete-triplete,  $\Delta E$ , es muy superior a la energía térmica,  $kT$ , a temperatura ambiente). Sin embargo, si la interacción de enlace es débil  $\Delta E$  se hace menor y, eventualmente, del mismo orden de magnitud que  $kT$ .

En tal caso el estado triplete puede poblarse térmicamente al aumentar la temperatura. A esta situación de interacciones de enlace débiles lo denominaremos régimen de canje. El régimen de canje raramente se presenta cuando dos átomos paramagnéticos se encuentran directamente enlazados. La situación más frecuente es la de dos átomos paramagnéticos acoplados entre sí a través de un átomo diamagnético (o grupos de átomos) que actúan como puente. Este tipo de mecanismo de interacción se denomina supercanje.

Es interesante notar que aunque la interacción de (super)canje sea de naturaleza orbital (implica las coordenadas orbitales de los electrones ya que implica un solapamiento entre los orbitales donde se encuentran los electrones desapareados), las coordenadas de spin son extremadamente útiles para la caracterización de las funciones de onda del par. Así, el principio de Pauli establece que la función de onda completa de un sistema es antisimétrica con respecto al canje de los electrones: para la molécula de  $H_2$  la función orbital simétrica está acoplada a la función de spin antisimétrica singlete, mientras que la función orbital antisimétrica lo está a las funciones simétricas del triplete de spin. Ello permite reemplazar el hamiltoniano real del sistema por un hamiltoniano efectivo de spin que sólo opera sobre las variables de spin, pero que conduce a las mismas soluciones que el hamiltoniano real.

En nuestro ejemplo el hamiltoniano electrónico

$$H = h_1 + h_2 + e^2/r_{12} \quad [23]$$

donde  $h_1$  y  $h_2$  son las sumas de los operadores energía cinética y potencial de los electrones 1 y 2 y  $e^2/r_{12}$  expresa la energía de repulsión de los dos electrones, puede reemplazarse por el hamiltoniano de spin

$$H_{HDVV} = -2J[\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2] \quad [24]$$

Por razones históricas este hamiltoniano de canje se denomina hamiltoniano de Heisenberg-Dirac-Van Vleck. En esta aproximación fenomenológica la interacción de canje se describe como una interacción entre los spines  $S_1$  y  $S_2$  con un parámetro de acoplamiento  $J$  que es una medida de la separación singlete-triplete ( $\Delta E = 2J$ ). Cuando  $J$  es negativo la interacción es antiferromagnética y el estado fundamental es el singlete (Fig. 6b). Cuando  $J$  es positivo la interacción es ferromagnética y el estado fundamental es el triplete (Fig. 6c). Van Vleck generalizó este tratamiento para incluir la interacción en sistemas con spines individuales mayores de 1/2. En tal caso el acoplamiento antiferromagnético se obtiene cuando el estado fundamental es el de menor multiplicidad de spin,  $|S_1 - S_2|$ , y el ferromagnético cuando el estado fundamental es el de mayor multiplicidad ( $|S_1 + S_2|$ ).

El hamiltoniano de HDVV es de gran simplicidad y relativamente fácil de manejar, sin embargo presenta algunas limitaciones:

a) sólo es válido en ausencia de contribuciones al momento angular orbital, i.e. cuando los centros interaccionantes poseen un estado fundamental no degenerado orbitalmente. Ade-

más, en este hamiltoniano no se consideran los términos de segundo orden provenientes de un acoplamiento spin-órbita de segundo orden (canje anisótropo y canje antisimétrico).

b) Como cualquier hamiltoniano efectivo, no proporciona ninguna información del mecanismo real de las interacciones;  $J$  es un parámetro "global" que no posee ningún significado particular per se.

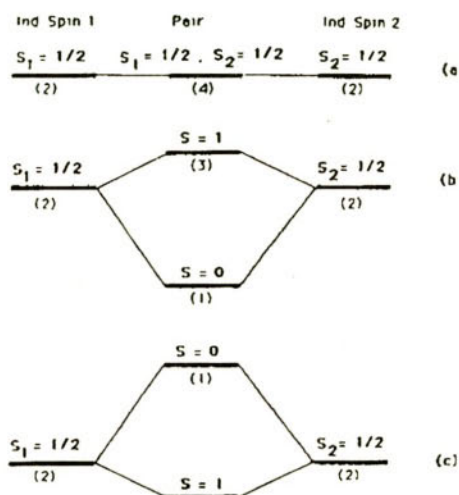


Figura 6. Interacción entre dos espines  $S = 1/2$

Para obtener información acerca de los términos responsables del (super)canje es necesario recurrir a modelos que describan el enlace químico entre los centros interaccionantes. El primer intento fructuoso en este sentido fue realizado por Anderson a partir de la aproximación de enlace de valencia. Más tarde se han desarrollado algunos modelos que tratan de traducir la aproximación de Anderson a un lenguaje de orbitales moleculares mucho más familiar para los químicos. A continuación resumimos los conceptos básicos de estas aproximaciones.

### Modelo de Anderson

El modelo de Anderson se desarrolló para describir las interacciones de canje en sólidos extendidos, pero se comprende más fácilmente cuando se aplica a un par de centros en interacción. Consideremos la entidad dímera A-L-B formada por dos centros metálicos A y B conectados entre sí a través de un grupo puente L. Cada centro metálico posee un electrón desapareado localizado esencialmente en un orbital d (orbital magnético) que denominamos a y b. Estos orbitales pueden solaparse con los orbitales del grupo puente dando lugar a una deslocalización parcial del electrón de A sobre B. Anderson supone que esta deslocalización es muy pequeña y por lo tanto utiliza un tratamiento perturbativo para tenerla en cuenta. Así, si el electrón de A se transfiere a B



se obtiene la forma iónica  $A^+B^-$  la cual excede en una energía  $U$  al estado sin perturbar (Figura 7. Izquierda). Los dos electrones que ahora se encuentran ocupando el orbital magnético  $b$  deben de estar apareados. Por tanto en esta forma iónica posee un spin  $S = 0$ . En la configuración fundamental los dos estados de spin, singlete y triplete, se encuentran inicialmente degenerados. Sin embargo, el estado excitado (singlete) puede interactuar con el singlete de la configuración fundamental estabilizándolo con respecto al estado triplete. Esto conduce a una separación energética igual a  $2\beta_{12}^2/U$ , donde  $\beta_{12}$  es la integral de transferencia electrónica (o de resonancia) que es proporcional a la integral de solapamiento,  $S_{ab}$ , entre los orbitales magnéticos. Este término se denomina canje cinético, y es intrínsecamente antiferromagnético.

El segundo efecto que debe de considerarse es la integral de canje:

$$J_{12} = \langle a(1)b(2) / e^2/r_{12} / a(2)b(1) \rangle \quad [25]$$

Este término se denomina canje potencial y estabiliza el triplete de acuerdo con la regla de Hund. Finalmente la separación singlete-triplete puede escribirse como:

$$\Delta E = 2J = 2J_{12} - 2\beta_{12}^2/U \quad [26]$$

Cuando hay más de un electrón desapareado por centro, el parámetro  $J$  se obtiene sumando las contribuciones de las distintas vías de canje posibles:

$$J = \sum (J_{ij} - b_{ij}^2/U) \quad [27]$$

La racionalización de este modelo permitió a Goodenough y Kanamori expresar sus conocidas reglas:

- i) cuando los orbitales magnéticos de los dos centros tienen lóbulos dirigidos el uno hacia el otro de manera que la integral de solapamiento es diferente de cero, el canje es antiferromagnético.
- ii) cuando los orbitales están en contacto pero la integral de solapamiento es nula (situación de ortogonalidad) el canje es ferromagnético.
- iii) la interacción entre un orbital magnético y un orbital vacío es ferromagnética.

La figura 7 ilustra las dos primeras reglas. Se muestra a los orbitales  $d$  de dos metales interactuando a través del un orbital  $p_z$  de un grupo puente. Cuando el ángulo Metal-L-Metal es de  $180^\circ$  el orbital  $d$  del átomo de la izquierda solapa con el orbital  $p_z$ , el cual, por su parte, solapa con el orbital  $d$  del átomo de la derecha. De acuerdo con la regla (i) ésta situación (esquematisada como  $d//p//d$ ) corresponde a una vía de canje antiferromagnética. De forma alternativa, este resultado se puede comprender introduciendo la participación del orbital molecular enlazante mostrado en la fig. 7b. Al disminuir el ángulo Metal-L-Metal, el solapamiento en la región del puente disminuye, y para un ángulo de  $90^\circ$  el solapamiento del orbital  $p_z$  con el orbital  $d$  del átomo de la izquierda es cero (fig. 7c). De acuerdo con la regla (ii) esta situación (esquematisada como  $d//p \perp d$ ) da lugar a una vía de canje ferromagnética. En otras palabras: los orbitales  $d$  solapan con dos orbitales  $p$  ortogonales y por lo tanto la aplicación de la regla de Hund en las

proximidades del átomo puente conduce a un supercanje ferromagnético. La fig. 7c muestra la posibilidad de tener otra vía de interacción a través de un canje directo de los dos orbitales d. De acuerdo con la regla (i) de Goodenough esta vía es antiferromagnética. Por tanto, el signo de la interacción vendrá determinado por la competición entre las dos vías de canje presentes.

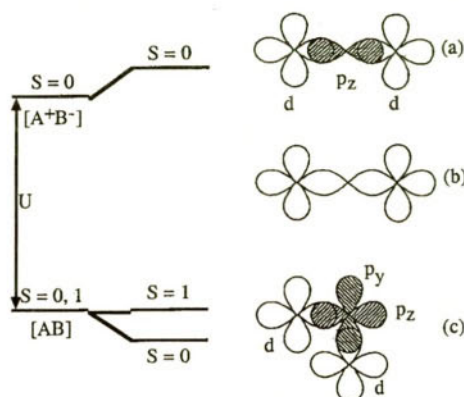


Figura 7. Estabilización del estado  $S = 0$  por interacción entre la configuración fundamental  $AB$  y la configuración iónica  $A^+B^-$  (izquierda). Vías de canje: (a y b) supercanje antiferromagnético; supercanje ferromagnético

Un ejemplo real que ilustra la operatividad del mecanismo de supercanje en los óxidos magnéticos es el óxido de manganeso(II). La estructura magnética del  $MnO$  se representa en la figura 8. Se observa que el spin de cada ion  $Mn^{+2}$  está fuertemente correlacionado (antiferromagnéticamente) con sus segundos vecinos a través de un puente  $O^{2-}$ . Sin embargo esta correlación es menor entre próximos vecinos, a pesar de que la distancia intermetálica es mucho menor. Este resultado pone de manifiesto que, en este caso, el mecanismo de supercanje es más importante que el de canje directo.

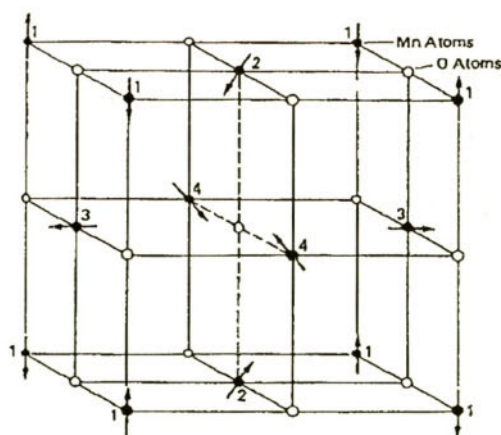


Figura 8. Estructura magnética del  $MnO$

## Modelo de orbitales moleculares

El modelo de Anderson y las reglas de Goodenough-Kanamori se desarrollaron en los años 50, en un entorno físico interesado en redes iónicas. Para estos compuestos la simetría es relativamente elevada y los átomos puente son aniones simples ( $O^{2-}$ ,  $F^-$ ,  $S^{2-}$ , etc.). Al implicarse los químicos en la síntesis de compuestos (moleculares) acoplados magnéticamente se aumentó la complejidad de los ligandos puente y se disminuyó la simetría del sistema magnético. Con ello, las reglas de Goodenough-Kanamori se hicieron más difíciles de aplicar y hacia mitad de los años 70 se desarrollaron modelos alternativos basados en la aproximación de orbitales moleculares. A continuación expondremos los conceptos clave en los que se basan dichos modelos, así como las conclusiones que, de éstos, se pueden extraer.

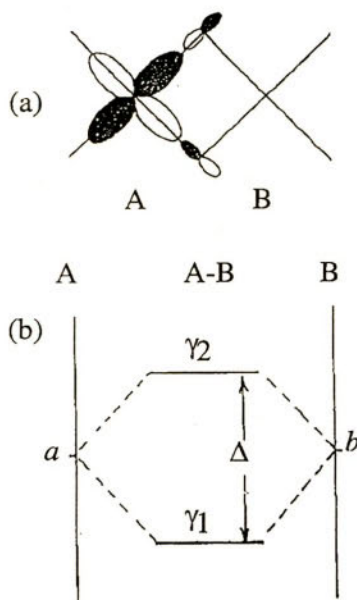


Figura 9. (a) Orbital magnético *a*; (b) Interacción de los orbitales magnéticos

Consideremos de nuevo la entidad dímica A-B. Ahora A (ó B) representa a uno de los iones metálicos rodeado por sus ligandos. En el fragmento A (ó B) tenemos un electrón desapareado que ocupa el último orbital molecular ocupado para este fragmento (SOMO). Estos orbitales semilocalizados se definen como orbitales magnéticos (ver figura 9). De la interacción entre los orbitales magnéticos aparecen dos orbitales moleculares  $\gamma_1$  y  $\gamma_2$  separados por una energía  $\Delta$  (ver fig.9b). Se puede demostrar que  $J$  puede expresarse como:

$$2J = 2J_{12} - 2S_{AB}D \quad [28]$$



donde  $S_{AB}$  es el solapamiento entre los dos orbitales y  $J_{12}$  la integral de canje definida en el modelo de Anderson. La expresión anterior es similar a la encontrada por Anderson ya que  $D$  puede suponerse proporcional a  $S_{AB}$ . Por tanto, en primera aproximación, podemos escribir:

$$J = J_F + J_{AF} \quad [29]$$

donde  $J_F$  es la contribución ferromagnética, siempre positiva, y  $J_{AF}$  la antiferromagnética, siempre negativa. Al igual que en el modelo de Anderson,  $J_{AF}$  es proporcional a  $S_{AB}^2$ . La ventaja de esta aproximación frente al modelo de Anderson es que es más fácil de visualizar y permite a través de un cálculo del tipo Hückel extendido obtener una estimación de las contribuciones al canje. Así por ejemplo, definiendo el solapamiento diferencial (también denominado densidad de solapamiento) como:

$$\rho_i = a^*(1)b(1) \quad [30]$$

con  $i = 1, 2$

la integral de canje puede escribirse como:

$$J_{12} = \int \rho_1 \rho_2 (e^2/r_{12}) d\tau_1 d\tau_2 \quad [31]$$

y la integral de solapamiento como:

$$S_{AB} = \int \rho_i d\tau \quad [32]$$

Según este modelo, para lograr una contribución ferromagnética elevada necesitamos que las densidades de solapamiento presenten valores elevados en la región del puente, que es donde el solapamiento entre los orbitales  $a$  y  $b$  es máximo. Un buen ejemplo que ilustra esta idea lo constituye el compuesto  $[\text{CuVO}(\text{fsa})_2 \cdot n\text{CH}_3\text{OH}]$  cuya estructura se presenta en la fig. 10a. Este compuesto está formado por entidades dimeras  $\text{Cu}^{+2} - \text{VO}^{+2}$  unidas entre sí a través de dos átomos de oxígeno puente. El orbital magnético del ión  $\text{Cu}^{+2}$  (configuración  $d^9$ ) es del tipo  $d_{xy}$ , mientras que para el ión  $\text{VO}^{+2}$  (configuración  $d^1$ ) es del tipo  $d_{x^2-y^2}$ . Si consideramos el plano de simetría que pasa a través de los iones metálicos, se observa que el orbital  $d_{xy}$  es antisimétrico, mientras que el  $d_{x^2-y^2}$  es simétrico (fig. 10b). Por tanto, la integral de solapamiento entre ambos orbitales debe de ser cero. Las medidas magnéticas confirman que la interacción es ferromagnética, con  $2J = 118 \text{ cm}^{-1}$ . La razón de que  $J$  sea relativamente grande se puede comprender a partir de las densidades de solapamiento. En la fig. 10c observamos cómo la densidad de solapamiento muestra dos lóbulos fuertemente positivos en uno de los puentes, y dos lóbulos fuertemente negativos en el otro. Los valores tan elevados de los extremos de la densidad de solapa-

miento conducen a un valor elevado de la integral de canje y, dado que la integral de solapamiento es nula, a una elevada estabilización del triplete de spin.

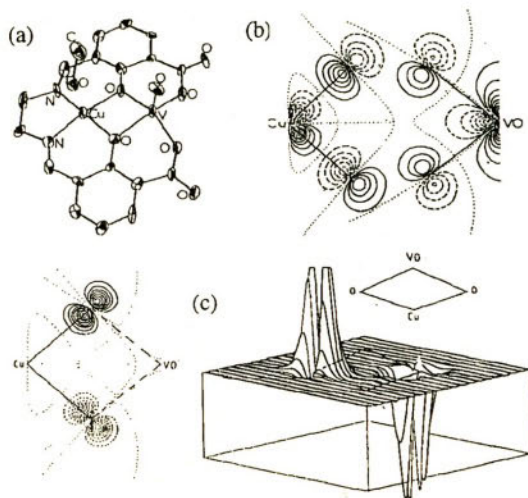


Figura 10. El complejo bimetalico  $[CuVO(fsa)] \cdot nCH_3OH$ . Interacción entre los orbitales magnéticos (b) mostrando las curvas de densidad de solapamiento (c)

#### 4.2. Anisotropía en las interacciones magnéticas

Acabamos de ver cómo es posible utilizar el hamiltoniano HDVV para describir los niveles de energía de los estados singlete y triplete resultantes de la interacción entre un par de centros magnéticos conteniendo un electrón desapareado cada uno (con contribuciones orbitales de primer orden bloqueadas). De forma general, resulta cómodo (irremediable!) describir los niveles de baja energía de un sistema magnético por un hamiltoniano de spin en lugar de utilizar el hamiltoniano real que describe todos los niveles. Esta aproximación es útil para la interpretación de las propiedades termodinámicas (susceptibilidad magnética, magnetización, calor específico, etc.) de los sistemas magnéticos. •

El hamiltoniano HDVV supone un acoplamiento isótropo entre los spines. Además de esta contribución podemos tener también términos anisótropos. De este modo, la expresión más general del hamiltoniano de canje se puede escribir como:

$$H = -2J_x \mathbf{S}_A \cdot \mathbf{S}_B - 2J_y \mathbf{S}_A \cdot \mathbf{S}_B - 2J_z \mathbf{S}_A \cdot \mathbf{S}_B + \mathbf{d}_{AB} \mathbf{S}_A \cdot \mathbf{S}_B \quad [33]$$

En el hamiltoniano anterior los tres primeros términos permiten definir la anisotropía de la interacción magnética. Así, cuando  $J_x = J_y = J_z$ , el hamiltoniano es totalmente isótropo (mo-

delo de Heisenberg). En el otro extremo tenemos la situación totalmente anisótropa  $J_x = J_y = 0$  y  $J_z \neq 0$  (modelo de Ising). El último término del hamiltoniano define el canje antisimétrico. Al implicar un producto vectorial entre los spines, este término tiende a estabilizar la situación en la cual los dos spines se sitúan perpendicularmente, lo cual contrasta con los términos anteriores que implican un producto escalar entre los spines que, por lo tanto, estabiliza una orientación colineal de los spines (de forma paralela o antiparalela). A continuación examinamos la naturaleza del canje anisótropo y del antisimétrico, así como su orden de magnitud relativa.

### Interacción anisótropa

En la mayoría de los casos la interacción de canje entre dos iones metálicos es isotrópica. Los términos anisótropos y antisimétricos suelen ser comparativamente pequeños. Unicamente cuando los iones individuales poseen un estado fundamental orbitalmente degenerado, la anisotropía magnética puede llegar a ser el término dominante. Sin embargo, el estudio de las interacciones magnéticas entre iones orbitalmente degenerados no se ha abordado nunca de manera general. Por lo tanto, restringiremos la discusión a aquellos sistemas donde la contribución orbital de primer orden está bloqueada ya que ello permite utilizar hamiltonianos de spin para describir las propiedades magnéticas.

En esos casos la interacción anisótropa es un término de segundo orden que puede estar originado por dos contribuciones diferentes indistinguibles experimentalmente, la interacción magnética dipolar y la interacción anisótropa de canje.

a) *Interacción magnética dipolar*: Es una interacción de naturaleza magnética que implica la interacción entre los dos dipolos magnéticos. Cuando la distancia entre los dos spines es mucho mayor que la distancia promedio electrón-núcleo se puede utilizar la aproximación de dipolos puntuales para cuantificar esta interacción:

$$H_{DIP} \sim g^2 \beta^2 [(\mathbf{S}_A \mathbf{S}_B)/r_{AB}^3] \quad [34]$$

donde  $r_{AB}$  es la distancia A-B;  $g$  y  $\beta$  son el factor de Landé y el magnetón de Bohr respectivamente. Como el spin de un ión entra en la expresión anterior al cuadrado, este efecto será mayor cuanto mayor sea el spin. Así, esta contribución suele ser el término dominante en las propiedades magnéticas de la mayoría de los compuestos de las tierras raras. Ello es debido, por una parte, al elevado spin de los lantánidos, y por otra a las débiles interacciones de canje presentes en las mismas (los electrones  $f$  son demasiado internos y generalmente no están disponibles para el enlace químico). Para los iones de transición, la interacción dipolar es siempre muy débil ( $< 1 \text{ cm}^{-1}$  para distancias interatómicas mayores de  $3 \text{ \AA}$ ). Sin embargo, su dependencia respecto de la distancia en  $r^{-3}$ , hace que ésta sea de mayor alcance que la interacción de canje (que es de corto alcance: dependencia en  $r^{-m}$ , con  $m > 6$ ).

b) *Interacción anisótropa de canje*. También se denomina interacción pseudo-dipolar. Aparece como consecuencia de un acoplamiento spin-órbita de tercer orden que mezcla estados ex-



citados orbitalmente degenerados con el estado fundamental. La magnitud de la interacción pseudo-dipolar "se admite" que es del orden de  $(\Delta g/g)^2 J$ , donde  $\Delta g = g-2$ , y  $J$  es el parámetro isotropo de canje. En realidad, este  $J$  no corresponde exactamente a la interacción isotropa que hemos definido; más bien describe la interacción de canje entre el estado fundamental de un ión y los estados excitados del otro. Una consecuencia importante de las consideraciones anteriores es que cuando  $J$  es débil ( $< 15\text{cm}^{-1}$ ) la contribución del canje al término anisótropo es despreciable frente a la dipolar. En tal caso, del valor experimental del término anisótropo se puede estimar la distancia metal-metal a través de la dependencia en  $r^{-3}$  de la interacción dipolar.

### Interacción antisimétrica (también denominada de Dzialoshinski-Moriya).

El origen de este término, al igual que el del canje anisótropo, proviene del acoplamiento spin-órbita que mezcla el estado fundamental con estados excitados. De acuerdo con su expresión fenomenológica ( $\mathbf{d}_{AB} \cdot \mathbf{S}_A \times \mathbf{S}_B$ ), este término debe de ser cero si los dos iones interaccionantes están relacionados por un centro de inversión. Moriya, y más recientemente Bencini y Gatteschi han expresado las reglas de simetría que determinan la orientación del vector  $\mathbf{d}_{AB}$ . La contribución del término antisimétrico al canje es un orden de magnitud mayor que la del canje anisótropo ya que es proporcional a  $(\Delta g/g)J$  (en lugar de a  $(\Delta g/g)^2 J$ ). Este término tiende a introducir un ángulo de 'canting' entre los spines ya que la energía de interacción es máxima cuando los dos spines se orientan perpendicularmente. Con frecuencia es el responsable del débil ferromagnetismo encontrado a veces en los sólidos antiferromagnéticos.

### 4.3. Determinación experimental de las interacciones magnéticas

Las medidas más comunes para detectar las interacciones magnéticas son las medidas de la dependencia de la susceptibilidad magnética con la temperatura. En el caso de interacciones magnéticas débiles las medidas calorimétricas (medidas de calor específico) también proporcionan información muy útil. Ambas propiedades termodinámicas se relacionan directamente con la función de partición  $Z$ , y, por tanto, con los niveles de energía del sistema. En el caso de una entidad dímica de spin 1/2 acoplada magnéticamente por una interacción isotropa  $J$  estas expresiones son (por mol de dímero):

$$\chi = (2Ng^2\beta^2/3kT)[1 + (1/3)\exp(-2J/kT)]^{-1} \quad [35]$$

$$C_M = [24R(J/kT)^2 \exp(-2J/kT)]/[1 + 3\exp(-2J/kT)]^2 \quad [36]$$

En la fig. 11 representamos la susceptibilidad magnética del acetato de cobre hidrato. Este compuesto contiene entidades dímicas Cu-Cu. La susceptibilidad muestra un máximo alrededor de 250 K, mientras que el momento magnético efectivo  $\mu_{\text{eff}} (= \sqrt{8\chi T})$  disminuye continua-

mente cuando disminuye la temperatura. Este comportamiento indica una interacción antiferromagnética y se puede ajustar a la ecuación anterior dando una separación singlete-triplete de  $2J/k = -450\text{K}$  (ó  $2J = -330\text{cm}^{-1}$ ).

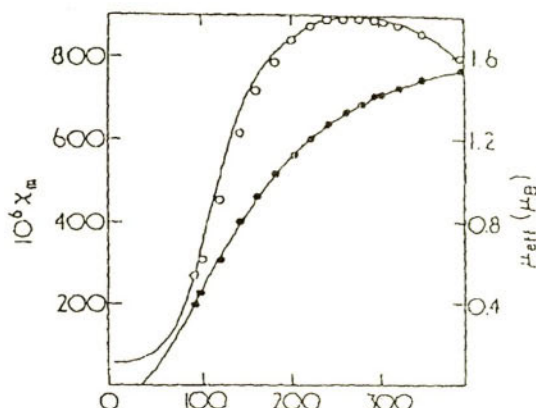
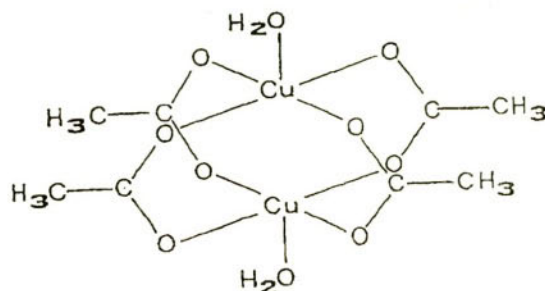


Figura 11. El acetato de cobre. Propiedades magnéticas (abajo)

En la fig. 12 representamos el calor específico del nitrato de cobre hidrato. Este compuesto contiene cadenas en zigzag de iones  $\text{Cu}^{2+}$ , los cuales están unidos entre sí a través de puentes nitrato. El calor específico muestra un máximo a 2K. Este comportamiento se ajusta satisfactoriamente a la expresión de un dímero isótropo (Modelo de Heisenberg) con  $2J/k = -5.2\text{K}$ . Como vemos, los modelos para cadenas de spin (de Heisenberg y de Ising) no reproducen el comportamiento experimental. Este resultado pone de manifiesto que la dimensionalidad espacial (en este caso cadenas de Cu) no tiene por qué coincidir con la dimensionalidad de la red magnética (que en este caso es menor ya que se restringe a dímeros de Cu).

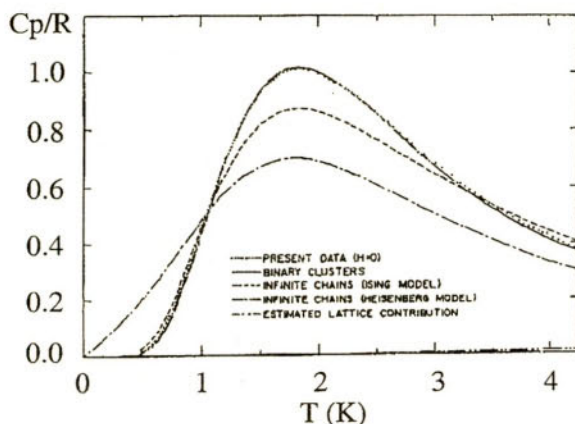


Figura 12. Calor específico del nitrato de cobre hidrato. Los datos experimentales se representan como puntos. Las líneas corresponden a los diferentes modelos magnéticos ensayados

#### 4.4. Interacciones magnéticas extendidas

Cuando el número de centros acoplados se hace muy grande entramos en el campo de las interacciones extendidas. Estas pueden producirse en redes magnéticas de una, dos o tres dimensiones. En una red 1-d (fig. 13a) cada spin se encuentra acoplado fuertemente a otros dos spines mediante una constante  $J$ . Además puede estar acoplado débilmente a otros spines mediante  $J'$ , pero  $J'$  debe de ser mucho menor que  $J$ . En una posible red 2-d (fig. 13b) cada spin se encuentra acoplado fuertemente a cuatro spines vecinos con una constante  $J$ . Todos los spines se encuentran aproximadamente en el mismo plano. El acoplamiento con spines de otros planos está determinado por  $J'$  que es menor que  $J$ . En una red 3-d (fig. 13c) cada spin se encuentra acoplado fuertemente a más de cuatro spines vecinos.

Teniendo en cuenta la naturaleza orbital de las interacciones de canje es fácil comprender que éstas sean de corto alcance (sólo se acopla un spin con su vecino más próximo). Así,  $J$  disminuye muy rápidamente al aumentar la distancia entre los momentos magnéticos. A pesar de ello, los efectos de estas interacciones se dejan sentir a distancias elevadas. En un sistema extendido al disminuir la temperatura los spines se encuentran cada vez más correlacionados. Esta correlación se extiende cada vez a mayores distancias hasta que llega un momento en que todos los spines de la muestra están correlacionados. En ese momento tiene lugar una transición hacia un orden a largo alcance. Esta transición de fase tiene lugar a una temperatura crítica  $T_c$  que separa la fase desordenada, o sólo ordenada a corto alcance, (denominada paramagnética,  $T > T_c$ ) de la fase ordenada a largo alcance ( $T < T_c$ ).

Dependiendo de cómo estén orientados los momentos magnéticos en la fase ordenada ésta se denomina ferromagnética (orientación paralela) ó antiferromagnética (orientación anti-



paralela). La existencia de una temperatura  $T_c$  diferente de cero (es decir un dominio de temperatura donde la fase es ordenada) se encuentra íntimamente relacionada con la dimensionalidad magnética del sistema. Así, para un sistema 3-d siempre existe un dominio de orden. Para un sistema 2-d, la teoría predice que el dominio existe si el acoplamiento es de tipo Ising, pero está ausente si es de tipo Heisenberg. Sin embargo, la presencia de una débil anisotropía es suficiente para hacer aparecer un dominio ordenado. Por último, el orden a larga distancia está ausente (salvo a 0 K) en un sistema 1-d cualquiera que sea el tipo de acoplamiento considerado. La fenomenología magnética asociada a la fase ordenada va a ser desarrollada por Fernando Palacio.

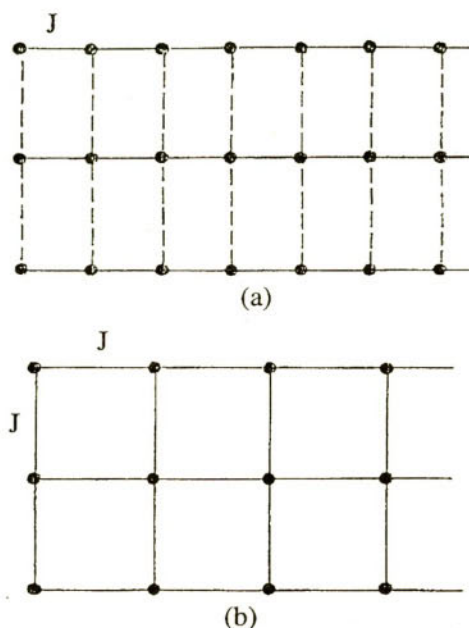


Figura 13. Dimensionalidad magnética. Redes monodimensional lineal y bidimensional tetragonal

## 5. Referencias

- [1] *"Molecular Magnetism: From Molecular assemblies to the devices"*. Eds. E. Coronado, P. Delhaes, D. Gatteschi, J. S. Miller. NATO ASI Series. Kluwer Academic Publishers, vol. *E-321* (1996)
- [2] A. Bencini, D. Gatteschi *"Electron Paramagnetic Resonance of Exchange Coupled Systems"*. Springer-Verlag (1989)
- [3] R.L. Carlin *"Magnetochemistry"* Springer-Verlag (1986)
- [4] *"Magneto-Structural Correlations in Exchange Coupled Systems"* Eds. R.D. Willett, D. Gatteschi, O. Kahn. NATO ASI Series. Reidel-Dordrecht (1985)
- [5] *"Organic and Inorganic Low Dimensional Crystalline Materials"* Eds. P. Delhaes, M. Drillon. NATO ASI Series. Plenum Press (1987)
- [6] O. Kahn *"Molecular Magnetism"* VCH (1993).

# ORGANIC MAGNETIC MATERIALS. INTRAMOLECULAR MAGNETIC INTERACTIONS

**Jaume Veciana**

*Institut de Ciència de Materials de Barcelona (CSIC),  
Campus Universitari, 08193 Bellaterra, Espanya*

## Abstract

In this paper, the different ways to enhance the lifetime of open-shell species that are currently used as repeating units in the design and preparation of magnetically active organic materials are discussed. An orbital model for explaining the isotropic exchange magnetic interactions in molecules will be provided. Using such a model the mechanisms for intramolecular magnetic interactions in organic materials will be discussed dividing them into two main categories: Molecular systems with strongly localized spins and those with highly delocalized ones. For the first kind of systems, the following mechanisms are described using representative examples: The orthogonal-orbital mechanism, the superexchange mechanism, and the configuration interaction mechanism involving the SOMO orbitals of adjacent magnetic centers. For systems with delocalized spins, the high molecular symmetry approach and the topological symmetry degeneration approaches will be presented. Finally, the use of all these mechanism and approaches for preparing high spin molecules and macromolecules will also be given.

*Keywords:* Molecular magnetism, organic compounds, radicals, exchange interactions, polymers, molecular solids.

## 1. Introduction

The quest for purely **organic magnetic materials** has been the subject of intensive research activity during the last decade [1]. The goal of this research is the preparation of a material that combines the inherent properties of organic compounds with a usable magnetic property, like for instance ferromagnetism, ferrimagnetism or superparamagnetism. It is expected that such materials will have peculiar and probably unprecedented properties not shown by traditional inorganic **magnetic** materials based on metallic or ionic lattices. Some of the foreseeable advantages of the organic and polymeric over the traditional materials have been discussed elsewhere. [2] They might become superior to traditional magnets as far as applications involving light absorption are concerned. In fact, organic compounds are usually



transparent in many spectral regions and could be in principle obtained in optically active chiral forms. Thus, they might be used as magneto-optical switches and for the manipulation of polarized light in optical devices. Organic materials are generally electric insulators, so they might lead to insulating magnets in contrast with most of the traditional magnets that are electric conductors. Plasticity, flexibility and solubility in common organic solvents are general characteristics of organic/polymeric compounds that confer them an easy processability. Therefore, organic/polymeric magnets are ideal candidates to obtain magnetically active thin films and colloidal dispersions with ferrofluid properties. Biocompatibility is another characteristic of organic compounds that permits to imagine biomedical applications like for instance the use of organic magnets for drug addressing and as selective contrasting agents in nuclear magnetic resonance imaging. Finally, the state-of-the-art of organic chemistry techniques permits nowadays to synthesize tailor-made compounds and, therefore, to perform small structural modifications in order to tune their physical properties. Such a tunability is unprecedented in most of traditional inorganic materials and, therefore, open a wide range of practical opportunities.

From the perspectives already mentioned it is clear therefore the enormous interest existing nowadays for this kind of magnetic materials and, in particular, of those showing a polymeric nature and a cooperative magnetic property, like is the ferromagnetism. However, as we will see latter, the design and synthesis of purely organic ferromagnets is not a simple and direct task. Such materials require three major electronic and structural prerequisites: 1) the presence of permanent magnetic moments; 2) the settlement of proper magnetic interactions between these permanent magnetic moments in order to align them parallel with respect to each other; i.e., the establishment of *ferromagnetic interactions* and 3) the arrangement of such interacting permanent magnetic moments over large and three (or two) dimensional regions of the material. [3] Only if a given material fulfill simultaneously these three requirements, it will behave as a bulk ferromagnet and, therefore, it will shown, under a zero applied magnetic field, a spontaneous magnetization below a critical temperature ( $T_c$ ). The magnitude of this temperature will depends on the strength, number of nearest neighbors, and the topology of the operative ferromagnetic interactions. Consequently, the design of an organic ferromagnet must involve three main steps. First, the selection of a stable or permanent spin-containing (SC) unit -a unit with an open-shell electronic configuration- as a repeating unit of the material. These SC units must be in addition able to be connected between themselves through a network of covalent or non-covalent bonds. Second, the selection of a proper electronic mechanism to achieve a ferromagnetic coupling or a parallel spin alignment between neighboring SC units. And, third, the extension of these ferromagnetic couplings along the three (or two) dimensions of space and in a long range. The problems associated with all these steps are by no means simple, mainly because organic species containing unpaired electrons tend to be reactive and rather unstable and further, whenever they are bonded, or they come close enough to interact with each other, they naturally tend to pair their spins; i.e., to align their spins antiparallel or interact *antiferromagnetically*. Nevertheless, several efficient strategies have been already developed during last years in order to tackle these

two issues. Nowadays these strategies permit the preparation of persistent high-spin molecules feasible. [4]

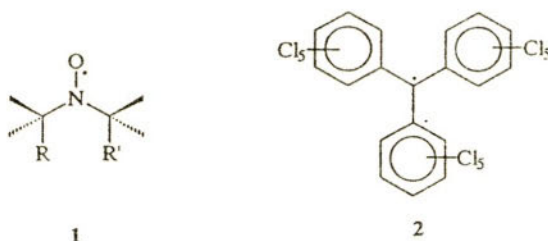
In the following we will review the three different approaches that are utilized to increase the chemical and thermal stabilities of open-shell species in order to be used as SC units. Then, the distinct intramolecular spin-coupling mechanisms that can operate in organic materials and that lead to ferromagnetic interactions through covalent bonds will be extensively described and discussed. A comparison of the general advantages and limitations of these intramolecular mechanisms with respect to those transmitting the ferromagnetic couplings through the space or non-covalent bonds will be given. After such a review we will summarize the different approaches and strategies that are being used for preparing super high-spin macromolecules and some important results achieved. Finally, we will discuss the drawbacks and benefits of the two types of materials that are being investigated in this area: (i) *Magnetic Polymeric Materials* and (ii) *Magnetic Molecular Solids*, as well as the future outlook.

## 2. Persistent Open-Shell Repeating Units

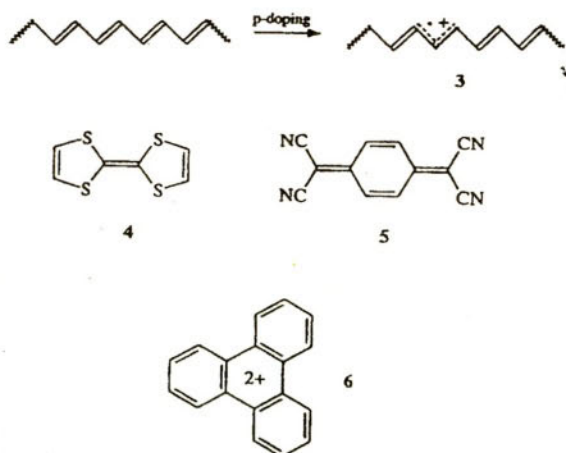
Most organic open-shell molecules (free radicals, radical ions, carbenes, nitrenes, etc) exist only as transient intermediates occurring during a reaction process. There are however some of such species which can exist as pure stable solids. The latter species used to be called "stable species", but this term is undesirable because some highly reactive species can be perfectly stable in isolation. It has therefore become usual to refer to the unreactive species which can exist in high concentration without either reacting with the solvent, oxygen, or combining with each other, as "species of long life" or "persistent species". Therefore, the open-shell molecules that must be used as SC repeating units of high-spin molecules must belong to this category. Thus, they must be thermodynamically stable and in addition they must have a high life-expectancy; i.e., they must not be reactive to electrophiles and nucleophiles nor undergo other processes like dimerizations, polymerizations, or electron-transfer induced bond cleavages.

There are three different general procedures for increasing the persistency of open-shell species which have been extensively used in the past and have originated important breakthroughs in the chemistry of free radicals. [5] One of the most efficient methods for raising the persistence of free radicals is based on the *steric shielding* of atoms having large spin densities. The idea behind this method is to protect effectively these centers with bulky substituents from attacks of other reactive molecules. Using this idea several different kinds of highly persistent free radicals, like substituted nitroxide radicals **1**, have been reported. In such species the alkyl substituents at the  $\alpha$  positions sterically shield the NO group where the unpaired electron is mainly localized. Other examples of highly persistent species with these characteristics are the perchlorotriphenylmethyl radical (**2**) and its derivatives. They show outstanding chemical and thermal stabilities that are also traced predominantly to the shielding of their trivalent carbon atoms by the six *ortho* chlorine atoms and their three phenyl rings which adopt a propeller-like conformation. [6]



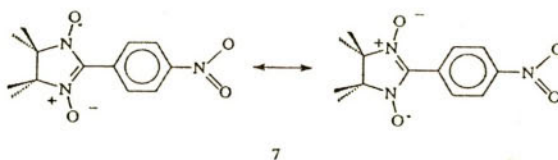


Another method for increasing the persistence of an open-shell compound is to introduce in a neutral molecule by a redox process an *electrical charge* at the same time than the unpaired electron. Due to Coulombic repulsions, the resulting radical-ion species are maintained apart from each other avoiding their dimerizations and other reactions increasing, therefore, their life-expectancies. The most representative cases of highly persistent charged species with unpaired electrons are found in the field of polymeric and molecular conductors and superconductors. Polymeric radical-ions are created in solution by chemical or electrochemical induced electron transfers to or from a conjugated  $\pi$ -system, as in polyene **3**. Molecular radical anions and cations can also be formed by an electron transfer between neutral a  $\pi$ -electron donor, as tetrathiafulvalene (TTF, **4**), or a  $\pi$ -electron acceptor, like tetracyanoquinodimethane (TCNQ, **5**). Such an electron transfer could occurs either in the ground state or upon photochemical excitation. Finally, the *electronic delocalization* is another procedure to increase the persistence of open-shell molecules. Thus, an increase of the delocalization of the unpaired electron into the whole skeleton of the molecule usually leads, under proper circumstances, to the raising of lifetime of such a species. A well known example of this effect is found in the so-called "polarons", formed during the "*p*-doping" of  $\pi$ -conjugated polymers, as in **3**, and also in cyclic polyconjugated derivatives, like the dication of triphenylene (**6**).





In the practice the best way to obtain molecules with permanent magnetic moments, able to exist as stable solids, is the concurrent use of the three aforementioned methods for increasing the persistency of open-shell molecules. The most remarkable example of this practice are *a*-nitronyl nitroxide radicals, as for example radical 7. This radical shows a large steric shielding, due to the four methyl groups, and a certain charge density on its two NO groups were most of the unpaired spin is localized. Moreover, this free radical also shows a certain degree of conjugation between the two NO groups and the central carbon atom which also contributes to its high persistence.



Several distinct families of persistent open-shell compounds -substituted nitroxide radicals, substituted *a*-nitronyl nitroxides, galvinoxyls, phenoxyls, substituted triarylmethyl radicals and diarylmethylenes, delocalized cyclic radical cations and anions, etc- have been prepared using the above mentioned considerations. [7] The thermodynamic stability and persistency achieved in all these families of compounds are enough for most practical applications and, therefore, any of such persistent free radicals, carbenes, radical anions, radical cations, or polarons are ideal candidates, when properly substituted or functionalized, for using as SC repeating units in high-spin organic magnetic materials.

### 3. Intramolecular Magnetic Exchange Mechanisms

As has been previously mentioned, electron spins have a natural tendency to align antiparallel to one another to make lower-spin states more stable in molecular systems. Special molecular design is needed to align spin moments parallel in a molecule stabilizing thereby its high-spin states. Before reporting the different intramolecular ferromagnetic spin-coupling mechanisms that have been described so far for organic molecules, as well as their distinct strengths, it is convenient to discuss briefly a general model that permits to give a qualitative description of the isotropic magnetic interaction phenomenon. With this model we would like to stress a few key concepts, as well as some and general designer prescriptions, and show how they can be applied to the design of purely organic magnetic materials.

### 3.1. Orbital Model for Isotropic Exchange Magnetic Interactions

A qualitative description of the isotropic magnetic interaction phenomenon can be accomplished by considering a system with two unpaired electrons (1 and 2), with spin momenta  $S_1 = S_2 = 1/2$  on two magnetic centers (a and b), that symbolize two molecular moieties or fragments, as shown in Figure 1.

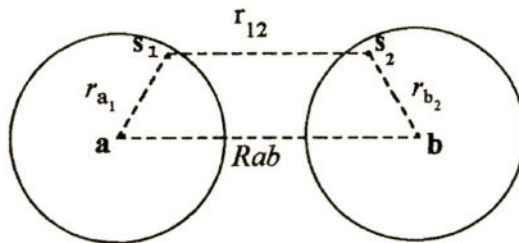


Figure 1. Model for describing isotropic magnetic interactions in an odd-electron pair system

The simplest way of describing this odd-electron pair system is to assign the two electrons to a pair of localized natural magnetic orbitals which are concentrated on each magnetic molecular fragment. [8] Let  $\phi_a$  and  $\phi_b$  be respectively these localized natural magnetic orbitals; which can be defined as the singly occupied molecular orbitals for the two molecular magnetic centers (or fragments in which the molecular entity can be cutted), a and b, in their local ground states. It follows that  $\phi_a$  and  $\phi_b$  are actually eigenfunctions of the local a and b Hamiltonians and in general non-orthogonal. If we assume that these two orbitals are quasi-energetic and the two electrons are only weakly interacting (i.e., they are neither forming a bond nor totally uncoupled) the appropriate states of such a system could be easily determined if we use the active-electron approximation. This approximation consists of taking into account only the two unpaired electrons occupying the two magnetic orbitals; all other electrons of the system are considered passive. In order to compute the states of such a system, we may write down its effective electrostatic Hamiltonian where all electrons except the two unpaired ones are considered passive.

$$\mathbf{H} = \mathbf{h}(1) + \mathbf{h}(2) + e^2/r_{12} \quad (1)$$

In this effective Hamiltonian,  $\mathbf{h}(i)$  is the one-electron Hamiltonian for electron  $i$  that takes into account its kinetic energy and its interactions with the nuclei and passive electrons; i.e., its potential energy. The third term of the effective Hamiltonian expresses the Coulombic interactions between the two electrons at a distance  $r_{12}$ . The distinct states of this system can be determined by a simple molecular orbital (MO) and a configuration interaction (CI) treatment, using the natural magnetic orbitals  $\phi_a$  and  $\phi_b$  as a basis set. [8], [9] There are a low-lying pair of states (*singlet, triplet*) with a covalent nature that arise from the  $\phi_a\phi_b$  ground configuration (GC),  ${}^1T_g(\text{GC})$

and  ${}^1\Gamma_u(\text{GC})$ , together with a second pair (*singlet, singlet*) of states with a ionic nature that arise from the  $\phi_a^+$  (or  $\phi_b^+$ ) excited charge-transfer configurations (CTC),  ${}^1\Gamma_g(\text{CTC})$  and  ${}^1\Gamma_u(\text{CTC})$ .

The relative energies of these four states are shown in Figure 2, in which the depicted symbols have the following meaning:

$$\begin{aligned}\alpha_a &= \langle \phi_a(1) | \mathbf{h}(1) | \phi_a(1) \rangle; & \alpha_b &= \langle \phi_b(2) | \mathbf{h}(2) | \phi_b(2) \rangle \\ \beta &= \langle \phi_a(1) | \mathbf{h}(1) | \phi_b(1) \rangle = \langle \phi_b(2) | \mathbf{h}(2) | \phi_a(2) \rangle \\ j &= \langle \phi_a(1)\phi_b(2) | e^2/r_{12} | \phi_a(1)\phi_b(2) \rangle = \langle \phi_a(2)\phi_b(1) | e^2/r_{12} | \phi_a(2)\phi_b(1) \rangle \\ k &= \langle \phi_a(1)\phi_b(2) | e^2/r_{12} | \phi_a(2)\phi_b(1) \rangle = \langle \phi_a(2)\phi_b(1) | e^2/r_{12} | \phi_a(1)\phi_b(2) \rangle \\ j^0 &= \langle \phi_a(1)\phi_a(2) | e^2/r_{12} | \phi_a(1)\phi_a(2) \rangle \\ l &= \langle \phi_a(1)\phi_b(2) | e^2/r_{12} | \phi_b(1)\phi_b(2) \rangle \\ U &= (j^0 - j - e^2/R_{ab}) / (1 - S_{ab}^2)\end{aligned}\quad (2)$$

being  $S_{ab} = \langle \phi_a(1) | \phi_b(2) \rangle$  the overlap integral between the two natural magnetic orbitals. The two one-electron integrals  $\alpha$  and  $\beta$  are always negative and represent respectively the kinetic and potential energies associated with the unpaired electrons. By contrast the four two-electron integrals are all positive and take into account the electrostatic repulsion energy between the two electrons. In particular, the coulomb integral,  $j$ , symbolizes the repulsion energy between electrons occupying two different orbitals, the self-repulsion integral  $j^0$  represents the electrostatic repulsion of the two electrons but on the same orbital, the exchange integral,  $k$ , symbolizes the magnetic exchange energy, and finally the ionic integral  $l$  represents the coulomb energy between the two electrons in a  $\phi_a\phi_b$  GC and in a  $\phi_a^+$  (or  $\phi_b^+$ ) CTC. The  $U$  term is just the energy difference between the two  ${}^1\Gamma_g$  states of a system in which the two magnetic centers are at a distance  $R_{ab}$  and both have a charge  $q$  in the GC and  $q+1$  and  $q-1$ , respectively, in the CTC. [8c]

For a system with two weakly interacting electrons, due to an overlap  $S_{ab}$  integral very small, the quadratic term  $S_{ab}^2$  can be neglected compared to unity. In such a case, the energy gap between the low-lying states, the spin singlet  ${}^1\Gamma_g(\text{GC})$  and the spin triplet  ${}^3\Gamma_u(\text{GC})$ , denoted by  $2J$ , is given by the following expression:

$$E[{}^1\Gamma_g(\text{GC})] - E[{}^3\Gamma_u(\text{GC})] = 2J = 2k + 4\beta S_{ab} - 2S_{ab}^2(2\alpha + j) - 4[\beta + l - (\alpha + j + k)S_{ab}]^2/U \quad (3)$$

in which the first three terms arise directly from the GC while the last term is originated from the interaction among the ground state and the excited states arising from an electron transfer from  $a$  to  $b$  or vice versa. The last GC-CTC interaction, which simultaneously stabilizes  ${}^1\Gamma_g(\text{GC})$  and destabilizes  ${}^1\Gamma_g(\text{CTC})$ , depends on the energy difference  $U$  between these two  ${}^1\Gamma_g$  states; which, in turns, is mainly controlled by the self-repulsion integral  $j^0$ . Thus, as  $j^0$  decreases the GC-CTC interaction increases leading to a further stabilization of the  ${}^1\Gamma_g(\text{GC})$  state.





contribution in  $1/U$  completely vanishes for a very large  $U$  energy value; a situation that is achieved by increasing the size of the self-repulsion integral  $j^0$ . Similarly, the antiferromagnetic contribution arising from the GC disappears when  $S_{ab}$  is zero or close to zero. By other hand, the ferromagnetic contribution vanishes when the distance between the electrons is increased since the integral  $k$  depends on  $1/r_{12}$ . Nevertheless, integrals  $S_{ab}$  and  $k$  have a subtle interplay deserving therefore a more detailed discussion. There are two different ways for vanishing the overlap between magnetic orbitals that have strikingly different effects on the exchange integral  $k$  and hence on the stabilization of the S-T pair. These two ways can be illustrated by two simple cases: a stretched  $H_2$  molecule and a twisted ethylene molecule. As the two hydrogen atoms of  $H_2$  are moved away, the integral  $S_{ab}$  vanishes but the exchange integral  $k$  drops off even faster. Consequently, even at infinite distance, the singlet state lies always under the triplet although their energy difference tends to zero and, therefore, the two states are almost degenerated. By contrast, the twist of the torsion angle in ethylene decreases the integral  $S_{ab}$  without vanishing the exchange integral since the two electrons are still close to each other. Thus, in the 90° twisted ethylene the overlap  $S_{ab}$  vanishes so the two-electron exchange integral puts the triplet state under the singlet one by an amount of  $2k$ . These two examples permit to give an important prescription for achieving an intramolecular ferromagnetic interaction in organic open-shell compounds. This prescription establishes that *"two unpaired electrons are ferromagnetically coupled if they reside in two localized orthogonal magnetic orbitals that share as much as possible the same spatial region"*.

### 3.2. Mechanisms for Intramolecular Ferromagnetic Interactions in Organic Materials

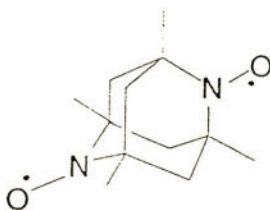
As we will see later, the prescription given above permits to design and understand all the mechanisms that have been proposed to obtain intramolecular ferromagnetic interactions. As a practical guide we have classified the distinct mechanisms producing intramolecular ferromagnetic spin couplings in two categories. First, those operating in molecular systems with electrons strongly localized in each magnetic center and, second, the mechanisms that operate in highly delocalized molecules. In the following description, we do not intend to give for each mechanism all the examples reported so far. This would be fastidious and not very useful for the reader. Instead we would like to give only the most representative examples discussing their merits and limitations and stressing the strength of the magnetic spin-coupling that each mechanism is able to produce.

#### 3.2.1. MOLECULAR SYSTEMS WITH STRONGLY LOCALIZED SPINS

*Orthogonal-orbital mechanism.* The essence of this mechanism is the presence of unpaired electrons in orthogonal orbitals which, however, reside in the same spatial region. The greater the

latter condition is fulfilled the stronger the ferromagnetic exchange. In fact with this mechanism one is trying to follow the prescription given in Section 3.2. mimicking the dioxygen molecule ( $S=1$ ) which has an extremely robust triplet ground state. This approach was demonstrated many years ago for very simple organic open-shell molecules with orthogonal orbitals on the same site, as for example in methylene:  $\text{CH}_2$  ( $S=1$ ) [10] and in other substituted carbenes and nitrenes.[11] In all these open-shell molecules the two spins are ferromagnetically coupled giving rise to robust triplets ( $S=1$ ) that are several kcal/mol (5-25 Kcal/mol; 1700-8500  $\text{cm}^{-1}$ ) below the low-lying singlet.

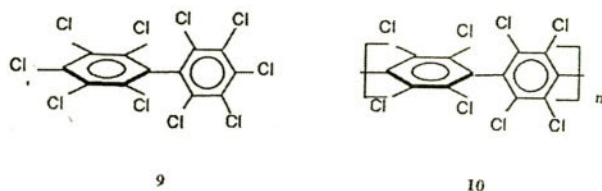
Several groups have pursued the general idea of designing purely organic materials with spins residing in orthogonal orbitals but located on adjacent sites. First, Rassat *et al* induced the orthogonal alignment of SC subunits by means of bridges with  $sp^1$  hybridized atoms that link the SC units. They prepared a series of substituted 2,6-diazaadamantanes having strict or approximate  $D_{3d}$  symmetries which showed intramolecular ferromagnetic interactions although not perfectly symmetrical.[12] The most remarkable diradical of this series is the diradical 1,3,5,7-tetramethyl-2,6-diazaadamantane-2,6-dioyl (**8**) which is a bulk ferromagnet in solid state with a  $T_c=1.48\text{K}$ . [13] This result clearly demonstrates the presence of ferromagnetic interactions of both intra- and intermolecular nature.



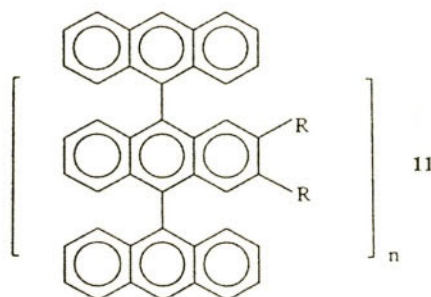
8

The induction of an orthogonal alignment of adjacent SC subunits was also attempted in purely organic compounds using the steric hindrance as a driving force instead of covalent bridges. Thus, Veciana *et al* [14] used the bulky chlorine atoms at the *ortho* positions of the diradical-cation derived from decachlorobiphenyl (**9**) and those of the polyradical-cation derived from perchlorinated poly-*p*-phenylene (**10**) to induce nearly orthogonal alignments of their neighboring aromatic rings. This geometric constrain that occurs in solid state for neutral biphenyl **9**, as revealed by X-ray diffraction, would favor intramolecular ferromagnetic couplings in such open-shell molecules. Nevertheless, ESR studies with the diradical-cation of **9** revealed that singlet is the ground state with the triplet located only 46 cal/mol (15  $\text{cm}^{-1}$ ) above. [14b] Such an unexpected result was ascribed to rotational or vibrational perturbations that reverse the two low-lying states. The asymmetric environment, produced by the counterion or solvent molecules in **9**, might also plays a key rôle on the reversal of such states.





A similar result was later obtained by the group in Mainz [15] with bianthryl and oligoanthrylenes **11** which have each of their large anthracene subunits reduced to radical-anion. The last two disappointing attempts clearly demonstrate that the *orthogonal-orbital mechanism* is only effective if a rigorous orthogonal alignment of the SC subunits, without any asymmetric perturbation, is fulfilled. At first glance, this looks feasible only when a rigid covalent bridge between the interacting SC centers are used, as in diazaadamantane **8**. The magnitude of the exchange interaction achieved with this mechanism must be always somewhat small since it expected an exponential decay with the distance between the two magnetic centers for a perfect orthogonal alignment. An estimation of its higher limit from theoretical calculations and experimental determinations lead to a value of 0.5-5.0 Kcal/mol (170-1700  $\text{cm}^{-1}$ ) for small dimeric molecules without an extremely large strain energies. [12b]



*Through-bond coupling or superexchange mechanism.* Another procedure to couple ferromagnetically two localized electrons in purely organic molecules is through the participation of closed-shell diamagnetic bridges that link their SC subunits. The best way to illustrate this mechanism is with cyclobutanediyl diradical (**12**;  $R_1=R_2=H$ ) which shows a triplet ground state because a through-bonding coupling of the two spins mediated by the two  $\text{CH}_2$  groups forming the ring. [16] Figure 3 shows, via an orbital mixing diagram, the two kinds of interactions involved in this diradical. Consider first the direct, through-space interaction of the p orbitals of the two magnetic centers. For small rings this interaction is substantial since these two orbitals overlap considerably producing, therefore, a singlet ground state with a large HOMO-LUMO gap, as depicted in the left side of Figure 3. However, the two  $\text{CH}_2$  groups have filled orbitals of p symmetry that can mix with the HOMO due to its symmetric combination. This through-bond inter-

action raises the energy of the HOMO to a level that, by coincidence, is very nearly degenerate with the LUMO, as shown in the central part of the orbital mixing diagram. Obtaining a degenerate HOMO-LUMO pair is equivalent to erasing the overlap between the two  $p$  orbitals without vanishing the exchange interaction. This situation occurs because the through-bond coupling introduces two new nodes in the final HOMO since it is the out-of-phase combination of the  $\pi(\text{CH}_2)$  orbitals and the  $p$  orbital. This mechanism is analogous to that known as superexchange by inorganic chemists; a relationship that was first recognized by Hoffmann et al some years ago. [17] Like superexchange in inorganic compounds, through-bond coupling need not always produce ferromagnetic interactions. Thus, when the through-space effect is very weak, through-bond interaction (superexchange) can open up a large HOMO-LUMO gap thereby favoring a singlet ground state. Actually the structural and electronic conditions required to produce a ferromagnetic interaction through this mechanism are very strict.

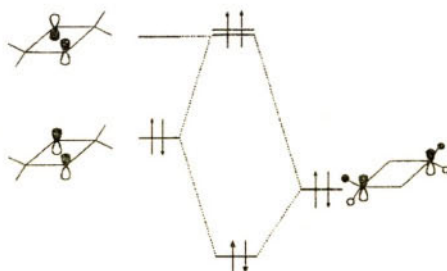


Figure 3. Orbital mixing diagram for diradical **12** ( $R_1=R_2=H$ ). The energy scale is only approximate since the  $\pi(\text{CH})$  orbitals are actually much lower in energy

The superexchange mechanism in purely organic compounds leading to ferromagnetic interactions has also been observed in other 1,3-disubstituted cyclobutanediyl diradicals **12** ( $R_1=R_2=\text{Me}$ , Et, Vinyl, and Ph) as well as in 1,3-disubstituted cyclopentanedyl diradicals **13** ( $R_1=R_2=\text{Me}$  and Ph). All these cyclic diradicals have triplet ground states and the magnitude of their preferences is about 1.0-2.0 Kcal/mol ( $350\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ ); suggesting that this mechanism is able to produce quite robust high-spin molecules.

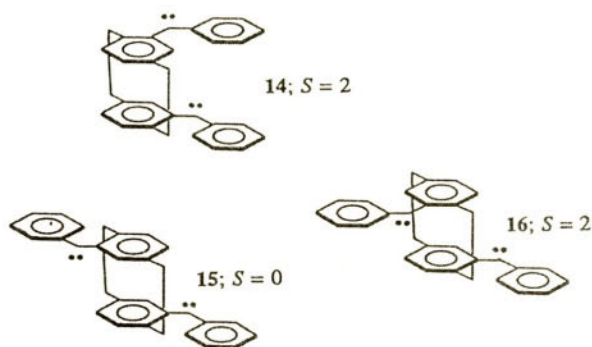


**12**



**13**

*Configurational interaction mechanism involving SOMOs of adjacent magnetic centers.* In 1963 McConnell suggested a mechanism for achieving ferromagnetic couplings that involved a particular spatial arrangement of neighboring radicals having positive and negative spin densities on their atoms due to a spin polarization phenomenon. [18] He claimed that radicals with "...large positive and negative *p*-spin densities...[that] pancake...so that atoms of positive spin density are exchanged coupled...to atoms of negative spin density in neighboring molecules...gives a ferromagnetic exchange interaction." The reason for such an interaction is that the configurational interaction (CI) between the SOMOs on adjacent species can be enhanced by a precise spatial relationship of some particular atoms of the adjacent molecules and their pairwise contribution to the total magnetic exchange. Such a mechanism can also be operative within an organic molecule. Some carefully designed open-shell molecules were sought to test this possibility. Thus, the three isomers of the dicarbene bis(phenylmethylene)[2.2]cyclophanes (**14-16**) were prepared and studied by Iwamura *et al* with such a purpose. [19] The rigidity of the [2.2]cyclophane structure permitted to control the overlapping of their SC atomic orbitals in the aromatic rings of cyclophane. According with the McConnell's model the pseudo-*meta* isomer **15** possess a singlet ground state. This is in contrast to the behavior of the pseudo-*ortho* **14** and pseudo-*para* **16** isomers which both have quintet ground states, as revealed by ESR studies. In agreement with the dominant CI term, the strength of the ferromagnetic interactions experimentally found in the last two compounds are very small; being less than 0.3 Kcal/mol ( $< 100\text{cm}^{-1}$ ).

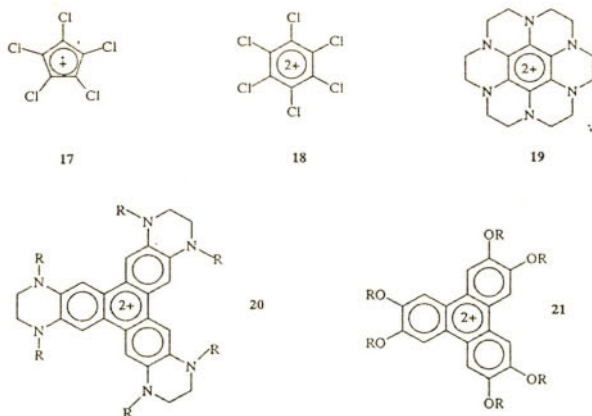


### 3.2.2. MOLECULAR SYSTEMS WITH HIGHLY DELOCALIZED SPINS

*High molecular symmetry approach.* It is well known that Hund's rule predicts a parallel alignment for degenerate or nearly degenerate singly occupied orbitals that are orthogonal to one another. Consequently, the most straightforward way to design and obtain high-spin molecules is to arrange within a molecule as many as possible singly occupied degenerate and orthogonal



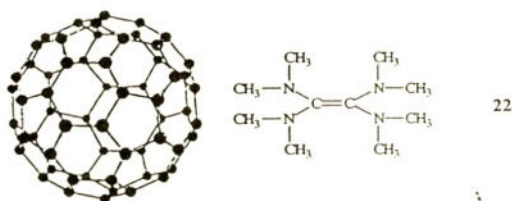
orbitals. This could be achieved by using simple molecular symmetry considerations. According with the point group theory, doubly degenerated molecular orbitals (denoted by  $e$ ) can arise if a molecule has one three-fold or higher axis of rotation or also if the molecule belongs to the  $D_{2d}$  symmetry group. Typical examples of these two criterions are benzene and allene, respectively. If there is more than one three-fold or higher axis of rotation, as in  $C_{6h}$ , that pertains to the  $I_h$  group of symmetry, triply degenerate LUMO (denoted by  $t$  or  $f$ ) and five-fold degenerate HOMO (denoted by  $h$ ) must be present. All the hydrocarbons mentioned above have closed-shell electronic structures with antiparallel spins. Therefore, if one would like to generate high-spin molecules from these highly symmetric compounds it would be necessary to oxidize (or reduce) them in order to achieve the semioccupation of their HOMO (or LUMO) degenerate orbitals. Nevertheless, most of these open-shell ionic derivatives are too reactive and the addition of stabilizing substituents to their skeletons is required to produce more persistent species. This has been accomplished in some aromatic hydrocarbons by using substituents with unpaired electrons, like  $-Cl$ ,  $-OR$ , or  $-NR_2$ , that considerably lowers their oxidation potentials and enable the formation of their corresponding radical-cations or dications which show triplet ground states. This has been the case for a number of five- and six-membered antiaromatic compounds like the pentachlorocyclopentadienyl cation (**17**), the hexachlorobenzene dication (**18**), and the dication of the hexaaminobenzene derivative **19** and triphenylene **6** as well as of the triethylenediamine substituted derivative **20** and of its hexaethoxy substituted derivative **21**. [20] By contrast, the intrinsic electronic and structural characteristics of  $C_{60}$  make this compound unique with redox properties that are very different with respect to other hydrocarbons. In fact, this unsubstituted hydrocarbon is electrochemically stepwise reduced and the resulting polyradical-anions are quite persistent.



A worth noticing point in most of these open-shell molecules is that they suffer severe distortions by simple changes in the medium (solvents, counterions, etc) due to Jahn-Teller effects. Such distortions resolve the degeneration of the semioccupied orbitals into states with a preference for the low-spin ones. In addition, most of the reported energy gaps between high-

and low-spin states for such open-shell molecules are very small; usually lower than 0.2 Kcal/mol ( $< 120\text{cm}^{-1}$ ). Both results clearly show that the *high molecular symmetry approach* is very sensitive to perturbations and not always lead to preferential stabilization of the high-spin state avoiding, therefore, the preparation of robust high-spin molecules. This fact, together with the intrinsic limit to obtain larger molecules with higher spin ground states (the upper limit seems to be  $S=3/2$ ), make this approach only appropriate for preparing high-spin building blocks suitable for stack formation with other radical ions; following one of the earlier McConnell's proposals for obtaining organic ferromagnets. [21]

A special mention within such high-spin molecules deserves the charge-transfer complex between  $\text{C}_{60}$  and tetrakis(dimethylamino)ethylene,  $\text{C}_{60}$ ·TDAE (**22**). This complex apparently exhibits a ferromagnet transition at  $T_f = 16.1\text{K}$ ; the highest reported up to date for a purely organic compound.[22] Unfortunately few details are known about this complex because of its high instability; although the presence of an intramolecular ferromagnetic coupling of electrons located on the LUMO, coming from the strong TDAE oxidant, is not inconceivable.



*Topological symmetry degeneration approach.* There is another important mechanism that can also operate in delocalized molecular systems and may produce high-spin ground states. [23] This mechanism is operative in the so-called non-Kelulé alternant hydrocarbons; i.e., in fully conjugated, planar  $\pi$  systems with topologies (or connectivity) that produces two non-bonded molecular orbitals (NBMO) that are degenerate at the Hückel level and nearly so at higher levels. Since the degeneracy in such systems is only set by its topology, the question of the spin predilection can be analyzed solely in terms of exchange repulsions. Table I contains few examples of non-Kelulé alternant hydrocarbons in which this mechanism is responsible for the observed high-spin (triplet) ground states.

As occur in carbenes, the two NBMOs of trimethylenemethane (**23**) are very much coextensive in space enlarging the exchange repulsions between the two electrons making triplet the ground state of this molecule. [24] The same holds for 2,4-dimethylene-1,3-cyclobutanediyl (**24**) and for *m*-xylene (**25**). [16], [25], [26] By contrast, the NBMOs of square cyclobutadiene (**26**) and of planar tetramethylethane (**27**) are *disjoint*; i.e., they do not span any common atoms. This circumstance minimizes the exchange repulsions, and computationally, at least, singlet ground states result for these square and planar geometries. [27] Nevertheless,

experimentally the triplet lies below the singlet for **27**; a result that might be probably due to a distortion from planarity. These five molecules can be therefore considered prototypes of the two categories in which non-Kelulé molecules can be divided according with the "geographical isolation" of their NBMOs: *nondisjoint*, as **23-25**, and *disjoint hydrocarbons*, like **26-27**.

Table

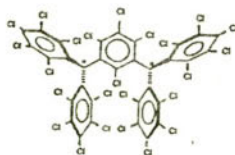
Compound	NBMO	Ground State	
		Theory	Experimental
23		T	T
24		T	T
25		T	T
26		S	S
27		S	T

T, triplet; S, singlet.

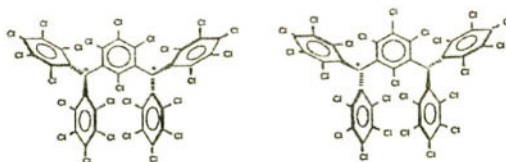
As a guide to designing high-spin molecules, it seems safe to assume that simple topologies that produce *nondisjoint* (i.e., coextensive) NBMOs will provide robust triplets; i.e., for such molecules triplet states will lie well below the singlet ones and their spin preferences will survive significant structural and environmental perturbations (angle changes, heteroatom substitutions, solvent changes, etc). Representative examples of this issue are the two stereoisomers of 2,4,5,6-tetrachloro- $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetrakis(pentachloro)-*m*-xylylene biradical (**28**) (*meso* and *dl* pair forms with  $C_s$  and  $C_2$  symmetries, respectively) which both have triplet ground states regardless of the lack of planarity and differences in symmetries and the presence of electronegative chlorine atoms as substituents. [28] The strong robustness of this kind of triplets is because the critical factor in determining the large singlet-triplet gaps in non-disjoint alternant hydrocarbons -usually several kilocalories per mol apart ( $> 1000 \text{ cm}^{-1}$ )- is the extension to which the NBMOs overlap in space, not their relative energies. A precise NBMO degeneracy only can exist



in molecules of high symmetry, and there are many examples of molecules that cannot have degenerate NBMOs yet still have the triplet lying below the singlets. Of course, there are limits to how large the NBMO separation can be and still have the system the triplet well below the singlet; but it would appear that quite substantial nondegeneracies could be tolerated.



28 *meso* form ( $C_2$  symmetry)



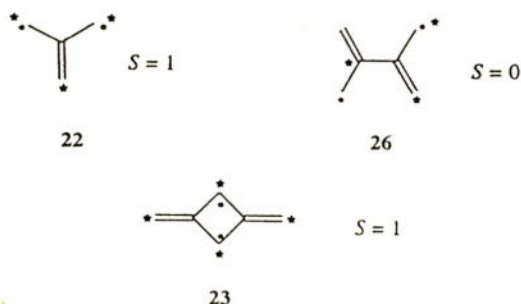
28 *dl* pair ( $C_2$  symmetry)

On the other hand, alternant hydrocarbons with topologies that produce only weak exchange repulsions between the two electrons, because their disjoint NBMOs, can have indistinctly either the singlet lying below the triplet or the last state lying below singlet one. For such systems it has been argued that maintaining an exact NBMO degeneracy is crucial to obtaining the triplet lying below singlet. Otherwise, the prediction of the preferences for such systems is almost impossible.

The best way to predict the ground state of any hydrocarbon, regardless its topology and characteristics, was developed independently by Ovchinnikov and Klein, [29] using the valence-bond theory and an expansion of the Heisenberg Hamiltonian. According with these treatments, the carbon atoms in alternant hydrocarbons are starred in such a way that as many stars as possible are created and no more than two starred atoms are next to each other. When the numbers of the starred and unstarred are  $n^*$  and  $n$ , the spin quantum number,  $S$ , of the system is given by

$$S = (n^* - n) / 2 \quad (5)$$

An application of this kind of prediction to three of the already mentioned alternant hydrocarbons is given in Scheme 1. In all these examples the predicted multiplicity of their ground states with these simple arguments agrees completely with those obtained by high level MO calculations. Other remarkable examples of small molecules with high-spin ground states due to the topological symmetry degeneration mechanism are the alternant hydrocarbons **29-31**; even though many more molecules having even larger high-spin ground states have been prepared.



Scheme 1

#### 4. Extensions to Higher Spin Molecules and Macromolecules

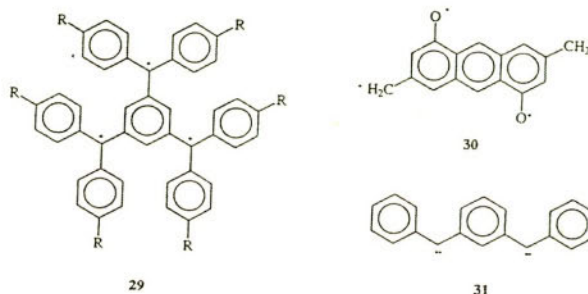
To build up organic materials with interesting and useful bulk magnetic properties one needs many more than only few spin—in the order of hundreds of millions of spins. So, it is necessary to assemble very large and persistent macromolecules with as much as possible ferromagnetically coupled spins. Many researchers have investigated a wide variety of synthetic approaches or strategies to obtain very large high-spin organic macromolecules. Thus, in the literature one finds a plethora of strategies towards these super high-spin macromolecules called with very different names; as for instance, the *polaronic strategy*, the *topological degeneracy strategy*, the *superexchange strategy*, etc. All these names refer either to the different ways to enhance the persistence of the SC repeating units or also to the distinct intramolecular mechanisms to align parallel to each other the neighboring spins of the polymers. The most fruitful strategy developed up to date in this field is the *topological degeneracy* one. The reason for that is the large strength of the ferromagnetic couplings usually achieved with this approach that yield high-spin ground states with thermally inaccessible low-spin states. Results with other strategies are sparse at the present time because the robustness of the resulting high-spin molecules are lower than with the first strategy or the sizes of open-shell molecules obtained are still small. [30]

The *topological degeneracy strategy* was used first by Itoh, Iwamura et al [31] for preparing the series of linear *meta*-substituted polycarbenes **32** and later by Rajca *et al* to prepare the series of *meta*-substituted polyradicals with starbranched topologies, as for example **33**. [32] All these macromolecules show extremely robust high-spin ground states.

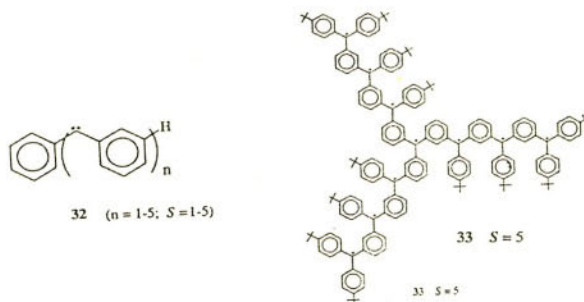
This strategy has also been employed to obtain the organic molecule with the highest thermal stability and largest persistence, the perchlorinated quartet **34**, [33] as well as other molecules with a largest spin multiplicity ( $S = 9$ ), as the starbranched meta-nonacarbene **35**. [34]

Attempts to increase the spin multiplicity of a purely organic molecule to values larger than  $S = 9$  have been recently pursued by Rajca et al using also this strategy. [5] However, the resulting

high-spin molecules -one nominally with an  $S = 31/2$ - showed some defects on their structures that disrupt the ferromagnetic coupling pathways lowering the effective  $S$  values. Two different approaches to overcome this problem, which are based on a particular molecular topology [36] and on the presence of multiple connectivities of the SC units, [37] have been recently proposed. Nevertheless, the  $S$  values achieved up to date with such a proposal are still modest.



In conclusion, most of the high-spin molecules obtained so far, are characterized by their robustness and large disorder due to their flexibility, large size, and high conformational and configurational degrees of freedom. In addition, most of these compounds are usually obtained with several structural defects that disrupt some of the desired ferromagnetic coupling pathways and, consequently, avoid the presence of very large high-spin ground states.



## 5. Polymeric Magnetic Materials vs. Magnetic Molecular Solids. Future Outlooks

All the issues stated on the last Section clearly show the intrinsic difficulty existing in the preparation of *super high-spin macromolecules* with relatively large sizes using any of the mechanisms for intramolecular ferromagnetic interactions previously reported. Therefore, from the present knowledge seems unlikely that polymeric materials will yield in the near future the classical bulk ferromagnetic behavior found in crystalline metallic and inorganic systems. [38]



Instead of this cooperative property, high-spin polymeric materials will probably exhibit another exotic but interesting magnetic properties like superparamagnetism, micro-magnetism, or they will show a spin-glass or amorphous ferromagnetic behaviors.

On the other hand, ferromagnetic exchange coupling energies among neighboring open-shell molecules in molecular solids are usually some orders of magnitude smaller than those exhibited by robust high-spin macromolecules. This fact represents a serious limitation in the use of the *molecular solid approach* towards organic ferromagnets since the thermal energy will always compete with such small exchange energies. Nonetheless, the *molecular approach* has an intrinsic advantage with respect the *polymeric approach* that must be emphasized due to its interest. In fact, crystalline molecular solids are characterized by their long range and tridimensional crystalline order that permits, in principle, the establishment of long range ferromagnetic interactions along the three dimensions of the space when the open-shell molecules are correctly oriented relative to each other. Due to these reasons the unique examples of purely organic bulk ferromagnets know up to date are molecular solids. [39] Nevertheless, the critical temperatures ( $T_c$ ) achieved in these organic bulk ferromagnets never exceed from 35 K suggesting the difficulties in increasing the strength of intermolecular ferromagnetic interactions with purely open-shell molecules.

The lessons learned from the studies with these two kinds of materials will be invaluable aids to the rational design of larger high-spin systems having stronger magnetic interactions. We believe that during the next decade we will see the development of a new type of organic materials that probably will combine the two approaches already assayed; i.e., the *molecular* and *polymeric approaches*. Thus, the use of large high-spin molecules, as building blocks, for obtaining molecular solids with intermolecular ferromagnetic interactions will provide new materials with relevant magnetic properties.

## 6. References

- [1] For a recent overview, see: a) Gatteschi, D., Kahn, O., Miller, J.S., and Palacio F. (Eds.) (1991) *Molecular Magnetic Materials*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht. b) Iwamura, H. and Miller, J.S. (Eds.) (1993) Proceedings of International Symposium on Chemistry and Physics of Molecular Based Magnetic Materials Tokyo, Japan 25-30 October 1992, in *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1993**. c) Miller, J.S. and Epstein, A.J. (1994) *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **33**, 385-415. d) Kahn, O. (1993) *Molecular Magnetism*, VCH Publishers, New York. e) Miller, J.S. (Ed) (1995) Proceedings of International Symposium on Chemistry and Physics of Molecular Based Magnetic Materials, Salt Lake City, 16-21 October 1994, in *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1995**.
- [2] Landee, C.P., Melville, D., and Miller, J.S., (1991) *Molecular Magnetic Materials. Applications Discussion*, in Gatteschi, D., Kahn, O., Miller, J.S., and Palacio, F. (eds.), *Magnetic Molecular Materials*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, pp. 395.

- [3] a) Carlin, R.L. (1988) *Magnetochemistry*, Springer Verlag, Berlin. b) Palacio, F. (1991) From Ferromagnetic Interactions to Molecular Ferromagnets: An Overview of Models and Materials, in Gatteschi, D., Kahn, O., Miller, J.S., and Palacio, F. (eds.), *Magnetic Molecular Materials*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, pp. 1.
- [4] a) Iwamura, H. (1990) *Adv. Phys. Org. Chem.*, **26**, 179. b) Kollmar, C., Kahn, O., (1993) *Acc. Chem. Res.*, **26**, 259. c) Kahn, O., Hendrickson, D.N., Iwamura, H., and Veciana, J. (1991) The Design Strategies. Round Table Discussion, in Gatteschi, D., Kahn, O., Miller, J.S., and Palacio, F. (eds.), *Magnetic Molecular Materials*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, pp. 385.
- [5] a) Forrester, A.R., Hay, J.M., and Thompson, R.H. (1968) *Organic Chemistry of Stable Free Radicals*. Academic Press, London. b) Mendenhall, G.D., Griller, D., and Ingold, K.U. (1975) *Chemistry in Britain*, **10**, 284. c) Griller, D. and Ingold, K.U. (1976) *Acc. Chem. Res.* **9**, 13.
- [6] Ballester, M. (1989) *Adv. Phys. Org. Chem.* **25**, 267.
- [7] Landolt-Börnstein (1979) *Magnetic Properties of Free Radicals*, New series, Group II, Vol. 9, Springer-Verlag, Berlin.
- [8] a) Anderson, P.W. (1963) in Rado, G.T. and Suhl, H. (eds.), *Magnetism*, Vol. 1, Academic Press, New York. b) Willet, R.D., Gatteschi, D., and Kahn, O. (eds.) (1985) *Magneto-Structural Correlations in Exchange Coupled Systems*, NATO ASI Series Reidel, Dordrecht. c) Kahn, O. (1993) *Molecular Magnetism*, VCH Publishers, New York.
- [9] Salem, L. and Rowland, C. (1972) *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **11**, 92.
- [10] a) Harrison, J.F. and Allen, L.C. (1969) *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 807. b) Harrison, J.F. (1971) *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 4112.
- [11] Higuchi, J. (1963) *J. Chem. Phys.* **38**, 1237 and 1847.
- [12] a) Dupeyre, R.-M., Rassat, A. and Ronzaud, J. (1974) *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 6559. b) Rassat, A. and Chiarelli, R. (1991) Magnetic Properties of Some Biradicals of  $D_{2d}$  (or approximate  $D_{2d}$ ) Symmetry, Extended-Dioxygen Analogues, in Gatteschi, D., Kahn, O., Miller, J.S., and Palacio, F. (eds.), *Magnetic Molecular Materials*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, pp. 191. c) Chiarelli, R., Rassat, A. and Rey, P.J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1081.
- [13] Chiarelli, R., Novak, M.A., Rassat, A. and Tholence, J.L. (1993) *Nature*, **363**, 147.
- [14] a) Veciana, J., Vidal, J. and Jullian, N. (1989) *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **176**, 199 and b) Vidal-Gancedo, J. (1993), Ph.D. Thesis, Universitat de Barcelona.
- [15] a) Baumgarten, M. and Müller, U. (1993) *Synth. Met.*, **57**, 4751. b) Baumgarten, M. and Müllen, K. (1994) *Top. Curr. Chem.*, **167**, 1.
- [16] Dougherty, D.A. (1991) *Acc. Chem. Res.*, **24**, 88 and references cited therein.
- [17] Hay, P.J., Thiebaud, J.C., Hoffmann, R. (1975), *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 4884.
- [18] McConnell, H.M. (1963) *J. Chem. Phys.*, **39**, 1910.
- [9] Izoka, A., Murata, S., Sugawara, T., Iwamura, H. (1985) *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 1786.



- [20] a) Breslow, R., Hill, R. and Wassermann, E. (1964) *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 5349. b) Breslow, R., Chang, H.W., Hill, R. Wassermann, E. (1967) *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 1112. c) Breslow, R., Juan B., Klutz, R.Q., Xia, C.Z. (1982) *Tetrahedron* **38**, 863. d) Breslow, R., Maslak, P., Thomasides, J. (1984) *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 6453. e) Chiang, L.Y., Goshorn D.D. (1989) *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **176**, 229.
- [21] a) McConnell, H.M. (1967) *Proc. Robert A. Welch Found. Conf. Chem. Res.*, **11**, 144. b) Miller, J.S. and Epstein, A.J. (1987) *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 3850.
- [22] Allemand, P.M., Khemani, K.C., Koch, A., Wudl, F., Holczer, K., Donovan, S., Grüner, G., and Thompson, J.D. (1991) *Science* **253**, 301.
- [23] a) Iwamura, H. and Koga, N. (1993), *Acc. Chem. Res.* **26**, 346-351. b) Borden, W.T., Iwamura, H., Berson, J.A. (1994) *ibid.* **27**, 109.
- [24] Borden, W.T. and Davidson, E.R. (1977) *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 4587.
- [25] a) Dowd, P., Chang, W., Paik, Y.H. (1986) *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 7416. *Ibid* (1987) **109**, 5284. c) Roth, W.R., Kowalczyk, U. Maier, G., Reisenauer, H.P., Sustmann, R., Müller, W. (1987) *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **26**, 1285.
- [26] Wright, B.B. and Platz, M.S. (1983) *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 628.
- [27] Du, P. and Borden, W.T. (1987) *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 930.
- [28] Veciana, J., Rovira, C., Crespo, M.I., Armet, O., Domingo, and Palacio, F. (1991) *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 2552.
- [29] a) Ovchinnikov, A.A. (1978) *Theor. Chim. Acta*, **47**, 297. b) Klein, D.J. *Pure Appl. Chem.*, **55**, 299.
- [30] Jacobs, S.J., Shultz, D.A., Jain, R., Novak, J., Dougherty, D.A. (1993) *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 1744.
- [31] Fujita, I., Teki, Y., Takui, T., Kinoshita, T., Itoh, K., Miko, F., Sawaki, Y., Iwamura, H., Izuoka, A., Sugawara, T. (1990) *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 4074 and references therein.
- [32] Rajca, A. (1994) *Chem. Rev.*, **94**, 871.
- [33] Veciana, J., Rovira, C., Ventosa, N., Crespo, M.I. and Palacio, P. (1993) *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 57.
- [34] Nakamura, N., Inoue, K., Iwamura, H., (1993) *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **32**, 873.
- [35] Rajca, A., S. Utamapanya (1993) *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 106881.
- [36] Nishide, H., Kaneko, T., Nii, T., Katoh, K., Tsuchida, E., Yamaguchi, K. (1995) *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 548.
- [37] Rajca, A., Rajca, S., Desai, S.R. (1995) *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 806.
- [38] All ferromagnetic behaviors claimed up to date for high-spin macromolecules came from ill-characterized polymers and in most cases they seem to have extrinsic magnetic properties. See: Miller, J.S. (1992) *Adv. Mat.*, **4**, 298 and 435.
- [39] For a review of molecular solids exhibiting bulk ferromagnetism, see: Kinoshita, M. (1994) *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33**, 5718.



# BASIC PRINCIPLES IN THE MAGNETISM OF MOLECULAR SOLIDS\*

**F. Palacio**

*Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón. C.S.I.C.  
Universidad de Zaragoza. E-50009 Zaragoza. Spain*

## 1. Introduction

The magnetic properties of molecule-based materials has become an important focus of scientific interest in the last years. With no doubt, the search for molecule-based ferromagnets that order at or above room temperature is a major driving force moving the field. In addition, there are other important challenges which are also attracting much attention. Examples of them would include the design and characterization of mesoscopic molecules possessing very large magnetic moments, the study of molecules exhibiting spin cross-over phenomena and the search for materials combining two or more functional properties, e.g. magneto-optics, superconductivity and magnetism, etc. Besides the many chapters in this book covering quite a number of areas in the field there are also excellent reports recently published [1-6].

Let us briefly review the characteristics of the elements that may constitute a magnetic molecular solid. This will give us a feeling of the extension, complexity and wide diversity of magnetic phenomena that can be found in these materials.

A magnetic molecular solid can be formed by free radicals, transition metal ions, rare earth ions and diamagnetic ligands. Any combination of these ingredients is possible although only the free radicals can form a magnetic molecular solid by themselves. Transition metals and rare

---

\* Notas para la IV Escuela Nacional de Materiales Moleculares, El Escorial, junio (1999), extractadas de "Magnetic Phenomena in Molecular Materials", F. Palacio, publicado en *Localized and Itinerant Molecular Magnetism. From Molecular Assemblies to the Devices*. E. Coronado, P. Delhaes, D. Gatteschi and J.S. Miller Eds. NATO-ASI, Tenerife (1995). Kluwer Acad. Publ., (1996)

earth ions require ligands, either magnetic or diamagnetic, to be stabilized in a molecular system. Each of these elements possess its own magnetic peculiarities that will have to be taken into account while studying the magnetic phenomena of each particular molecular solid.

The degree of localization of the magnetic moments in molecular solids also varies very strongly between different kind of compounds. Magnetic moments can be fully localized, as it occurs in the case of many transition metal and rare earth ion complexes, or they can be delocalized in conducting electronic bands throughout the solid, as it is the case in molecular conductors. Magnetic moments can also be found delocalized within the molecule but not in the solid, as it occurs in many free radicals or in metal-organic clusters. The magnetic properties of a given material will be strongly affected by the degree of delocalization of its magnetic moments.

The subject of molecular magnetism is therefore naturally interdisciplinary and in any case requires a good understanding of magnetism to progress in it. In this chapter I shall give an elementary and descriptive overview of some basic principles of magnetism with emphasis on those which concern molecular solids. A deeper insight into the fundamentals of magnetism can be found in many excellent books [7-10].

## 2. Basic Ingredients of Magnetic Phenomena

Magnetism is primarily due to moving electrons, since the permanent dipole moments of some atomic nuclei are too small to produce significant effects above some few mK. Any theory of magnetism must therefore concern in first place with the electronic structure of the atoms and ions involved in the magnetic material. It is beyond the scope and limited extension of these lessons to enter into the theory of the electronic structure of ions and molecules. The interested reader can find extensive developments of this theory elsewhere [7, 9, 10].

In the following we will consider some fundamental concepts which are of basic importance to understand magnetic phenomena in solids. The first is that a discrete magnetic moment can be associated with a particular ion or molecule in a solid. The second important idea is that these moments can interact with each other. Such interactions may not be isotropic and this strongly affect the magnetic properties of a given solid. Depending on the arrangement of the molecules and/or the ions and on the anisotropy, magnetic interactions may lead to a quite rich variety of magnetic phenomena.

### 2.1. *Magnetic Moments*

We are interested in studying here the effects of an applied magnetic field on an ion or molecule. Fields of some few Tesla, as they are the magnetic fields attainable in most laboratories, change the energy of the system by some few wavenumber. Instead, spin-orbit coupling energy is rarely lower than  $30\text{--}50\text{ cm}^{-1}$  and crystal-field and molecular orbital energies are of the order

of  $10^4 \text{ cm}^{-1}$ . We will therefore assume that the ion or molecule is in its ground state with a resultant orbital, spin and total momenta that for simplicity we will respectively call  $\mathbf{L}$ ,  $\mathbf{S}$  and  $\mathbf{J}$ . The formulation we will review below may be equally applied to states possessing more complex angular momenta, e.g.,  $\Gamma$ ,  $\Sigma$ , etc.

When an electron is moving in an electrostatic field,  $\mathbf{E}$ , and a magnetic field,  $\mathbf{H}$ , which for simplicity we will assume parallel to the  $z$ -direction, the magnetic part of the energy can be written as where  $-e$  is the charge of the electron,  $c$  is the velocity of the light,  $x_i$  and  $y_i$  are the in-plane coordinates of the position vector  $\mathbf{r}_i$ ,  $\mu_B = e\hbar/(2mc)$  is the Bohr magneton.

$$E_H = \frac{\mu_B}{\hbar} H \langle (L_z + 2S_z) \rangle + \frac{e^2}{8mc^2} H^2 \left\langle \sum_i (x_i^2 + y_i^2) \right\rangle \quad (1)$$

The operator for the magnetic moment can be obtained as

$$\boldsymbol{\mu} = -\frac{\partial H}{\partial \mathbf{H}} = -\frac{\mu_B}{\hbar} (\mathbf{L} + 2\mathbf{S}) - \frac{e^2}{4mc^2} \sum_i [\mathbf{r}_i^2 \mathbf{H} - (\mathbf{r}_i \cdot \mathbf{H}) \mathbf{r}_i] \quad (2)$$

Equation (2) shows that the operator for the magnetic moment consists in an *intrinsic* term, due to the contribution of the electronic angular momentum and a second term due to the effects of the magnetic field on the electrons

$$\boldsymbol{\mu} = \boldsymbol{\mu}_{in} - \frac{e^2}{4mc^2} \mathbf{H} \sum_i (r_i^2 - z_i r_i) \quad (3)$$

where

$$\boldsymbol{\mu}_{in} = -\frac{\mu_B}{\hbar} (\mathbf{L} + 2\mathbf{S}) \quad (4)$$

As we will see in §3 the first term in Equation (2) directly leads to a field-independent, or *spontaneous*, moment, while the second is responsible for diamagnetism.

## 2.2. Magnetic Interactions. Anisotropy

From the point of view of magnetic interactions we can distinguish two kinds of magnetic systems. In one kind the individual magnetic moments do not interact and behave unaware of each others' existence. In the other there are mutual interactions between the moments that may result in the magnetic ordering of the system. In a non-interacting magnetic system is the external applied field which does the ordering. Of course this is a rather simplistic picture. In a more realistic one the possibility of a mixture in the solid of both types of magnetic systems should be included. High spin molecules are the most representative example of such complex systems.



The most important interactions in magnetic solids have quantum mechanical origin. They all derive from the electronic repulsion and from the influence of the Pauli principle. We can distinguish two main classes of quantum mechanical coupling (or *exchange coupling*). *Direct exchange* operates between unpaired electrons on ions or molecules that are close enough to have significant overlap of their wave functions. Indirect exchange couples moments over relatively large distances by acting through a nonmagnetic intermediary. In the case of conducting solids the intermediary are, in general, conducting electrons and the coupling is known as the RKKY. In the case of insulators the intermediary can be a diamagnetic atom, an ion or a molecule and the coupling is known as *superexchange*. This schematic classification of exchange coupling is summarized in Figure 1.

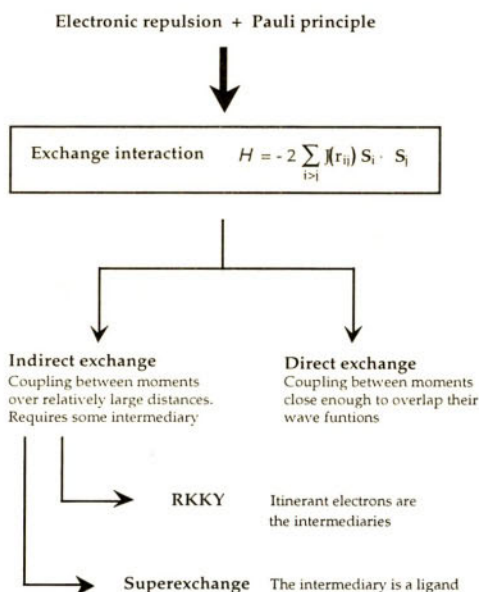


Figure 1. Schematic classification of exchange coupling

The effective electrostatic interaction between two electrons depends on the relative orientation of their magnetic moments. This is conveniently expressed as coupling between the respective spins that is assumed to depend only on the distance between interacting ions. For the moment we will assume that this interaction is isotropic. We can write the interaction Hamiltonian for ions  $i$  and  $j$ , possessing spins  $\mathbf{S}_i$  and  $\mathbf{S}_j$ , respectively, and separated by a distance  $r_{ij}$

$$H = -2 \sum_{i>j} J(r_{ij}) \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \quad (5)$$

where  $J(r_{ij})$  is the *exchange parameter*.

For direct intra-atomic (molecular) exchange  $J$  is, in general, positive and leads to the Hund's rule. This results in the parallel alignment of the magnetic moments and the interaction is called *ferromagnetic*. For direct inter-atomic exchange,  $J$  can be positive or negative depending on the balance between Coulomb and kinetic energy. Negative values of  $J$  favour antiparallel alignment of the magnetic moments and the interaction is called *antiferromagnetic*. In indirect exchange,  $J$  can be positive or negative, as in the case of superexchange, or oscillatory, as in the *RKKY* interaction.

The interaction between moments on ions too far apart to be connected by direct exchange but coupled over a relatively long distance through an intervening non-magnetic ligand was explained first by Kramers [11] in terms of *superexchange*. The essential point in this interaction, that has been fully developed by Anderson [12, 13], is that the spin moments of the interacting metal ions interact with each other through ligand orbitals.

In the simplest case, let us consider the system composed of two metal ions,  $M_1$  and  $M_2$ , each possessing one unpaired electron in a non-degenerate orbital and a diamagnetic ligand. In the ground state no spin couplings are expected to occur with the metal ion. There is, however, the possibility of having one electron of the ligand excited and transferred to a neighboring metal ion, say  $M_1$ . In this case, the strong exchange interaction tends to direct the spin of the transfer electron in a direction such that  $M_1$  has a maximum spin magnetic moment (Hund's rule). At the same time, the unpaired electron left in the ligand orbital will be coupled with the other metal ion  $M_2$  in the same way as above. Since, according to the Pauli principle, the two electrons which were in the ligand orbital must have opposite spins, the magnetic moments of both metal ions should align antiparallel in order to fulfill Hund's rule for both ions.

A different situation arises when the non-degenerate orbitals in the metal ions are orthogonal. This case permits to stabilize parallel alignment of the magnetic moments. In general, superexchange interaction is the consequence of negative (antiferromagnetic) and positive (ferromagnetic) contributions where the antiferromagnetic ones dominate.

In most cases an accurate description of the magnetic properties of non-conducting molecular systems can be given by using the Heisenberg Hamiltonian such as

$$H = -2J \sum_{i>j} \left[ a S_i^z S_j^z + b (S_i^x S_j^x + S_i^y S_j^y) \right] \quad (6)$$

where the sum extends over nearest neighboring spins and  $J$  is the superexchange constant. For fully isotropic magnetic interactions substitution of  $a = b = 1$  in (6) leads to the *Heisenberg model*. If magnetic interactions are anisotropic, two extreme cases can be distinguished. In the case of fully uniaxial anisotropy the magnetic moments are constrained to precess around a given direction, say the  $z$  axis, then  $a = 1$  and  $b = 0$  and (6) leads to the *Ising model*. In the other case the anisotropy forces the moments to lie within a given plane, say the  $xy$  plane, then  $a = 0$  and  $b = 1$  and (6) leads to the *XY model* [8].

It is interesting to discuss the sources of *magnetic anisotropy* in the frame of molecular systems. For most purposes the magnetic field causing anisotropy is the sum of three major

contributions: the crystal (ligand) field, the anisotropic exchange interaction and the dipole-dipole interaction.

In inorganic substances the action of the crystal field on the metal ions is to quench their angular moment [9]. The spin-orbit coupling then leads to an anisotropic term in the spin-hamiltonian of the form  $\sum_i D(S_i^z)^2$ . Spin-orbit coupling also causes anisotropy in the exchange interaction, which can be approximately assessed as  $(g - 2.0023)J$ . One can imagine the possibility of changing the anisotropy by changing the transition metal ion.

In purely organic materials the molecular orbitals generally consist of *s*- and *p*- electrons where spin-orbit coupling is rather small (see, for example, ref. [14]). The natural consequence is that in these materials crystal-field and exchange anisotropies should be very small and dipole-dipole interaction, although also weak, may become the main source of anisotropy. This has been observed in some organic free radicals [15]. Therefore, magnetic interactions in purely organic substances should be well described by the isotropic Heisenberg Hamiltonian.

A very different kind of anisotropy which will be used further below in this chapter is *lattice anisotropy*. It should not be confused with the distinct kinds of magnetic anisotropy mentioned before. It refers to the lattice dimensions throughout which magnetic interactions propagate. Thus, within a simplified scheme, isolated high spin molecules or inorganic clusters are zero-dimensional magnetic systems while linear chains and layers have, respectively, *one*- and *two-dimensional* magnetic lattices. Of course, these are simple models to which most molecular magnetic materials fit only up to a certain degree.

### 2.3. Magnetic Ordering

Magnetic moments and magnetic interactions are necessary but not sufficient conditions for *magnetic ordering*. From a thermodynamic point of view, the ordering of a magnetic system requires, at zero magnetic field, three major conditions to occur:

- the system must contain magnetic moments
- there must be magnetic interactions between the moments
- the *correlation length*,  $\xi$ , that is, the length along which two spins are magnetically correlated, has to tend to infinite at a critical temperature  $T_c$ .

Magnetic systems which only satisfy the first two conditions may still show interesting properties, due to the short range order caused by the interactions, but they cannot be said ordered.

The correlation length is a measure of the amount of ordering present in the system below the critical point. It is temperature dependent and, in general, increases as the temperature decreases until it diverges to infinite at  $T_c$ . In ferromagnetic systems, where magnetic interactions tend to align moments parallel to each other and all in the same sense, a spontaneous



magnetization,  $M_s$ , arises at  $T_c$ .  $M_s$  can be considered the *order parameter* of the transition, for it gives a measure of how much of the system is ordered below the critical temperature. This process is schematically represented in Figure 2.

The divergence of the correlation length at  $T_c$  is important because it guarantees the magnetic system to be volume independent at  $T \leq T_c$ . As a consequence, a high spin molecule is not a ferromagnet independently of its size and total spin moment, since the size of the molecule establishes an upper limit for the correlation length  $\chi$ .

Similar arguments hold for antiferromagnets except that in this case the magnetic interactions tend to align the moments antiparallel with respect to each other and, consequently, average magnetization remains zero below the critical temperature  $T_c$ . However, a net staggered magnetization arises below  $T_c$ , characteristic of each magnetic sublattice, which is actually the order parameter of the transition.

In the Ising model only one spin component takes part in the interaction and the magnetization can only point up or down. The order parameter can be considered as a one-dimensional vector. In the case of the XY and Heisenberg models, two and three spin components participate in the interaction and the dimensionality of the order parameter is two and three, respectively. The dimension of the order parameter is often called *spin dimensionality*.

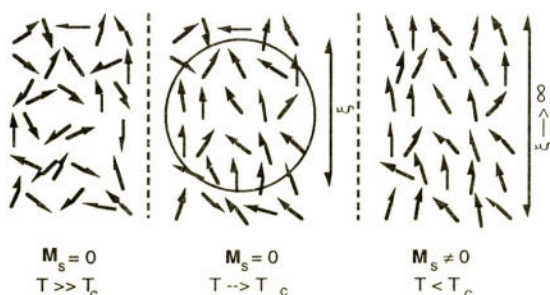


Figure 2. Schematic representation of the process of magnetic ordering

		Lattice dimensionality		
		d = 1	d = 2	d = 3
Spin dimensionality	Ising	NO LONG RANGE ORDER AT $T = 0$		
	XY		$\xi \rightarrow \infty$ at $T_{K-T}$	
	Heisenberg			

Figure 3. Effects of the spin and lattice dimensionalities on the magnetic ordering

Lattice and spin dimensionalities strongly affect the thermodynamic properties of magnetic systems, as summarized in Figure 3. Thus, no long range magnetic order can be expected in pure 1-dimensional lattices; in two dimensional lattices only the Ising model can undergo magnetic ordering and 3-dimensional magnetic lattices will always order independently of spin dimensionality. The 2-d XY model shows a special transition described by Kosterlitz and Thouless [16] consisting on a divergence of the correlation length at a finite temperature without long range ordering.

### 3. Basic Magnetic Phenomena in the absence of Magnetic Interactions

The presence of magnetic moments is the only necessary condition required for a material to exhibit magnetic behavior. Therefore, in this section we will study the magnetic phenomena that can be observed in substances whose magnetic moments do not interact with each other. In equations (7) and (8) we have seen that some substances can possess intrinsic or spontaneous moments. This is, in general, a consequence of a resultant angular momentum for electron shells in some of the atoms, ions or molecules in the substance. In other words, for a substance to possess intrinsic moment not only is required to have an open shell but also its ground state must not be a singlet. This kind of substances are known as *paramagnets* and the associate magnetic behavior is called paramagnetism. However, *paramagnetism* is by no means a universal property of materials. On the contrary, electrons have strong tendency to be paired in closed shells within atoms, or in bonds between atoms or in crystalline solids. Materials that have no intrinsic moments are called *diamagnets* and the associate magnetic phenomena is known as *diamagnetism*.

#### 3.1. Diamagnetism

Equations (2) and (3) show that the interaction of an external magnetic field on the electrons in orbitals in an atom induces magnetic moments which are given by

$$\mu = -\frac{e^2}{4mc^2} \mathbf{H} \sum_i (r_i^2 - z_i r_i) \quad (7)$$

The negative sign arises from the fact that the induced moment is opposite in direction to the applied field. For a system of randomly oriented atoms the right-hand side of Equation (20) must be multiplied by 2/3. Then, if there are  $N$  atoms per unit volume, the *diamagnetic susceptibility* is given by

$$\chi_{dia} = \frac{N\mu}{H} = -\frac{Ne^2}{6mc^2} \sum_i \overline{r_i^2} \quad (8)$$

It is obvious that diamagnetic contribution is always present and diamagnetic susceptibility is always negative and independent of the applied magnetic field. Except for large organic molecules, the diamagnetic susceptibility of most substances is in the order of  $-10^{-6}$  emu/mole.

The diamagnetic susceptibility of most molecules can be empirically represented by the additive formula

$$\chi_{dia} = \sum_A n_A \chi_A + \lambda \quad (9)$$

where  $n_A$  is the number of atoms in the molecule with atomic susceptibility  $\chi_A$ , and  $\lambda$  is a constitutive constant that accounts for the contribution from the chemical bonds in the molecule. Values of  $\chi_A$  and  $\lambda$  were first experimentally determined for many atoms and simple molecules by Pascal and co-workers [17-19]. Lists of the so called *Pascal constants* can be found in most classic books on Magnetochemistry [9, 20, 21]

### 3.2. Paramagnetism

In 1895 Curie showed that the susceptibility of certain classes of substances seemed to follow, at least to a first approximation, the law

$$\chi = \frac{C}{T} \quad (10)$$

where  $T$  is the absolute temperature and  $C$ , called Curie's constant, is positive and depends of the substance. This equation is known as the *Curie law*. As it will be shown below in this section, it corresponds to the state equation of *ideal paramagnets*, e.g., substances where all their magnetic moments are in the ground state and do not interact with each other.

Later experiments showed that the susceptibility of certain materials can be better fit to the equation

$$\chi = \frac{C}{T - \theta} \quad (11)$$

where  $\theta$  is a constant. Equation (11) is known as the *Curie-Weiss law* and is based on the *Molecular Field Theory*, a classical theory developed by Weiss which will be discussed in the next section. Equations (10) or (11) are followed by a large majority of magnetic molecular materials in a rather wide temperature range.

Since diamagnetism is always present, in addition to a paramagnetic susceptibility there must be a diamagnetic one. Then, the experimental susceptibility is given by

$$\chi_T = \chi_{para} + \chi_{diam} \quad (12)$$



In most cases diamagnetic susceptibility can be ignored, particularly at low temperatures. However, there are molecular substances, particularly many organic radicals, whose diamagnetic contribution competes or even exceeds the paramagnetic one. Consequently, such substances exhibit above a certain temperature a negative value in the experimental susceptibility. In general, the diamagnetic contribution can be estimated from the Pascal constants. In occasions, however, this may not be sufficiently accurate and an experimental determination is necessary. A useful method to do it is to make a  $\chi T$  versus  $T$  representation of the experimental susceptibility and to fit the high temperature region of the data to a straight line. The diamagnetic contribution to the susceptibility can be readily calculated from the (negative) slope of the fitted curve.

Let us now derive, in its simplest case, theoretical expressions for the susceptibility and for the magnetization.

### *Derivation of the Brillouin formula and Curie law*

Let us suppose a material sample containing  $N$  paramagnetic ions or molecules per unit volume, each possessing angular momentum  $J$  and magnetic moment  $\mu_J$ . In the absence of a magnetic field the sample will not exhibit net magnetization, since thermal agitation will ensure a random distribution of the moments orientation. The action of an applied magnetic field  $\mathbf{H}$  will tend to orient the moments in the direction of the field. Complete alignment will occur only at absolute zero since thermal agitation will oppose the alignment effects produced by  $\mathbf{H}$ . To develop this simple case we will make two assumptions:

- no interactions other than the applied field affect the atomic dipoles in the sample
- all the ions or molecules are in their ground state and excited multiplets are no accessible.

We may account for the effects of  $\mathbf{H}$  on  $\mu_J$  as

$$H = -\mu_z \cdot \mathbf{H}$$

assuming  $\mathbf{H}$  is parallel to the z-axis. The eigenvalues of  $H$  are those of  $\mu_z$

$$E_M = g \mu_B M_J H$$

where  $M_J = J, (J-1), \dots, -(J-1), -J$ .

To relate a microscopic magnitude, as  $\mu_J$ , with a macroscopic one, as the magnetization  $M$ , the Maxwell-Boltzman statistics defines the *partition function*

$$Z = \text{Tr} \left( e^{-\frac{H}{k_B T}} \right) = \sum_{M_J} e^{-\frac{E_{M_J}}{k_B T}} \quad (13)$$

The magnetization of the sample is

$$M = N \langle \mu_z \rangle \quad (14)$$

where the mean value of the operator  $\mu_z$  is given by

$$\langle \mu_z \rangle = \frac{\text{Tr} \left( \mu_z e^{-\frac{H}{k_B T}} \right)}{Z} \quad (15)$$

Therefore, the magnetization can be written in the form

$$M = \frac{Ng\mu_B \sum_i M_{J_i} e^{\frac{g\mu_B M_{J_i} H}{k_B T}}}{\sum_i e^{\frac{g\mu_B M_{J_i} H}{k_B T}}} \quad (16)$$

that is,

$$M = Ng\mu_B \frac{d}{dx} \left( \ln \sum_i e^{M_{J_i} x} \right) = Ng\mu_B \frac{d}{dx} \left[ \ln e^{-Jx} (1 + e^x + e^{2x} + \dots + e^{2Jx}) \right] \quad (17)$$

where  $x = \frac{g\mu_B H}{k_B T}$

After some mathematical transformation we may finally arrive to

$$M = Ng\mu_B J \left[ \frac{2J+1}{2J} \coth \left( \frac{2J+1}{2J} \right) \eta - \frac{1}{2J} \coth \frac{\eta}{2J} \right] = Ng\mu_B J B_J(\eta) \quad (18)$$

where  $\eta = \frac{g\mu_B JH}{k_B T}$

The expression  $B_J(\eta)$  is known as the *Brillouin function* of  $\eta$

$$B_J(\eta) = \left[ \frac{2J+1}{2J} \coth \left( \frac{2J+1}{2J} \right) \eta - \frac{1}{2J} \coth \frac{\eta}{2J} \right] \quad (19)$$

For  $u \ll 1$ ,  $\coth u \approx 1/u + u/3$ , then, for  $g\mu_B H \ll k_B T$

$$B_J(\eta) = \frac{g\mu_B (J+1) H}{3 k_B T} \quad (20)$$

and

$$M = \frac{Ng^2 \mu_B^2 J(J+1) H}{3 k_B T} \quad (21)$$

so that the susceptibility is

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{N g^2 \mu_B^2 J(J+1)}{3 k_B T} = \frac{C}{T} \quad (22)$$

We then obtain Curie's law with

$$C = \frac{N g^2 \mu_B^2 J(J+1)}{3 k_B} = \frac{N \mu_{\text{eff}}^2 \mu_B^2}{3 k_B} \quad (23)$$

where  $\mu_{\text{eff}} = g [J(J+1)]^{1/2}$  is the effective number of Bohr magnetons. At high fields and low temperatures  $g\mu_B H \gg k_B T$ . Then  $B_J(\eta)$  tends to unity and  $M$  to  $M_J = Ng\mu_B J$ .

The simple behavior described above is followed by many paramagnetic molecular substances, particularly those with no orbital contribution to the total angular momentum. The most notorious examples of such substances are within the high spin organic free radicals. Figure 4 collects experimental points and theoretical magnetization curves corresponding to four representative cases:  $S = 5/2$  ( $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ) and  $S = 7/2$  ( $\text{Gd}^{3+}$ ) ions, and the polycarbene free radicals  $S = 6$  ( $\text{C}_{60}\text{H}_{60}$ ) and  $S = 9$  ( $\text{C}_{100}\text{H}_{12}$ ) [22, 23].

#### 4. Basic Magnetic Phenomena in Interacting Systems

The absence of magnetic interactions in a magnetic substance is the exception rather than the rule since, in general, there is an appreciable exchange coupling between its magnetic moments. The occurrence of magnetic interactions in the solid implies a cooperative magnetism that can dominate if the thermal energy of the moments in the paramagnetic regime is reduced sufficiently. As the temperature is lowered, this domination takes place at the critical temperature,  $T_c$ , and a new magnetic state arises. In the simplest case, when there is no disorder in the nuclear lattice, the new magnetic state arises as the consequence of a second order phase transition from a disordered (paramagnetic) phase to a magnetically ordered one. In *ferromagnetic* substances the magnetic moments are aligned in a single direction and all in the same sense. In *ferri-* or *antiferromagnetic* substances the ordering is more complex. The magnetic moments are arranged in two or more interpenetrating sublattices each possessing a different orientation for their respective sublattice magnetization. As an example, a collinear antiferromagnet possesses two sublattices whose respective magnetic moments align antiparallel to each other.

In this section we outline some of the main features of the three major classes of ordered magnetic materials by applying the *molecular-field* concept. This phenomenologic theory was first introduced by Weiss to explain the spontaneous magnetic ordering observed in ferromagnetic substances.



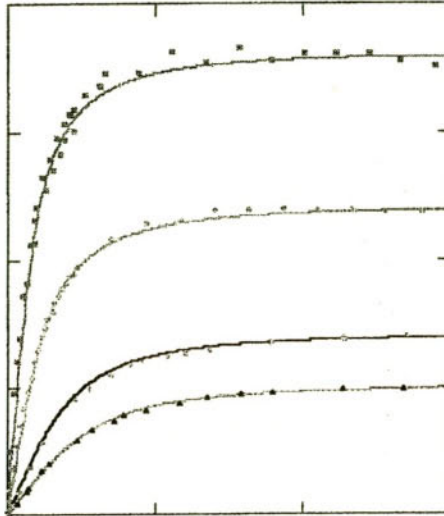


Figure 4. Experimental points and theoretical magnetization curves for four representative spin values:  $S = 5/2$  (biggest spin value in a transition metal ion),  $S = 7/2$  (biggest spin value in a rare earth ion) (after Henry in [24]), and  $S = 6$  and  $9$  (biggest spin values observed in organic free radicals) (after Nakamura in [22] and Iwamura in [23])

#### 4.1. Molecular Field Interactions

In a Molecular Field approximation the effects of the ordering interactions are represented by those of an effective internal field,  $\mathbf{H}_m$ , which is proportional to the degree of magnetization:  $\mathbf{H}_m = \gamma \mathbf{M}$ . This effective internal field is also known as *molecular field*, as it was originally called by Weiss [25].

To get a simple (unorthodox) picture of the physical meaning of this molecular field, let us take the interaction Hamiltonian of an atom with its  $z$  nearest neighbors

$$H = -2JS_i \sum_{j=1}^z S_j = -g\mu_B \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{H}_m \quad (24)$$

where

$$\mathbf{H}_m = \frac{2J}{g\mu_B} \sum_{j=1}^z \mathbf{S}_j \quad (25)$$

In the Molecular Field approximation each  $\mathbf{S}_i$  can be replaced by the mean value  $\langle \mathbf{S}_i \rangle$ . Since the atoms are all identical, it is possible to relate  $\langle \mathbf{S}_i \rangle$  with  $\mathbf{M}$

$$\mathbf{M} = N g \mu_B \langle \mathbf{S}_i \rangle \quad (26)$$

then

$$\mathbf{H}_m = \frac{2zJ}{g\mu_B} \langle \mathbf{S}_j \rangle = \frac{2zJ}{N g^2 \mu_B^2} \mathbf{M} \quad (27)$$

can be considered as the molecular field around  $\mathbf{S}_i$  and

$$\gamma = \frac{2zJ}{N g^2 \mu_B^2} \quad (28)$$

is the molecular field constant.

The Molecular Field approximation provides a good description of the basic features of ferro-, ferri- and antiferromagnets. However,

- it ignores short range interactions
- it fails to provide a good description of a magnetic system in the proximities of  $T_c$ .

#### 4.2. Ferromagnetism

We have already mentioned that ferromagnetism is a type of cooperative magnetism leading to long-range collinear alignment of all the moments in the substance. To minimize its total free energy a ferromagnetic substance usually divides into domains. As a result of the parallel alignment of the moments, a *spontaneous magnetization* arises in each domain even in the absence of an external magnetic field.

The direction of the spontaneous magnetization may vary from one domain to another and can be changed by application of a magnetic field. In fact, in a ferromagnet the external field is just an agent to make evident on a macroscopic scale the ordering that exists microscopically. The typical field dependence of the reduced magnetization rises quite sharply at lower fields as the domains with more favourable alignments of the spontaneous magnetization expand at the expense of the others. *Saturation* occurs when the maximum domain alignment is achieved.

The *magnitude* of the spontaneous magnetization within a domain is very weakly dependent on the intensity of the applied field. It can only be significantly reduced by increasing the temperature, falling to zero at  $T_c$ . Above  $T_c$  an ideal ferromagnet becomes a paramagnet that obeys the Curie-Weiss law. The main features of the magnetic behavior of an ideal ferromagnet are schematically represented in Figure 5.

The Curie-Weiss behavior of the susceptibility of a ferromagnet above  $T_c$  can be easily demonstrated by using the Molecular Field approximation. Thus, the effects of applying a magnetic field to a ferromagnet will be largely enhanced by the internal field  $\mathbf{H}_m = \gamma \mathbf{M}$ . It is important to notice that this internal field can be very large. For a substance whose magnetic moments are of one Bohr magneton,  $\mu_B H_m \approx k_B T_c$ , and  $H_m \approx 1.5 T_c$  Tesla. Then, the internal field in the nitrox-

ide biradical organic ferromagnet that orders at 1.48K [26] is 2.2T and that in a Cr(III)-based hexacyanometallate recently reported that orders at room temperature [27] is 450T.

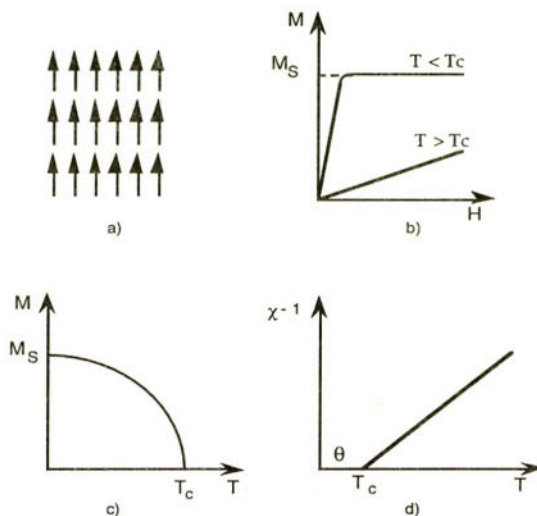


Figure 5. Magnetic characteristics of an ideal ferromagnet. a) Spontaneous alignment of the moments within a domain; b) field dependence of the magnetization at temperatures below and above  $T_c$ ; c) temperature dependence of the magnetization; d) linear temperature dependence of the reciprocal susceptibility

The actual field acting on the magnetic moments of the sample is

$$\mathbf{H}_r = \mathbf{H} + \gamma \mathbf{M} \quad (29)$$

For a substance whose ground state has a total angular momentum  $S$ , the magnetization is given by

$$M = N g \mu_B S B_S(\eta) \quad (30)$$

where the field  $H$  that appears in the argument of the Brillouin function (see eq. 18 and 19) is now the total field (eq. 29) acting on the magnetic moments and depends of the magnetization

$$\eta = \frac{g \mu_B S H_T}{k_B T} = \frac{g \mu_B S}{k_B T} (H + \gamma M) \quad (31)$$

Equation (30) cannot be solved analytically. At low values of  $H$  and  $T \gg T_c$

$$B_S(\eta) = \frac{S+1}{3S} \eta \quad (\eta \ll 1) \quad (32)$$



then,

$$M = \frac{Ng\mu_B(S+1)}{3} \eta = \frac{Ng^2\mu_B^2 S(S+1)}{3k_B T} (H + \gamma M) = \frac{C}{T} (H + \gamma M) \quad (33)$$

that easily leads to the Curie-Weiss law

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{C}{T - \theta} \quad (34)$$

where

$$C = \frac{Ng^2\mu_B^2 S(S+1)}{3k_B} \quad (35)$$

and

$$\theta = \gamma \frac{Ng^2\mu_B^2 S(S+1)}{3k_B} = \gamma C \quad (36)$$

The Weiss theory predicts  $\theta = T_c$ . This is, in fact, an upper limit for  $T_c$  that can hardly be reached. In the practice short range interactions and the quantum nature of the moments tend to reduce the critical temperature.

From the experimental point of view it is important to realize that at  $T_c$  the susceptibility should reach the infinity. However, when the material orders ferromagnetically there appears uncompensated moments on its surface that originates an extra magnetic field, opposite to the sample magnetization, called *demagnetizing field*. In practice  $\chi$  cannot exceed an upper limit due to the demagnetizing field. The maximum value of  $\chi$  is  $1/N$ , where  $N$  is the *demagnetizing factor*; determined only by the sample geometry [7]. In the case of ac susceptibility measurements the maximum value of  $1/N$  can only be reached in the isothermal regime [28]. It is worth to mention that the out-of-phase component of the ac susceptibility is proportional to the energy absorbed by the substance from the oscillating excitation field,  $h$ ,

$$E = \frac{\omega}{2\pi} \int_{\text{cycle}} H dM = \frac{\omega}{2\pi} \chi'' h^2 \quad (37)$$

In the absence of net magnetic moments in the substance there will not be energy absorption at zero external magnetic field and  $\chi'' = 0$ . This is the case of paramagnetic and antiferromagnetic substances. If, on the contrary, net magnetic moments are present in the sample, they will be forced to perform small hysteresis cycles by the alternating magnetic field. The area of each of these cycles is given by the integral in equation (37) and  $\chi'' \neq 0$ . Then, the out-of-phase component of the ac susceptibility at zero external magnetic field of ferromagnetic substances raises from zero below  $T_c$ . Ferrimagnets and weak ferromagnets, that will explained below, also show non zero values of  $\chi''$  below  $T_c$  at  $H = 0$ . This feature, however, cannot be consid-

ered a fingerprint for spontaneous magnetization since it also occurs in slowly relaxing substances such as spin glasses and superparamagnets.

The first genuine molecular compound displaying a ferromagnetic transition was reported as early as 1967. The compound is the chloro bis(diethyl-dithiocarbamate)iron(III) and it orders at 2.46 K [29, 30]. It was however the discovery of ferromagnetism in  $[\text{Fe}(\text{Me}_2\text{C}_2)_2][\text{TCNQ}]$ ,  $T_c = 4.8\text{ K}$  [31-33], what marked a turning point in the field of molecular magnetism provoking a great impulse among the chemists. Three-dimensional ferromagnetic transitions have also been reported in compounds of formula  $[\text{Mn}(\text{F}_2\text{benz})_2] \cdot \text{NIT-R}$ , transition temperatures being above 20 K [34].

Ferromagnetic ordering has also been observed in purely organic substances. In 1991 Kinoshita et al. reported the first observation of ferromagnetism in an organic free radical, the b-phase of the p-nitrophenyl nitronyl nitroxide, ordering at 0.60 K [35, 36]. The results have been confirmed by heat capacity experiments under magnetic field [37], zero-field muon spin rotation measurements [38] and neutron diffraction experiments [39]. More recently a biradical organic nitroxide has been reported to order at 1.48 K. The ferromagnetic character of the substance has been proved by means of ac susceptibility and high-field magnetization measurements [26].

#### 4.3. Antiferromagnetism

Like ferromagnetism, antiferromagnetism is consequence of cooperative interactions leading to long-range order. In this case magnetic interactions tend to align the moments antiparallel to each other. This has been schematically represented in Figure 6a. As a result there is no spontaneous magnetization. Above a critical temperature, often called the Neel temperature, thermal agitation destroys magnetic ordering and the material becomes a paramagnet that follows the Curie-Weiss law (Fig. 6b).

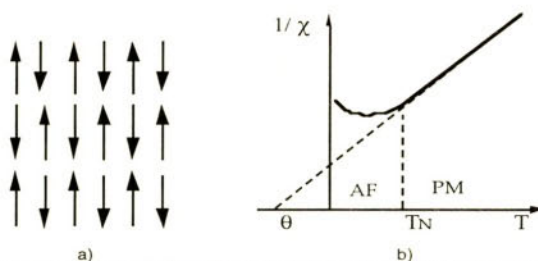


Figure 6. Magnetic characteristics of an ideal antiferromagnet. a) spontaneous alignment of the moments; b) linear temperature dependence of the reciprocal susceptibility

In the simplest case an antiferromagnet can be regarded as two identical interpenetrating ferromagnetic sublattices, say A and B, which respective magnetization possess identical magnitude but opposite direction. Then, at  $H = 0$ ,

$$|\mathbf{M}_A| = |\mathbf{M}_B|, \mathbf{M}_A = -\mathbf{M}_B$$

A magnetic moment at an A site has all its nearest neighbors on B sites while its next nearest neighbors all lie on A sites. An analogous situation with nearest neighbors on A sites and next nearest neighbors on B sites holds for a moment on a B site. In analogy with the ferromagnetic case, the internal field acting on an atom or molecule at an A site can be written as

$$\mathbf{H}_m^A = -\gamma_{AA} \mathbf{M}_A - \gamma_{AB} \mathbf{M}_B \quad (38)$$

where  $\gamma_{AB}$  and  $\gamma_{AA}$  are, respectively, the molecular field constants for the nearest neighbor and next nearest neighbor interactions. Similarly, the internal field acting on an atom at a B site can be represented as

$$\mathbf{H}_m^B = -\gamma_{BA} \mathbf{M}_A - \gamma_{BB} \mathbf{M}_B \quad (39)$$

Since all atoms are identical,

$$\gamma_{AA} = \gamma_{BB} = \gamma_{ii} \quad \text{and} \quad \gamma_{AB} = \gamma_{BA} \quad (40)$$

where  $\gamma_{ii}$  is in molecular materials exceedingly small but may also be positive or negative, and  $\gamma_{AB}$  must always be positive because it favours antiparallel alignment between nearest neighbors. Now, if a field  $\mathbf{H}$  is applied, the total fields acting on an atom on the A and B sublattices are

$$\mathbf{H}_T^A = \mathbf{H} - \gamma_{ii} \mathbf{M}_A - \gamma_{AB} \mathbf{M}_B \quad (41)$$

$$\mathbf{H}_T^B = \mathbf{H} - \gamma_{AB} \mathbf{M}_A - \gamma_{ii} \mathbf{M}_B$$

Then, the magnetization of each sublattices is given by

$$\mathbf{M}_A = \frac{1}{2} N g \mu_B S B_S(\eta_A), \quad \eta_A = \frac{g \mu_B S}{k_B T} (\mathbf{H} - \gamma_{ii} \mathbf{M}_A - \gamma_{AB} \mathbf{M}_B) \quad (42)$$

$$\mathbf{M}_B = \frac{1}{2} N g \mu_B S B_S(\eta_B), \quad \eta_B = \frac{g \mu_B S}{k_B T} (\mathbf{H} - \gamma_{AB} \mathbf{M}_A - \gamma_{ii} \mathbf{M}_B)$$

where  $B_S(\eta_A)$  and  $B_S(\eta_B)$  are Brillouin functions analogous to equation (19) except that in this case the magnitude of the total field comes from equation (41) and depends of the sublattice magnetizations. The magnetization of each sublattice can be calculated from equations (42). However, this is a set of coupled equations and must be solved simultaneously. This is so because to calculate  $M_A$  it is required to know  $M_B$ , that appears in the argument of the Brillouin function, and to calculate  $M_B$  it is required to know  $M_A$ .

In the antiferromagnetic region, where the sublattice magnetizations  $\mathbf{M}_A$  and  $\mathbf{M}_B$  are antiparallel to one another, the magnetic susceptibility of a single crystal becomes strongly anisotropic. Suppose a single crystal oriented with the direction of the sublattice magnetizations par-



allel to the direction of the magnetic field. This is often called the *easy axis* of antiferromagnetic alignment. It can be shown that, when  $H = 0$ , the temperature dependence of the *parallel* susceptibility is given by

$$\chi_{\parallel}(T) = \frac{Ng^2\mu_B^2 S^2 \frac{d}{d\eta_0} B_S(\eta_0)}{k_B T + \frac{1}{2}(\gamma_{ii} + \gamma_{AB}) g^2\mu_B^2 S^2 \frac{d}{d\eta_0} B_S(\eta_0)} \quad (43)$$

where  $\eta_0$  results from the fact that at  $H = 0$ ,  $M_A = -M_B = M_0$ , then  $\eta_A = -\eta_B = \eta_0$ , that is

$$\eta_0 = \frac{g\mu_B S}{k_B T} [(\gamma_{AB} - \gamma_{ii})] M_0 \quad (44)$$

Equation (43) predicts  $\chi_{\parallel}(T) = 0$  at absolute zero. This is a consequence of the classical nature of the molecular field theory. In the antiferromagnetic ground state, at  $T = 0K$ , all the magnetic moments are either parallel or antiparallel to the applied field.

Suppose now the single crystal oriented with the easy axis perpendicular to the direction of the applied field. The magnetic field exerts a torque on the moments that tend to rotate the sublattice magnetizations as shown in Figure 7.

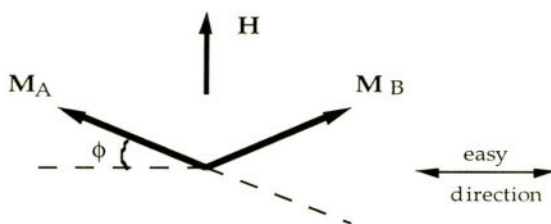


Figure 7. Effect of a field on the sublattice magnetizations when applied perpendicular to the direction of the easy axis

It can be shown that the susceptibility is a constant that only depends of  $\gamma_{AB}$

$$\chi_{\perp} = \frac{1}{\gamma_{AB}} \quad (45)$$

In a powder sample, where the orientation of the easy axis can be assumed randomly distributed, the susceptibility tends to  $2/3$  of  $\chi_{\perp}$  at  $T = 0K$ . Experimental susceptibility data from measurements on single crystal and powder samples of  $[N(C_2H_5)_4]FeCl_4$  ( see ref. [40] for more details) are shown in Figure 8 to exemplify these conclusions.

In the paramagnetic region, where there is not antiferromagnetic ordering, a small magnetization is induced by the applied field. The magnetization is given by

$$\begin{aligned} M &= M_A + M_B = \frac{Ng^2\mu_B^2 S(S+1)}{6k_B T} [2H - (\gamma_{ii} + \gamma_{AB}) M] \\ &= \frac{C}{2T} [2H - (\gamma_{ii} + \gamma_{AB}) M] \end{aligned} \quad (46)$$

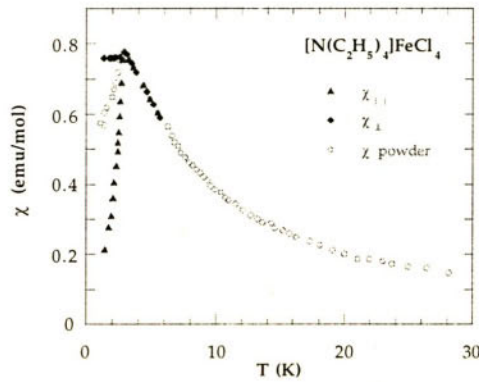


Figure 8. Experimental susceptibility data from measurements on single crystal and powder samples of  $[N(C_2H_5)_4]FeCl_4$ , (After Puértolas et al. [40])

From equation (46) one can readily arrive to an expression for the susceptibility that has the same form that the Curie-Weiss law

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{C}{T - \theta} \quad (47)$$

where

$$C = \frac{Ng^2\mu_B^2 S(S+1)}{3k_B} \quad (48)$$

and

$$\theta = -\frac{1}{2} C (\gamma_{ii} + \gamma_{AB}) \quad (49)$$

As we will see in the next chapters, antiferromagnetism is a more common phenomena than ferromagnetism. This is so because nature tends to align magnetic moments antiparallel rather than parallel to each other.

Although at first glance Molecular Magnetism might seem to be primarily concerned with ferromagnetism, there is a genuine interest in antiferromagnetism because of two major reasons. In first place, it is the consequence of extended magnetic interactions between molecules. The magnetic ordering of many inorganic solids, where magnetic interactions propagate through covalent or ionic bonds, can often be understood with the help of simple rules as those of Goodenough and Kanamori [41-43]. In molecular solids, this is a much more complex problem. Molecules are held in the solid by weak forces, such as weak ionic interactions, hydrogen bonds or Van der Waals interactions. In addition, quite often the magnetic moment is delocalized within the molecule. This results in complicated superexchange pathways through which magnetic interactions propagate. Thus far, there are no simple rules that help to predict the sign of such magnetic interactions.

A second reason for the interest of understanding antiferromagnetism in molecular solids is that there are ways to obtain spontaneous magnetization in the presence of only antiferromagnetic interactions. One way is by having unequal moments in each of the antiferromagnetic sublattices. The magnetic properties of these solids, called ferrimagnets, will be described in the next section. Another way is by having the moments of each respective antiferromagnetic sublattice away from collinearity. Solids of this kind are known as weak ferromagnets and their properties will be described in section §4.5.

#### 4.4. *Ferrimagnetism*

Ferrimagnetism is another kind of cooperative magnetism. The macroscopic behavior of ferrimagnets qualitatively resembles that of ferromagnets since these materials exhibit spontaneous magnetization. The magnetic interactions in ferrimagnets, however, tend to align the magnetic moments antiparallel to each other, like in the case of antiferromagnets. Ferrimagnets differ from ferro- and antiferromagnets in that they involve two or more magnetic species possessing different magnetic moments (see Figure 9). These species are, in general, chemically different. They may be just two different valence states of the same ion or they may be different elements or even a combination of an ion and a free radical. Above the temperature of magnetic ordering,  $T_c$ , a ferrimagnet becomes a paramagnet that obeys the Curie-Weiss law.

In the simplest case of a two sublattice ferrimagnet whose respective magnetic moments,  $M_a$  and  $M_b$ , are aligned antiparallel to each other, spontaneous magnetization is the consequence of lack of cancellation of the sublattice magnetizations. Consequently, the form of the spontaneous magnetization,  $M$ , versus  $T$  curve can vary widely in a ferrimagnet, since it depends on the form and magnitude of the respective sublattice magnetizations,  $M_a(T)$  and  $M_b(T)$ . Figure 9 schematically represents the basic features of the magnetic behavior of an ideal ferrimagnet.



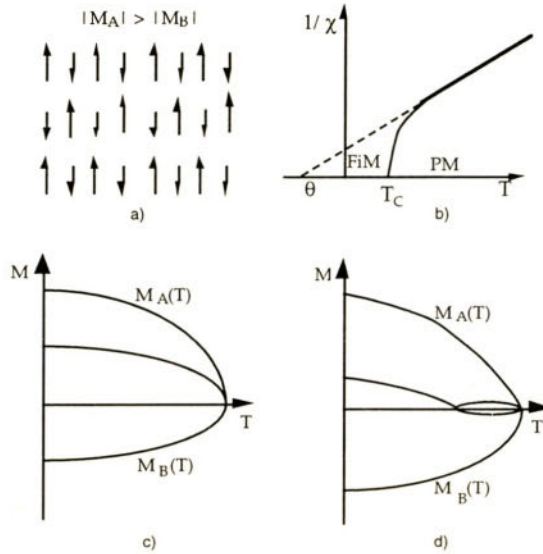


Figure 9. Magnetic characteristics of an ideal ferrimagnet. a) Spontaneous alignment of the moments; b) temperature dependence of the reciprocal susceptibility; c) and d) the temperature dependence of the sublattice magnetizations combine to give the resultant spontaneous magnetization, in bold, in two typical cases of ferrimagnets

As in the case of ferromagnetism and antiferromagnetism, molecular field theory provides a good description of the basic characteristics of ferrimagnets. For the case of two sublattices the molecular fields for a ferrimagnet are formally the same as those for an antiferromagnet. Thus,

$$\mathbf{H}_m^A = -\gamma_{AA} \mathbf{M}_A - \gamma_{AB} \mathbf{M}_B \quad (50)$$

and

$$\mathbf{H}_m^B = -\gamma_{BA} \mathbf{M}_A - \gamma_{BB} \mathbf{M}_B \quad (51)$$

are the internal fields acting on atoms or molecules at, respectively, A and B sites. At equilibrium  $\gamma_{AB} = \gamma_{BA}$  as before. However, A and B sublattices may not be now crystallographically equivalents and  $\gamma_{AA} \neq \gamma_{BB}$ . In addition,  $|\mathbf{M}_A| \neq |\mathbf{M}_B|$  as explained above. Then, for an applied field  $\mathbf{H}$ , the total fields acting on an atom on the A and B sublattices are

$$\mathbf{H}_T^A = \mathbf{H} - \gamma_{AA} \mathbf{M}_A - \gamma_{AB} \mathbf{M}_B \quad (52)$$

$$\mathbf{H}_T^B = \mathbf{H} - \gamma_{AB} \mathbf{M}_A - \gamma_{BB} \mathbf{M}_B$$

At thermal equilibrium the sublattices magnetization is given by

$$\begin{aligned} M_A(T) &= \frac{1}{2} N g_A \mu_B S_A B_{S_A}(\eta_A), & \eta_A &= \frac{g_A \mu_B S_A}{k_B T} H_T^A \\ M_B(T) &= \frac{1}{2} N g_B \mu_B S_B B_{S_B}(\eta_B), & \eta_B &= \frac{g_B \mu_B S_B}{k_B T} H_T^B \end{aligned} \quad (53)$$

where  $B_A(\eta_A)$  and  $B_B(\eta_B)$  are Brillouin functions. Equations (53) is a set of coupled equations for which analytical solution cannot be found, in closed analogy to equations (42) derived for the antiferromagnetic case. As in previous discussions we should distinguish between the regions above and below the ordering temperature.

In the paramagnetic region and at low values of  $H$ , we can arrive to the following equations for the sublattices magnetization following similar arguments as before

$$M_A = \frac{C_A (T + C_B \gamma_{BB}) - C_A C_B \gamma_{AB}}{(T + C_A \gamma_{AA}) (T + C_B \gamma_{BB}) - C_A C_B \gamma_{AB}^2} H \quad (54)$$

and

$$M_B = \frac{C_B (T + C_A \gamma_{AA}) - C_A C_B \gamma_{AB}}{(T + C_A \gamma_{AA}) (T + C_B \gamma_{BB}) - C_A C_B \gamma_{AB}^2} H \quad (55)$$

where

$$C_A = \frac{N g_A^2 \mu_B^2 S_A (S_A + 1)}{3 k_B}$$

and

$$C_B = \frac{N g_B^2 \mu_B^2 S_B (S_B + 1)}{3 k_B} \quad (56)$$

Addition of equations (54) and (55) leads to an expression for the susceptibility  $[\chi = (M_A + M_B)/H]$  generally referred to as the *Néel hyperbola*

$$\frac{1}{\chi} = \frac{T}{C} - \frac{1}{\chi_0} - \frac{\sigma}{T - \theta'} \quad (57)$$

where

$$C = C_A + C_B$$

and

$$\begin{aligned}\frac{1}{\chi_0} &= \frac{1}{C^2} (C_A^2 \gamma_{AA} + C_B^2 \gamma_{BB} + 2C_A C_B \gamma_{AB}) \\ \sigma &= \frac{C_A C_B}{C^3} \{ C_A^2 (\gamma_{AA} - \gamma_{AB})^2 + C_B^2 (\gamma_{BB} - \gamma_{AB})^2 \\ &\quad - 2C_A C_B [\gamma_{AB}^2 - (\gamma_{AA} + \gamma_{BB}) \gamma_{AB} + \gamma_{AA} \gamma_{BB}] \} \\ \theta' &= -\frac{C_A C_B}{C} (\gamma_{AA} + \gamma_{BB} - 2 \gamma_{AB})\end{aligned}$$

The asymptote of (57) ( $T \rightarrow \infty$ ) is given by

$$\frac{1}{\chi} = \frac{T}{C} - \frac{1}{\chi_0} \quad (58)$$

In general  $1/\chi_0$  is negative and the  $1/\chi$ -intercept is positive. If  $q$  is defined as the  $T$ -intercept found by extrapolation of the line given by equation (58), then

$$\theta = \frac{C}{\chi_0}$$

and equation (58) may be written

$$\chi = \frac{C}{T - \theta} \quad (59)$$

where  $\theta < 0$ . In other words, at temperatures sufficiently above  $T_c$ , the magnetic susceptibility of a ferrimagnet follows the Curie-Weiss law with a negative value of  $\theta$ . As the temperature approaches  $T_c$ , the susceptibility shows a hyperbolic dependence on temperature which differs markedly from the linear Curie-Weiss laws that characterize the susceptibility of ferro- and antiferromagnetic materials in Molecular Field theory. This is in good agreement with experimental observations. Figure 10 shows the temperature dependence of the reciprocal susceptibility of  $[\text{Cr(en)}_3][\text{FeCl}_6]\text{Cl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (triangles) fitted to a Néel hyperbola (continuous line) [44].

At the critical temperature the system undergoes magnetic ordering. Then, spontaneous magnetization arises as a consequence of the uncompensation of the sublattice magnetizations and susceptibility becomes infinite. Thus, from equation (57) we obtain

$$\begin{aligned}T_c &= -\frac{1}{2} (C_A \gamma_{AA} + C_B \gamma_{BB}) \\ &\quad + \frac{1}{2} [(C_A \gamma_{AA} - C_B \gamma_{BB})^2 + 4C_A C_B \gamma_{AB}^2]^{1/2}\end{aligned} \quad (60)$$

that gives the theoretical value for  $T_c$  within the approximations of Molecular Field theory.



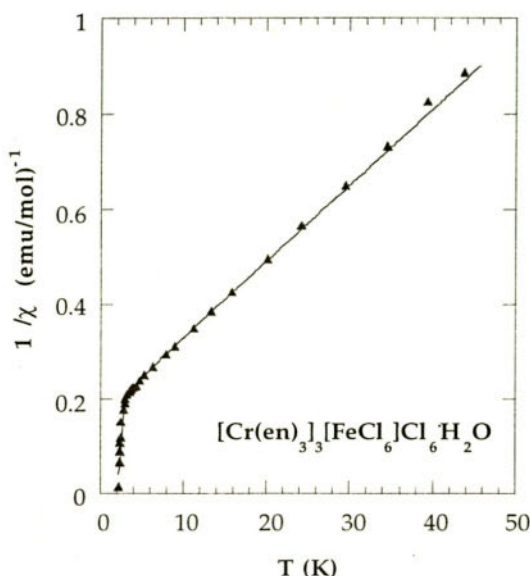


Figure 10. Temperature dependence of the reciprocal susceptibility of  $[\text{Cr}(\text{en})_3]_3[\text{FeCl}_6]_3\text{Cl}_6\cdot\text{H}_2\text{O}$  (triangles) fitted to a Née hyperbola (continuous line) (after Palacio et al. [44])

At temperatures below  $T_c$  the sublattice magnetizations are also given by equations (53). To study the spontaneous magnetization it is better to set the applied field  $H$  equal to zero. The variation of the sublattice magnetizations with temperature depends on the ratios  $N_A S_A / N_B S_B$ ,  $\gamma_{AB} / \gamma_{BA}$  and  $\gamma_{BB} / \gamma_{AA}$ . The magnitude of the resultant spontaneous magnetization is then found from the equation

$$M(T) = |M_A(T) - M_B(T)| \quad (61)$$

Although quite often the form of the  $M$  versus  $T$  curve is reminiscent of the standard magnetization curve of a ferromagnet (see Fig. 9c), some unusually shaped curves are also possible (see Fig. 9d). Rather extensive discussions of the various  $M(T)$  curves can be found in references [45-47].

Ferrimagnetism offers the possibility of developing spontaneous magnetization in the presence of (extended) antiferromagnetic interactions. This is quite useful since ferromagnetic interactions are more difficult to stabilize than antiferromagnetic ones. The strategy was first suggested by Buchachenko in 1979 as a route to prepare organic magnets [48]. It is therefore not surprising that chemists have made extensive use of such possibility to design magnetic molecular materials. Successful strategies to prepare molecular ferrimagnets include the use of two metal ions in different spin state [44, 49-52], charge transfer salts based in metallocenium donor derivatives and organic acceptors [33, 53], the coordination of free radicals, particularly nitronyl nitroxide, to transition metal

ions [54] and even the admixture of metal ions in different spin state with organic free radicals [55, 56]. The compound  $[\text{Cr}_5(\text{CN})_{12}]\cdot 10\text{H}_2\text{O}$  has been reported to order at 240K [57].

#### 4.5. Weak Ferromagnetism

There are certain substances whose magnetic properties at high temperature correspond to those of an antiferromagnet whilst below a given transition temperature they exhibit weak spontaneous magnetization. This is schematically represented in Figure 11. Since the magnitude of the spontaneous moment in these substances is  $10^{-2}$  to  $10^{-3}$  times their nominal value, the origin of such anomaly, whether extrinsic or intrinsic, was for a long time under discussion. Since  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  was the first substance where such behavior was observed, the anomaly was initially ascribed to the presence of magnetite impurities or to defects of stoichiometry or to imperfections [58, 59]. However, experimental observations of the same phenomena in very pure crystals of other substances and the fact that not all antiferromagnetic materials exhibit these properties seemed to indicate that the phenomena was an intrinsic property of the material.

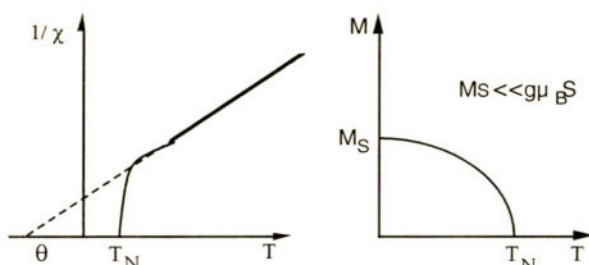


Figure 11. Magnetic behavior of a weak ferromagnet

The problem was first studied by Dzyaloshinskii from a phenomenologic point of view and then by Moriya on a microscopic basis [60-62]. It was shown that *weak ferromagnetism* can be an intrinsic property of certain substances. A tilting of the magnetic moments toward one another, as indicated in Figure 12a), will result in a net magnetic moment.

It is interesting to notice how the canting of the magnetic moments affect to the shape of the magnetization and susceptibility curves. Above the ordering temperature a weak ferromagnetic substance is in its paramagnetic state. Consequently, at low fields the magnetization will be proportional to  $H$ . Below  $T_N$  the behavior of the magnetization will depend very much of the orientation of the crystal in the magnetic field. For a crystal oriented with the easy or the hard antiferromagnetic axes parallel to the field, these are respectively marked as directions (1) and (3) in Fig. 12a), the shape of the magnetization curves will resemble very much those of an antiferromagnet. However, the magnetization of a weak ferromagnetic crystal oriented with the medium axis parallel to the field, direction (2) in Fig. 12a), will show strong differences with that

of an antiferromagnet. The temperature dependence of the magnetization is shown in Fig. 11. The shape of the curve resembles that of a ferromagnet although the magnitude of the saturation magnetization is considerably smaller. The field dependence of the magnetization is represented in Figure 12b). The curve arises from the contribution of two terms

$$M(H, T) = M_s(T) + \chi_{\parallel}(T) H \quad (65)$$

where  $M_s(T)$  is the saturation magnetization at the temperature  $T$ . The susceptibility curve along this direction will diverge at  $T_N$  very much like in the case of a ferromagnet, its maximum value being limited by the demagnetizing field of the crystal.

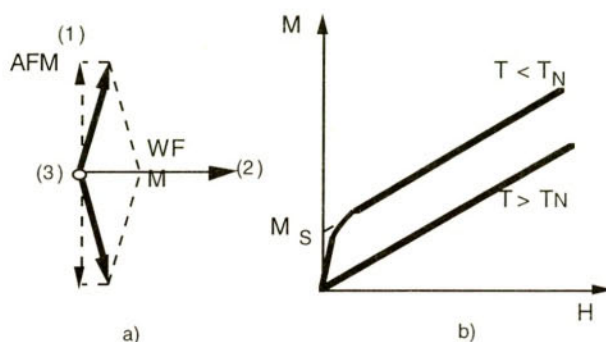


Figure 12. a) Weak ferromagnetism arising from a tilting of the magnetic moments; b) Field dependence of the magnetization in a weak ferromagnetic substance above and below the ordering temperature

By considering a general expression for the free energy in terms of the sublattice magnetizations, Dzyaloshinskii showed that the term

$$\mathbf{d} \cdot [\mathbf{S}_1 \times \mathbf{S}_1] \quad (66)$$

where  $\mathbf{d}$  is a constant vector, is allowed under certain symmetry conditions. In fact, a canting is possible only if the lack of collinearity of the spins does not change the magnetic symmetry of the crystal.

Two mechanisms that can produce canted spins have been found. The first requires the presence in the crystal of two nonequivalent sites for the magnetic ions. Then, the combined action of the different crystal field acting at each site together with the spin orbit coupling leads to non parallel directions of the magnetic anisotropy for the nonequivalent sites. The second mechanism takes into account the effects of the spin-orbit and the superexchange interaction. It can be shown that under certain symmetry constraints a term with the antisymmetric form of equation (66) can arise.



Weak ferromagnetism is not uncommon in molecular systems. This is favoured by the low crystalline symmetry presented by many molecular substances. Susceptibility experiments on oriented single crystals of  $[4\text{-ClpyH}]_3[\text{FeCl}_4]_2\text{Cl}$  nicely illustrates the typical behavior of weak ferromagnets [63]. These are illustrated in Figure 13.

Some other well documented examples of canted molecular compounds include  $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}]\text{CoCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [64],  $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}]\text{MnBr}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [65] and  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{CoCl}_4]\text{Cl}$  [66] and  $[\text{Fe}(\text{4-imidazoleacetate})_2]\cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$  [67].

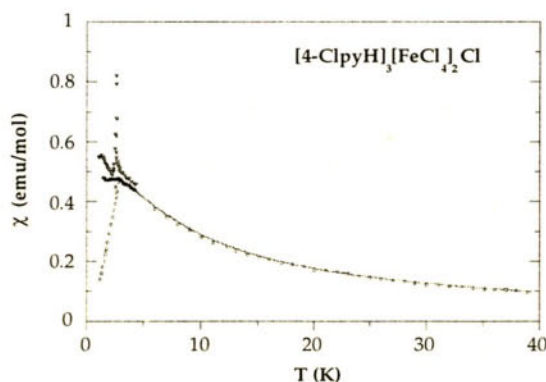


Figure 13. Temperature dependence of the single-crystal susceptibilities of  $[4\text{-ClpyH}]_3[\text{FeCl}_4]_2\text{Cl}$  measured with the crystal oriented along directions parallel to the principal axis of the susceptibility tensor (after Zora et al. [63])

## 6. Final remarks

Thus far we have explored some of the most common, and for some purposes the simplest, magnetic phenomena that are observed in solids. Such phenomena is also observed in molecular materials and references to some illustrative examples have been included in the text. However, the list of magnetic anomalies that have been observed in molecular solids is far more extensive than the short account given here. A description of field-induced magnetic phenomena or of more complex magnetic structures than just those including up to two sublattices would certainly go beyond the limits of this chapter.

A common feature in the phenomena studied in this chapter is that it applies to chemically ordered, crystalline substances and the magnetic ordering leads to a crystallographic magnetic lattice. The only exception has been superparamagnetism. It is clear that chemical order and crystallinity are not necessary conditions to produce a molecular magnet. On the contrary, to enhance magnetic connectivity between neighbor magnetic sites there is a strong tendency to produce materials of polymeric nature [34, 49, 68]. Such magnetic polymers should be expected to present a certain degree of structural and chemical disorder and, in general, to be non

crystalline. The properties we can foresee for these materials have to be looked for in the area of magnetism of amorphous solids. The series of compounds of empirical composition  $V(TC-NE)_xY(solvent)$  nicely supports the argument. These amorphous solids have been reported to behave as magnets at temperatures as high as 400 K and their magnetic properties have been treated within the formalism of *sperimagnets* [69, 70]. The magnetic properties of polymeric materials and the thermodynamic peculiarities of the magnetic ordering of such disordered materials have been discussed in detail elsewhere [71].

## 7. Acknowledgments

The work has been supported by grant MAT97-0951 from the Comisión Interministerial de Ciencia y Tecnología.

## 8. References

1. Miller, J.S. and Dougherty, D.A. (1989), Eds., *Proc. Conf. on Ferromagnetic and High Spin Molecular Based Materials*, vol. 176.
2. Iwamura, H. (1990), *Adv. Phys. Org. Chem.* **26**, 179.
3. Gatteschi, D., Kahn, O., Miller, J.S. and Palacio, F. (1991), *Magnetic Molecular Materials*. NATO ASI Series (Kluwer Acad. Publ.), vol. E198.
4. Iwamura, H. and Miller, J.S. (1993), Eds., *Proc. Conf. on Chemistry and Physics of Molecular Based Magnetic Materials*, vol. 232.
5. Gatteschi, D. (1994), *Adv. Mater.* **6**, 635.
6. Gülich, P., Hauser, A. and Spiering, H. (1994), *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **33**, 2024.
7. Morrish, A.H. (1965), *The Physical Principles of Magnetism*. (John Wiley & Sons, New York).
8. de Johng, L.J. and Miedema, A.R. (1974), *Experiments on Simple Magnetic Model Systems*. Coles, B.R. and Mott, N., Eds., Taylor and Francis Monographs on Physics (Taylor and Francis).
9. Carlin, R.L. (1986), *Magnetochemistry*. (Springer-Verlag).
10. Kahn, O. (1993), *Molecular Magnetism*. (VCH Publ., Inc.).
11. Kramers, H.A. (1934), *Physica* **1**, 182.
12. Anderson, P.W. (1950), *Phys. Rev.* **79**, 350.
13. Anderson, P.W. (1963), in *Solid-State Physics* Seitz, F. and Turnbull, D., Eds. (Academic Press, New York), vol. 14, pp. 99.
14. Wertz, J.E. and Bolton, J.R. (1972), *Electron Spin Resonance: Elementary Theory and Practical Applications*. (McGraw-Hill).
15. Kumano, M. and Ikegami, Y. (1980), *Chem. Phys. Lett.* **70**, 114.

16. Kosterlitz, J.M. and Thoules, D.J. (1973), *J. Phys. C* **6**, 1181.
17. Pascal, P. (1910), *Ann. Chim. et Phys.* **19**, 5.
18. Pascal, P. (1925), *Ann. Chim. et Phys.* **180**, 1596.
19. Pascal, P., Gallais, F. and Labane, J.F. (1961), *Compt. Rend. (Paris)* **252**, 2644.
20. Earnshaw, A. (1968), *Introduction to Magnetochemistry*. (Academic Press, New York).
21. Mabbs, F.E. and Machin, D.J. (1973), *Magnetism and Transition Metal Complexes*. (Chapman and Hall, London).
22. Nakamura, N., Inoue, K. and Iwamura, H. (1992), *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 1484.
23. Iwamura, H. (1993), *Pure & Appl. Chem.* **65**, 57.
24. Henry, W.E. (1952), *Phys. Rev.* **88**, 559.
25. Weiss, P. (1907), *J. Phys.* **6**, 661.
26. Chiarelli, R., Novak, M.A., Rassat, A. and Tholence, J.L. (1993), *Nature* **363**, 147.
27. Mallah, T., Ferlay, S., Auberger, C., Hélar, C., L'Hermite, F., Ouahès, R., Vaissermann, J., Verdaguer, M. and Veillet, P. (1995), *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.* **273**, 141.
28. Palacio, F., Lázaro, F.J. and van Duyneveldt, A.J. (1989), *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.* **176**, 289.
29. Wickman, H.H., Trozzolo, A.M., Williams, H.J., Hull, G.W. and Merritt, F.R. (1967), *Phys. Rev.* **155**, 563.
30. deFotis, G.C., Palacio, F., O'Connor, C.J., Bhatia, S.N. and Carlin, R.L. (1977), *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 8314.
31. Miller, J.S., Calabrese, J.C., Rommelmann, H., Chittipeddi, S.R., Zhang, J.H., Reiff, W.M. and Epstein, A.J. (1987), *J. Am. Chem. Soc.* **109**, 769.
32. Miller, J.S., Epstein, A.J. and Reiff, W.M. (1988), *Science* **240**, 40.
33. Miller, J.S., Epstein, A.J. and Reiff, W.M. (1988), *Chem. Rev.* **88**, 201.
34. Caneschi, A., Gatteschi, D., Renard, J.P., Rey, P. and Sessoli, R. (1989), *J. Am. Chem. Soc.* **111**, 785.
35. Tamura, H., Nakazawa, Y., Shiomi, D., Nozawa, K., Hosokoshi, Y., Ishikawa, M., Takahashi, M. and Kinoshita, M. (1991), *Chem. Phys. Lett.* **186**, 401.
36. Turek, P., Nozawa, K., Shiomi, D., Awaga, K., Inabe, T., Maruyama, Y. and Kinoshita, M. (1991), *Chem. Phys. Lett.* **180**, 327.
37. Nakazawa, Y., Tamura, M., Shirakawa, N., Shiomi, D., Takahashi, M., Kinoshita, M. and Ishikawa, M. (1992), *Phys. Rev. B* **46**, 8906.
38. Le, L.P., Keren, A., Luke, G.M., Wu, W.D., Uemura, Y.J., Tamura, M., Ishikawa, M. and Kinoshita, M. (1993), *Chem. Phys. Lett.* **206**, 405.
39. Zheludev, A., Ressouche, E., Schweizer, J., Turek, P., Wang, M. and Wang, H. (1994), *Solid State Commun.* **90**, 233.
40. Puértolas, J.A., Navarro, R., Palacio, F., Gonzalez, D., Carlin, R.L. and van Duyneveldt, A.J. (1983), *J. Magn. and Magn. Mat.* **31-34**, 1067.
41. Goodenough, J. B. *J. Phys. Chem. Solids* (1958), **6**, 287-97.
42. Kanamori, J. *J. Phys. Chem. Solids*. (1959), **10**, 87-98.
43. Kanamori, J. *Suppl. J. Appl. Phys.* (1960), **31**, 14-23S.



44. Palacio, F., Morón, M.C., Pons, J., Casabó, J., Merabet, K.E. and Carlin, R.L. (1989), *Phys. Lett. A* **135**, 231.
45. Neel, L. *Ann. Phys., Paris* (1948), **3**, 137.
46. Gorter, E. W. *Proc. IRE* (1955), **43**, 1945.
47. Smart, J. S. *Am. J. Phys.* (1955), **23**, 356.
48. Buchachenko, A.L. (1979), *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **244**, 1146.
49. Coronado, E. (1991), in *Magnetic Molecular Materials* Gatteschi, D., Kahn, O., Miller, J.S. and Palacio, F., Eds. (Kluwer Acad. Publ., Dordrecht), vol. E198, pp. 267.
50. Kahn, O. (1991), in *Magnetic molecular materials* Gatteschi, D., Kahn, O., Miller, J. and Palacio, F., Eds. (Kluwer Acad. Publ., Dordrecht), vol. E198, pp. 35.
51. Tamaki, H., Zhong, Z.J., Matsumoto, N., Kida, S., Koikawa, M., Achiwa, N., Hashimoto, Y. and Okawa, H. (1992), *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 6974.
52. Decurtins, S., Schmalle, H.W., Schneuwly, P., Pellaux, R. and Ensling, J. (1995), *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.* **273**, 167.
53. Miller, J.S. and Epstein, A.J. (1993), in *Research frontiers in magnetochemistry* O'Connor, C.J., Ed. (World Scientific Publ. Co., Singapore) pp. 283.
54. Caneschi, A., Gatteschi, D., Sessoli, R. and P., R. (1989), *Acc. Chem. Res.* **22**, 392.
55. Stumpf, H.O., Ouahab, L., Pei, Y., Grandjean, D. and Kahn, O. (1993), *Science* **261**, 447.
56. Kahn, O., Pei, Y., Turner, S.S., Ouahab, L. and Fettouhi, M. (1995), *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.* **273**, 189.
57. Mallah, T., Thiebaut, S., Verdaguer, M. and Veillet, P. (1993), *Science* **262**, 1554.
58. Néel, L. (1949), *Ann. Phys. (Paris)* **4**, 249.
59. Néel, L. (1953), *Rev. Mod. Phys.* **25**, 58.
60. Dzyaloshinskii, I. (1958), *J. Phys. Chem. Solids* **4**, 241.
61. Moriya, T. (1960), *Phys. Rev.* **120**, 91.
62. Moriya, T. (1963), in *Magnetism* Rado, G.T. and Suhl, H., Eds. (Academic Press, vol. 1, pp. 79.
63. Zora, J.A., Seddon, K.R., Hitchcock, P.B., Lowe, C.B., Shum, D.P. and Carlin, R.L. (1990), *Inorg. Chem.* **29**, 3302.
64. Losee, D.B., McElearney, J.N., Shankle, G.E., Carlin, R.L., Cresswell, P.J. and Robinson, W.T. (1973), *Phys. Rev. B* **8**, 2185.
65. Merchant, S., McElearney, J.N., Shankle, G.E. and Carlin, R.L. (1974), *Physica* **78**, 308.
66. Morón, M.C., Palacio, F., Pons, J., Casabó, J. and Carlin, R.L. (1991), *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **28**, 431.
67. Miller, J.S., Calabrese, J.C., McLean, R.S. and Epstein, A.J. (1992), *Adv. Mater.* **4**, 498.
68. Nakatani, K., Bergerat, P., Codjovi, E., Mathoniere, C., Yu, P. and Kahn, O. (1991), *Inorg. Chem.* **30**, 3977.
69. Manriquez, J.M., Yee, G.T., McLean, R.S., Epstein, A.J. and Miller, J.S. (1991), *Science* **252**, 1415.
70. Epstein, A.J. and Miller, J.S. (1993), *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.* **233**, 171.
71. Palacio, F., Ramos, J. and Castro, C. (1993), *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.* **232**, 173.



# C<sub>60</sub>-FULERENOS: MATERIALES MOLECULARES

**Ángela Sastre**

*Departamento de Ciencia y Tecnología de Materiales,  
Universidad Miguel Hernández, Elche 03202, Alicante (España)*

## Resumen

En este artículo se describen los principios básicos de la química orgánica del C<sub>60</sub>, junto con una breve descripción de las propiedades físico-químicas, ópticas no lineales y de organización (cristales líquidos y películas delgadas) que han convertido a estas estructuras moleculares en compuestos muy interesantes en la Ciencia de los Materiales.

*Keywords: Fullerenos, Óptica no Lineal, Películas Delgadas, Cristales Líquidos*

## 1. Introducción

En 1985, un grupo de investigadores (Kroto, Heath, O'Brien, Curl y Smalley) realizó un destacable descubrimiento en la química del carbono. Cuando estudiaban el espectro de masas producido por la irradiación con un láser de una muestra de grafito sólida, detectaron varios picos correspondientes a las masas de 720 y 840 unidades de masa atómica, los cuales dominaban el espectro. Asumieron que los picos correspondían a las moléculas de C<sub>60</sub> y C<sub>70</sub>, y que el C<sub>60</sub> tenía la estructura esférica de un icosaedro truncado<sup>1</sup>. Los descubridores denominaron a la molécula de C<sub>60</sub> "buckminsterfullerene" en honor al arquitecto americano Richard Buckminster Fuller, quien había utilizado estructuras pentagonales y hexagonales para construir cúpulas de diferentes edificios. Desde entonces, el término en inglés "Fullerenes" ha sido utilizado para designar a moléculas de carbono que presentan una configuración esférica cerrada, y que son consideradas como la ter-

---

<sup>1</sup> H. W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley, *Nature*, 318 (1985) 162.



cera forma alotrópica del carbono junto con el grafito y el diamante. En 1996, Smalley, Smith y Kroto recibieron el Premio Nobel de Química.

El hallazgo de algunos minerales que contienen fulerenos (la fulgurita, producida al incidir un relámpago sobre algunas rocas<sup>2</sup>, y la shungita, encontrada en ciertos yacimientos carboníferos<sup>3</sup>) indica que estos materiales, a pesar de su reciente descubrimiento, pueden ser tan antiguos como la historia de la Tierra.

Sin embargo, el estudio de las propiedades del fullereno no fue factible hasta que Krätschmer desarrolló, en 1990, un método sencillo y técnicamente efectivo para producir cantidades de fullereno a escala multigramo<sup>4</sup>.

El procedimiento para la preparación de fulerenos tiene lugar generalmente en dos pasos: (a) Irradiación (láser, arco eléctrico o solar) a altas temperaturas y en atmósfera inerte de un compuesto de carbono para obtener un producto denominado hollín o carbonilla, que contiene diferentes proporciones de fulerenos; (b) separación de los fulerenos del hollín, su purificación y su caracterización. Las condiciones óptimas de síntesis, que han permitido un rendimiento total de contenido en fulerenos del 15% sobre el peso del hollín obtenido, se encontraron por vaporización del grafito con arco eléctrico<sup>5</sup>.

El tolueno es el disolvente más utilizado en la extracción de la mezcla de fulerenos del hollín en un aparato Soxhlet o por tratamiento con ultrasonidos, obteniéndose una disolución color púrpura. El disolvente se elimina obteniendo una mezcla de fulerenos en forma de polvo cristalino comúnmente denominado fullerita. Posteriormente, por cromatografía líquida en columna y cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC), se separa la mezcla en compuestos individuales. El primer paso realizado consiste en la separación del  $C_{60}$  del  $C_{70}$  en una columna cromatográfica (Relación  $C_{60}/C_{70}$  aproximadamente 85:15)<sup>6</sup> y la comprobación de la pureza de los fulerenos aislados por HPLC. Altas purezas y formación de cristales se consiguen por sublimación de las muestras purificadas<sup>7</sup>.

Técnicas idénticas a las utilizadas para la preparación de fulerenos pueden utilizarse para la formación de complejos de fulerenos metálicos endoédricos<sup>8</sup>: agrupaciones de carbono que contienen átomos metálicos (lantánidos, Sc, Y, U o Ca) atrapados en el interior de la estructura fullerénica (e.g.  $La@C_{60}$ )<sup>9</sup>. Por ejemplo, se pueden obtener complejos endoédricos sometiendo electrodos de grafito que contienen La o Y a descargas en un reactor de arco eléctrico. Estos fulerenos

<sup>2</sup> T. K. Daly, P. R. Buseck, P. Williams y C. F. Lewis, *Science*, 259 (1993) 1599.

<sup>3</sup> P. R. Buseck, S. J. Tzipursky y R. Hettich, *Science*, 257 (1992) 215.

<sup>4</sup> W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, *Nature*, 347 (1990) 354.

<sup>5</sup> S. W. McElvany, M. M. Ross y J. H. Callahan, *Acc. Chem. Res.* 25 (1992) 162.

<sup>6</sup> H. Ajie, M. M. Alvarez, S. J. Anz, R. D. Beck, F. Diederich, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, W. Krätschmer, Y. Rubin, K. E. Schriver, D. Sensharma, R. L. Whetten *J. Phys. Chem.* 94 (1990) 8630.

<sup>7</sup> H. Yang, P. Zheng, Z. Chen *Solid State Commun.* 89 (1994) 735.

<sup>8</sup> D. S. Bethune, R. D. Johnson, J. R. Salem, M. S. de Vries, C. S. Yannoni, *Nature (London)*, 366 (1993), 123.

<sup>9</sup> Y. Cai, T. Guo, C. Jin, R. E. Haufler, L. P. F. Chibante, J. Fure, L. Wang, J. M. Alford, R. Smalley *J. Phys. Chem.* 95 (1991) 7564.

endoédricos son de gran interés debido a su reactividad química y a sus interesantes propiedades como nuevos magnetos moleculares, metales y superconductores. Sin embargo, las propiedades físicas y químicas de este tipo de derivados se encuentran prácticamente inexploradas debido a su difícil accesibilidad. El hollín generado en un reactor de arco eléctrico, o por la técnica de vaporización con láser, no contiene más de un 0,1 % de M@C<sub>60</sub>.

Las interesantes propiedades químicas y físicas del fullereno han conducido a muchos científicos a predecir diferentes aplicaciones tecnológicas. Entre los descubrimientos más importantes del C<sub>60</sub> podemos destacar: la superconductividad en especies M<sub>3</sub>C<sub>60</sub> (M = metal alcalino)<sup>10</sup>, el ferromagnetismo en especies orgánicas TDAE<sup>+</sup> C<sub>60</sub><sup>-</sup> (TDAE = tetraquidietilaminoetileno)<sup>11</sup>, un hexaanión relativamente estable en voltametría cíclica<sup>12</sup> y un material interesante con propiedades ópticas no lineales<sup>13</sup>.

## 2. Propiedades físico-químicas del C<sub>60</sub>

En un principio fue imposible predecir las posiciones atómicas del C<sub>60</sub> debido a que dichas moléculas se encuentran en continua rotación a temperatura ambiente. La estructura propuesta por los descubridores del C<sub>60</sub> se confirmó tras el análisis de rayos-X del monocristal del derivado orgánico de C<sub>60</sub>-tetróxido de osmio, en el cual se congela el mencionado desorden rotacional. Se han encontrado dos longitudes de enlace: una de 1,38 Å y otra de 1,45 Å correspondientes a las distancias entre dos hexágonos y entre dos pentágonos, respectivamente, presentando un grupo puntual de simetría I<sub>h</sub>. En el espectro de infrarrojo se detectan solamente cuatro bandas a 1429, 1183, 577 y 528 cm<sup>-1</sup> corroborando las predicciones teóricas para una estructura icosaédrica. El espectro de <sup>13</sup>C-RMN presenta un único pico a 143,2 ppm, lo que indica que todos los carbonos son equivalentes.

<sup>10</sup> (a) A. F. Hebard, M. J. Rosseinski, R. C. Haddon, D. W. Murphy, S. H. Glarum, T. T. M. Palstra, A. P. Ramirez, A. R. Kortan, *Nature*, 350 (1991) 600. (b) K. Holczer, O. Klein, S.-M. Huang, R. B. Kaner, K.-J. Fu, R. L. Whetten, F. Diederich, *Science*, 252 (1991) 1152. (c) R. C. Haddon, *Acc. Chem. Res.*, 25 (1992) 127. (d) M. J. Rosseinsky, *J. Mater. Chem.* 5 (1995) 1497.

<sup>11</sup> P. M. Allemand, K. C. Khemani, A. Koch, F. Wudl, K. Holczer, S. Donovan, G. Gruner, J. D. Thompson, *Science*, 253 (1991) 301.

<sup>12</sup> (a) Q. Xie, E. Pérez-Cordero, y L. Echegoyen, *J. Am. Chem. Soc.*, 114 (1992) 3978. (b) Y. Ohsawa, T. Saji, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 781 (1992).

<sup>13</sup> (a) L. W. Tutt y A. Kost, *Nature*, 356 (1992) 225. (b) F. Kajzar, C. Taliani, R. Danieli, S. Rossini, R. Zamboni, *Chem. Phys. Lett.*, 217 (1994) 418.

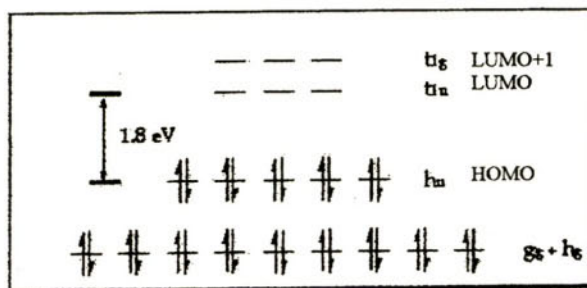


Figura 1. Ilustración de los niveles de energía del  $C_{60}$ .

Una de las propiedades más importantes del fullereno es su carácter electrófilo, apreciado a través de su configuración electrónica. El  $C_{60}$  posee un HOMO ( $h_u$ ) cinco veces degenerado y un LUMO triplemente degenerado ( $t_{1u}$ ) y comparativamente bajo en energía, unido a una energía de gap de 1,8 eV (Fig. 1). Como consecuencia de la existencia de esta degeneración del LUMO, el  $C_{60}$  puede aceptar hasta seis electrones en un proceso unielectrónico reversible, como puede comprobarse por voltametría cíclica y por voltametría diferencial de pulso (Fig. 2) [12]. Las energías de potencial medidas *versus* Fc/Fc<sup>+</sup> son de -0.98, 1.37, -1.87, -2.35, -2.85 y -3.26 V a -10°C en acetonitrilo/tolueno, con una separación relativamente constante de  $450 \pm 50$  mV entre dos reducciones sucesivas.

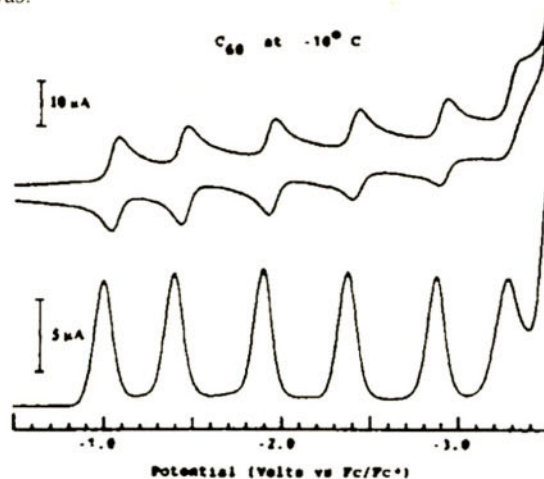


Figura 2. Reducción del  $C_{60}$  en acetonitrilo/tolueno a -10°C utilizando (a) voltametría cíclica y (b) voltametría diferencial de pulso

El  $C_{60}$  también posee singulares propiedades fotofísicas. El espectro de absorción electrónica del  $C_{60}$  está caracterizado por varias absorciones fuertes entre 190 y 410 nm ( $\epsilon_{\text{max}} \approx 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ), además de varias transiciones prohibidas en la parte del visible. La asignación de las transiciones se ha



realizado mediante cálculos teóricos. Así, las absorciones entre 190 y 410 nm son debidas a las transiciones permitidas  $T_{1u} \rightarrow A_g$ , mientras que las que se encuentran entre 410 y 620 nm son debidas a las transiciones single-single prohibidas. Dichas absorciones en el campo visible son las responsables del color púrpura del C<sub>60</sub> en disolución.

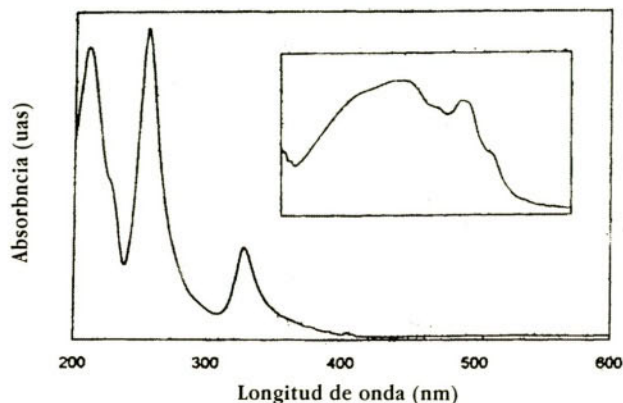


Figura 3. Espectro electrónico de absorción del C<sub>60</sub> en hexano. La zona recuadrada corresponde a la región entre 420 y 700 nm

Los derivados de fullereno-C<sub>60</sub> presentan bandas similares a las encontradas en el C<sub>60</sub>. Cabe destacar, además, la existencia de bandas específicas o "bandas diagnóstico" cerca de 430 nm y 705 nm ( $\epsilon_{\text{max}} \approx 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) de los derivados [6,6]-metanofulerénicos (Ver Fig. 4).

Las propiedades fotofísicas correspondientes a los estados excitados también están gobernadas por la simetría tridimensional del C<sub>60</sub>. Poseen un rendimiento cuántico de emisión muy bajo, es decir una débil fluorescencia ( $\Phi = 10^{-4} \cdot 10^{-5}$ ) y un corto tiempo de vida del estado singlete (650-1450 ps). Bajo excitación de luz ultravioleta, el C<sub>60</sub> es capaz de formar estados triplete de forma cuantitativa debido a su alta velocidad de cruce entre sistemas. En presencia de oxígeno se produce oxígeno singlete con altos rendimientos ( $\Phi = 0.7-1$ ) sin fluorescencia o fosforescencia<sup>14</sup>.

Las propiedades electroquímicas y fotofísicas del C<sub>60</sub> se pueden modular mediante su funcionalización química, de tal manera que se pueden conseguir prestaciones idénticas, y en algunos casos mejoradas, a las del C<sub>60</sub><sup>15,16</sup>.

<sup>14</sup> J. W. Arbogast, A. P. Darmanyan, C. S. Foote, Y. Rubin, F. N. Diederich, M. M. Alvarez, R. L. Whetten, *J. Phys. Chem.* 94 (1991), 3556.

<sup>15</sup> H. Imahori, Y. Sakata, *Adv. Mat.* 9 (1997) 537.

<sup>16</sup> N. Martín, L. Sánchez, B. Illescas, I. Pérez, *Chem. Rev.* 98 (1998) 2527.

### 3. Superconductividad y Ferromagnetismo del $C_{60}$

Al contrario que el grafito, el  $C_{60}$  neutro es un aislante debido por un lado a su alta energía de gap y, por otro, a que sus interacciones intermoleculares  $\pi$ -orbitálicas son débiles. Cuando su orbital LUMO triplemente degenerado se puebla parcialmente, como en el caso de reducción con potasio, el  $C_{60}$  se vuelve conductor e, incluso, superconductor a baja temperatura. El primer derivado de  $C_{60}$  con carácter superconductor fue el  $K_3C_{60}$  [10b], con una temperatura crítica ( $T_c$ ) de 19,3 K. Dicho valor fue importante pues superó el valor  $T_c$  récord obtenido de un superconductor molecular basado en derivados de tetratíofulvaleno [(BEDT-TTF) $_2$ CuN(CN) $_2$ Cl:  $T_c = 12,8$  (0,3 kbar)]<sup>17</sup>. La estructura de la fase superconductora  $K_3C_{60}$  es cúbica centrada en las caras (*fcc*), idéntica a la del  $C_{60}$ . Los cationes de potasio relativamente pequeños, comparándolos con las moléculas de  $C_{60}$ , ocupan las posiciones tetraédricas y octaédricas en el sólido, de una manera análoga a las sales inorgánicas con grandes aniones. Cuanto más grande es el metal alcalino intercalado en el sólido isoestructural (*fcc*), más grande es la  $T_c$  observada [ $K_3RbC_{60}$  (21,8 K),  $KRb_2C_{60}$  (26,4 K),  $Rb_3C_{60}$  (29,4 K),  $CsRb_2C_{60}$  (31,3 K), y  $Cs_3RbC_{60}$  (33 K)]. Por otro lado, la especie totalmente reducida,  $K_6C_{60}$ , es un aislante y presenta una estructura cúbica centrada en el cuerpo (*bcc*). La temperatura de curie más alta publicada hasta la fecha es en el sistema  $Rb-Tl-C_{60}$  ( $T_c = 45,0$  K). Aunque se conoce que en dicho sistema coexisten fases dopadas y no dopadas de  $C_{60}$  (*fcc* y *bcc*), su composición de fase superconductora es aún desconocida<sup>18</sup>.

Cuando se dopa  $C_{60}$  con un donador orgánico, como el tetrakis(dimetilamino)etileno (TDAE), se obtiene un ferromagneto molecular orgánico, TDAE- $C_{60}$ . Su  $T_c$  es 16,1 K. Su estructura de rayos-X presenta una estructura anisótropa del tipo  $C_{60}$ -metal alcalino superconductora [11].

Los descubrimientos de superconductividad y ferromagnetismo de fullerenos dopados abrieron una nueva era en la ciencia de los materiales moleculares. La característica más importante de estos materiales moleculares es su tridimensionalidad, lo que aún no ha sido logrado con moléculas orgánicas convencionales.

### 4. Reactividad química del $C_{60}$ <sup>19</sup>

El  $C_{60}$  posee una estructura poliénica formada por 20 hexágonos y 12 pentágonos, con los enlaces dobles dentro de los anillos de seis miembros. A pesar de las primeras hipótesis de "superaromaticidad molecular", se ha demostrado que los enlaces del  $C_{60}$  corresponden a una combinación de ciclohexatrienos y 5-radialenos. No existen dobles enlaces endocíclicos en pentágonos,

<sup>17</sup> J. M. Williams, A. J. Schultz, V. Geiser, K. D. Carlson, A. M. Kini, H. H. Wang, W.-K. Kwok, M.-H. Whangbo, J. E. Schirber, *Science*, 252 (1991), 1501.

<sup>18</sup> Z. Iqbal, R. H. Baughman, B. L. Ramakrishna, S. Khare, N. S. Murthy, H. J. Bornemann, D. E. Morris, *Science*, 254 (1991) 826.

<sup>19</sup> (a) A. Hirsch, *The chemistry of the fullerenes*, Thieme, Stuttgart, 1994. (b) F. Diederich, C. Thilgen, *Science*, 271 (1996), 317.

lo que implica que toda la reactividad del C<sub>60</sub> está asociada a la química de los dobles enlaces 6,6 (adición 1,2), produciéndose un cambio de hibridación de  $sp^2$  a  $sp^3$  favorecido por la liberación de tensiones en la estructura. Las inserciones al C<sub>60</sub> en los enlaces 5,6 provienen de la adición al enlace 6,6 seguida de transposición. En la mayoría de los casos los aductos-5,6 pueden transformarse en el isómero 6,6, termodinámicamente más estable, mediante calefacción, luz o electroquímica (Fig. 4).

La adición 1,4 ocurre principalmente en reacciones de dialquilación, en las que el anión fullereno formado por el ataque de un nucleófilo, se atrapa con un electrófilo voluminoso (Fig. 4).

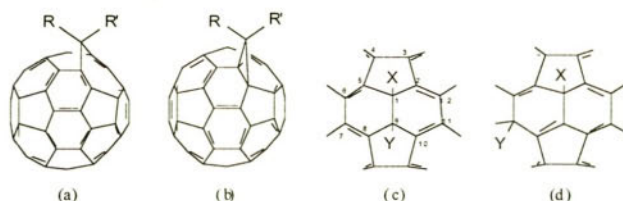


Figura 4. (a) 5,6-Metanofuleriide. (b) 6,6-metanofulereo. (c) Adición 1,2 al enlace 6,6. (d) Adición 1,4

El C<sub>60</sub> se comporta como un electrófilo semejante a las olefinas electrón deficientes (Esquema 1). La reducción de C<sub>60</sub> con Li metal da lugar a aniones (probablemente hexavalentes).

Las adiciones nucleófilas de compuestos organolíticos u organomagnésicos son altamente ilustrativas de la reactividad del C<sub>60</sub>. La reacción conduce en dos etapas al 1-organo-1,9-dihidrofulereo, indicando que la carga negativa en el carbanión intermedio está localizada en el carbono 9 (adición 1,2). Este carbanión es tan estable, que el correspondiente fullereno C<sub>60</sub>HR se comporta como un ácido (R = 'Bu, pKa = 5,7). Un caso especial es la adición de aminas, las cuales se adicionan por un mecanismo de transferencia monoeléctronica, según ha sido confirmado por estudios de EPR.

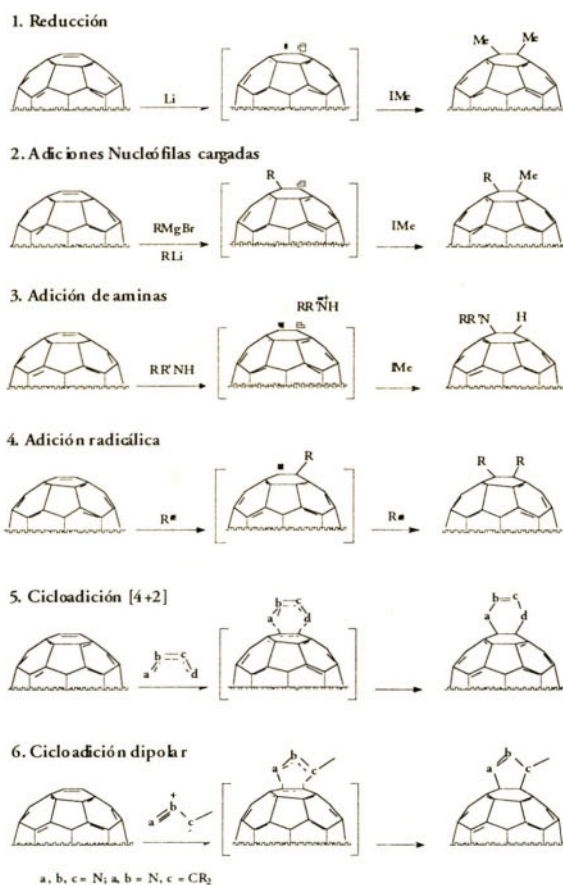
La reacción del C<sub>60</sub> con radicales conduce fácilmente a mezclas de composición C<sub>60</sub>R<sub>n</sub>. Controlando las condiciones de reacción puede obtenerse el C<sub>60</sub>R. El estudio por EPR de esta última reacción ha permitido comprobar que el electrón desapareado en el radical RC<sub>60</sub>· está localizado sobre el carbono 9, de forma análoga a lo que ocurre en el anión RC<sub>60</sub><sup>-</sup>. Los fulerenos polihalogenados se obtienen fácilmente por tratamiento con halógenos.

Normalmente, la adición de agentes nucleófilos al C<sub>60</sub> conduce a una mezcla compleja que contiene un producto de monoaddición al enlace 6,6 junto con varios productos de adición múltiple. Los estudios realizados por Hirsch y Diederich demuestran que la adición de un segundo agente nucleófilo no ocurre el azar, sino que está controlada por los orbitales moleculares frontera de los fulerenos monofuncionalizados, y se produce sobre un enlace localizado en el hemisferio opuesto al que recibió el primer ataque<sup>20</sup>.

<sup>20</sup> A. Hirsch, I. Lamparth, T. Grösser y H. R. Karkunfel, *J. Am. Chem. Soc.* 116 (1994) 9385.



Al poseer un bajo LUMO, el  $C_{60}$  reacciona fácilmente con dienos típicos de reacciones Diels-Alder tales como antraceno, ciclopentadieno o isobenzofurano. Por otro lado, la reacción entre  $C_{60}$  y bencino conduce al producto formal de adición  $[2+2]$ , ya que el proceso  $[4+2]$  térmicamente permitido es energéticamente desfavorable al originar un doble enlace 5,6. También es un buen dipolarófilo, presentando alta reactividad frente a reactivos de tipo azida o iluro. La reacción con diazoalcano y diazoacetatos conduce, tras una primera reacción de cicloadición  $[3+2]$ , a una mezcla de 5,6-metanofuleroide y 6,6-metanofulereo (Fig. 4).



Esquema 11. Síntesis de derivados de  $C_{60}$

Metales con bajo estado de oxidación, tales como el paladio (0) y el iridio (I), dan lugar a complejos metálicos del  $C_{60}$  de tipo 1:1. La estructura de rayos X demuestra que los metales están coordinados por el enlace entre los dos ciclos de 6 miembros del  $C_{60}$ .

Al contrario de lo que ocurre en las adiciones nucleófilas, pocas adiciones electrófilas han sido descritas hasta el momento. En presencia de ácidos fuertes, un C<sub>60</sub> protonado puede dar lugar a reacciones de Friedel-Crafts con benceno y tolueno: la denominada "fulerenización" de compuestos orgánicos. La osmilación del C<sub>60</sub> en presencia de piridina dio lugar al primer derivado puro del C<sub>60</sub> en el cual se forman dos enlaces C-O. Por último, la oxidación fotoquímica del C<sub>60</sub> da lugar a sus óxidos correspondientes C<sub>60</sub>O<sub>n</sub> (n = 1-5).

## 5. Polímeros<sup>21</sup>

Los fulerenos incorporados en polímeros resultan muy interesantes, pues las propiedades de ambos materiales pueden combinarse: los materiales resultantes podrían procesarse (spin-coating, extrusión, etc.) fácilmente, a la par de poseer propiedades ópticas o eléctricas ejemplares. Así, se pueden obtener polímeros electroactivos, o polímeros con propiedades como limitadores ópticos. El C<sub>60</sub> puede adicionarse al polímero formando lo que se denomina una mezcla o bien se puede unir covalentemente al polímero.

Existen diferentes maneras de unión fulereno-polímero, las cuales pueden combinarse entre sí (Fig. 5):

- 1) Formando parte de la cadena principal del polímero.
- 2) Enlazado como sustituyente lateral en un polímero o en la superficie de un sólido.
- 3) Participando como núcleo en un sistema dendrítico.

El primer caso se puede preparar a partir de polimerizaciones aniónicas o radicálicas cuyo centro activo reacciona con C<sub>60</sub> formando especies que se polimerizan sin ningún tipo de control químico, con los dobles enlaces del fulereno, obteniéndose, en la mayoría de los casos complejas estructuras entrecruzadas no definidas.

Los fulerenos formando parte de la cadena lateral polimérica se obtienen a partir de polímeros que o bien poseen un grupo funcional activo con el C<sub>60</sub>, o bien reaccionan con un monómero que contiene una unidad capaz de ser polimerizada o copolimerizada.

Los espectros de UV-vis junto con la voltametría cíclica demuestran, en el caso de los derivados solubles y en especies fullerénicas prístinas donde solamente uno o ninguno de los dobles enlaces han sido saturados, que las propiedades electrónicas del C<sub>60</sub> se conservan en el polímero resultante.

La insolubilidad de las especies formadas, la formación de oligómeros de bajos pesos moleculares, y el fácil entrecruzamiento (de 8 a 10 cadenas pueden radiar desde el núcleo fullerénico) resultan graves inconvenientes a la hora de preparar polímeros de tipo C<sub>60</sub>.

<sup>21</sup> A. Hirsch, *Adv. Mat.* 5 (1993) 859.

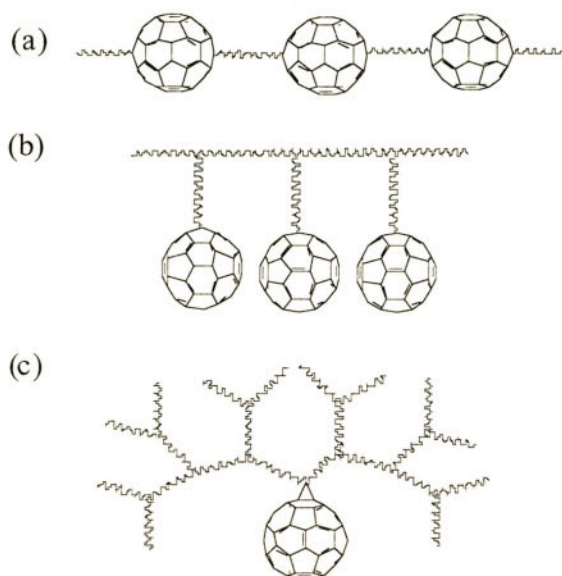


Figura 5. (a)  $C_{60}$  como cadena principal. (b)  $C_{60}$  como sustituyente lateral. (c)  $C_{60}$  como núcleo de un sistema dendrítico

Se han preparado distintos tipos de polímeros conductores mediante polimerización electroquímica de derivados de  $C_{60}$  (dialquilmetanofulereo, óxido de fulereo, tiofenil- $C_{60}$ ). Aunque todos los polímeros sintetizados presentan problemas de insolubilidad y bajo grado de polimerización, dichos compuestos retienen sus propiedades electroquímicas de tal manera que se podría esperar nuevas propiedades provenientes de su interacción.

Una de las aplicaciones más interesantes llevadas a cabo con  $C_{60}$  ha sido la preparación de células fotovoltaicas poliméricas a partir de heterouniones de polímeros conductores dadores de electrones y  $C_{60}$  o derivados<sup>22</sup>.

Recientemente, la utilización de  $C_{60}$  como agente fotosensibilizador en materiales polímeros orgánicos fotorrefractivos para aplicaciones en holografía está tomando un gran interés. La velocidad de respuesta de los polímeros fotorrefractivos cuando se incorpora  $C_{60}$ <sup>23,24</sup> es mucho mayor que cuando se utilizan otro tipo de fotosensibilizadores como la trinitrofluorenona (TNF).

## 6. Películas delgadas

El interés de la formación de películas de fulereo radica en la transferencia de las propiedades tan interesantes del fulereo a recubrimientos superficiales activos en microsensors y en dis-

<sup>22</sup> G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, A. J. Heeger, *Science* 270 (1995) 1789.

<sup>23</sup> Y. Zhang, Y. Cui, P. N. Prasad, *Phys. Rev. B* 46 (1992), 9900.

<sup>24</sup> S. M. Silence, C.A. Walsh, J. C. Scott, W. E. Moerner, *Appl. Phys. Lett.* 61 (1992) 2967.



positivos optoelectrónicos<sup>25</sup>. Dentro de este contexto, se han utilizado monocapas autoensambladas (SAM, "self-assembled monolayers") y películas de Langmuir-Blodgett para la organización de derivados de C<sub>60</sub> en películas.

SAMs son películas monomoleculares formadas por adsorción química de moléculas a superficies específicas. La estrategia más utilizada para la preparación de dichas películas es la modificación de un electrodo de oro utilizando una molécula con un grupo tiol. Esta técnica se ha aplicado, por ejemplo, para la preparación de un dispositivo electroóptico a través de un sistema porfirina-fulereno (diada dador-aceptor) que mimetiza los efectos de separación de carga fotoinducida de la fotosíntesis de plantas y bacterias<sup>26</sup>.

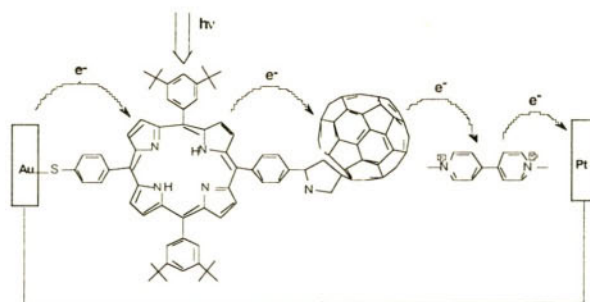


Figura 6. Diada Porfirina-C<sub>60</sub> autoensamblada en una superficie de oro

Para poder formar películas de Langmuir-Blodgett es necesario la preparación de monocapas de tipo Langmuir en la superficie aire-agua, para su subsecuente transferencia al sustrato sólido. En lugar de una capa molecular, el C<sub>60</sub> tiende a formar una película no muy bien definida de agregados de fullereno tridimensionales en la interfase aire-agua. Para evitar dicha tendencia a la agregación en la interfase aire-agua, se han preparado diferentes derivados de fullereno anfífilos. Sin embargo, se ha detectado que debido a la alta energía cohesiva del C<sub>60</sub> (31 kcal/mol), dichas moléculas se encuentran formando agregados tridimensionales incluso en ausencia de presión superficial. Recientemente, se han preparado fulerenos anfífilos que presentan grupos polares de tipo carbohidrato lo suficientemente voluminosos como para mantener separadas las esferas de carbón y, por lo tanto, prevenir la agregación y la cristalización tridimensional en ausencia de presión aplicada (Fig. 7). Dichos compuestos presentan estructuras Langmuir-Blodgett de tipo X al ser transferidos sobre sustratos de cuarzo<sup>27</sup>.

<sup>25</sup> C. A. Mirkin, W. B. Caldwell, *Tetrahedron* 52 (1996) 5113.

<sup>26</sup> T. Akiyama, H. Imahori, Y. Sakata, *Chem. Lett.* (1996), 907.

<sup>27</sup> F. Cardullo, F. Diederich, L. Echegoyen, T. Habicher, N. Jayaraman, R. M. Leblanc, J. F. Stoddart, S. Wang, *Langmuir* 14 (1998) 1955.

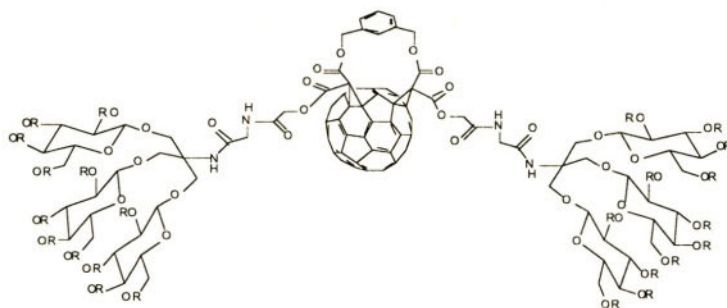
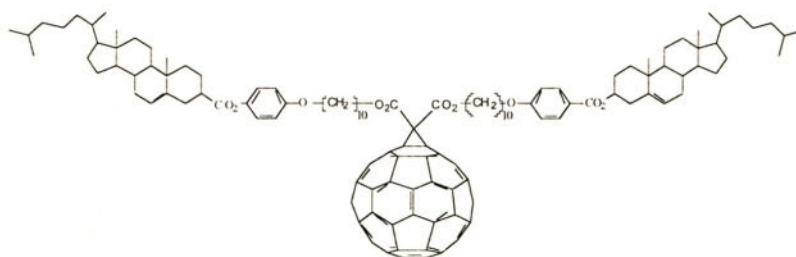


Figura 7. Glicofulereo

## 7. Cristales líquidos

El desarrollo de derivados de fullereno mesomórficos podría utilizarse en la tecnología de los cristales líquidos para la elaboración de interesantes dispositivos electro-ópticos.

Diversos tipos de moléculas mesomórficas han sido unidas al  $C_{60}$  para estudiar su comportamiento mesógeno, detectando transiciones de fase a temperaturas relativamente bajas<sup>28</sup>. El primer ejemplo de derivado fullerénico cristal líquido es un metanofulereo que presenta dos fragmentos de colesterol unidos al  $C_{60}$  mediante dos cadenas flexibles que actúan como espaciadores entre ambas unidades (Fig. 8)<sup>29</sup>. El derivado colesterol-fulereo presenta una fase esméctica A monótrópica al enfriar desde 190°C a 146°C.

Figura 8.  $C_{60}$  mesógeno

Más recientemente, se ha sintetizado un derivado de fullereno-ferroceno que presenta una fase esméctica A enantiotrópica desde 66 a 118°C. Dicho derivado resulta muy interesante para investigar transferencia electrónica fotoinducida del mismo modo que ocurre en diadas no-mesomórficas fullereno-ferroceno<sup>30</sup>.

<sup>28</sup> R. Ravaine, F. Vicentini, M. Mauzac, P. Delahes, *New J. Chem.* 19 (1995) 1.

<sup>29</sup> T. Chuard, R. Deschenaux, *Helv. Chim. Acta*, 79 (1996), 736.

<sup>30</sup> T. Chuard, R. Deschenaux, *Chimia* 52 (1998) 547.

## 8. Óptica no lineal (NLO)

El C<sub>60</sub> es un candidato ideal para óptica no lineal de tercer orden debido a su interesante conjugación  $\pi$ -electrónica<sup>31</sup>. Los resultados encontrados son comparables con los de otros materiales orgánicos  $\pi$ -conjugados. Sin embargo, existe bastante controversia acerca de los valores de  $\chi$  y  $\gamma$ . Los valores de  $\gamma$  fluctúan entre 10<sup>-30</sup> y 10<sup>-32</sup> esu dependiendo del estado del material, de la longitud de onda utilizada en la medida y de la técnica utilizada (THG, DFWM, EFISH). Del mismo modo que en el resto de los materiales, las respuestas NLO fuera de resonancia son menores a las obtenidas bajo resonancia.

Por otro lado, a pesar de tratarse de moléculas centrosimétricas, existen publicados varios artículos sobre la actividad NLO de segundo orden del C<sub>60</sub> en películas finas sublimadas<sup>32</sup>. Los valores de  $\chi$  obtenidos mostraron una dependencia con la temperatura con un valor máximo a 140 °C ( $\chi = 2,0 \times 10^{-12}$  esu). Existen varios artículos acerca de propiedades NLO de segundo orden de derivados organofulerénicos en películas de Langmuir-Blodgett<sup>33</sup>, en los que se detecta una clara influencia del sustituyente en los valores obtenidos. Altas respuestas NLO de segundo orden se han obtenido con derivados de fullereno de tipo azacorona<sup>34</sup>.

La absorción débil en el espectro visible y los altos tiempos de vida de las absorciones single- y triplete hacen del C<sub>60</sub> un compuesto interesante para presentar absorción saturable reversa, y ser utilizado como limitador óptico<sup>35</sup>.

Superconductores, fotoconductores, materiales ópticos no lineales, catalizadores, baterías solares, dispositivos luminiscentes, fármacos, ..., son las posibles aplicaciones de los fullerenos. No cabe duda que algún día nos podremos encontrar dispositivos fabricados a partir de fullerenos. Claro está que será necesario el desarrollo de metodologías eficientes para la preparación de nuevos derivados de fullereno convenientemente funcionalizados<sup>36</sup>.

<sup>31</sup> W. J. Blau, D. J. Cardin, *Mod. Phys. Lett. B* 22 (1992) 1351. (b) H. S. Nalwa, *Adv. Mat.* 5 (1993) 341.

<sup>32</sup> (a) X. K. Wang, T. G. Zhang, W. P. Lin, S. Z. Lin, G. K. Wong, M. M. Kappes, R. P. H. Chang, J. B. Ketterson, *Appl. Phys. Lett.* 6 (1992) 810. (b) F. Kajzar, C. Taliani, R. Zamboni, S. Rossini y R. Danieli, *Synth. Metals*, 54 (1993) 21.

<sup>33</sup> (a) D. Zhou, L. Gan, C. Luo, H. Tan, C. Huang, Z. Liu, Z. Wu, X. Zhao, Z. Xia, S. Zhang, F. Sun y Y. Zou, *Chem. Phys. Lett.* 235 (1995) 548. (b) L. B. Gan, D. J. Zhou, C. P. Luo, C. H. Huang, T. K. Li, J. Bai, X. S. Zhao y X. H. Xia, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 12459.

<sup>34</sup> D. A. Leigh, A. E. Moody, F. A. Wade, T. A. King, D. West, G. S. Bahra, *Langmuir* 11, (1995), 2334.

<sup>35</sup> (a) L. Smilowitz, D. McBranch, V. Klimov, J. M. Robinson, A. Koskelo, M. Grigorova, B. R. Mattes, H. Wang, F. Wudl, *Optics Letter* 21 (1996) 922. (b) D. Vincent, J. Cruickshank, *Appl. Optics* 36 (1997) 7795.

<sup>36</sup> Una excelente revisión sobre derivados de fullereno como materiales moleculares: M. Prato, *Chem. Mat.* 7 (1997), 1097.





# TTFs COMO PRECURSORES ÚTILES PARA DÍADAS ELECTROACTIVAS

Luis Sánchez, M<sup>a</sup> Angeles Herranz, Susana González,  
Nazario Martín y Carlos Seoane

Departamento de Química Orgánica,  
Facultad de Química, Universidad Complutense, E-28040, Madrid

## Resumen

Las reacciones de cicloadición 1,3-dipolar de iluros de azometino, derivados de TTF, y  $C_{60}$ , han sido utilizadas en la síntesis de nuevas díadas D-A. El estudio fotofísico de estos sistemas revela que, a partir del estado excitado singlete, se produce un proceso de transferencia electrónica *intramolecular* que origina el par-radical  $(C_{60}^{\cdot-})-(TTF^{\cdot+})$ . El proceso de transferencia electrónica inversa al lugar, en todos los casos, al estado excitado triplete del  $C_{60}$ , el cual se desactiva mediante un proceso de transferencia electrónica *intermolecular*.

*Palabras Clave:*  $C_{60}$ ; Tetraiafulvaleno; Díadas; Propiedades Fotofísicas

## 1. Introducción

El [60]fullereno es un cromóforo que presenta un LUMO ( $t_{1u}$ ) triplemente degenerado de baja energía, capaz de aceptar un máximo de seis electrones. [1] Los fullerenos, y en particular el  $C_{60}$ , muestran un amplio rango de propiedades químicas y físicas que les hace ser excelentes candidatos para procesos redox fotoinducidos. [2]

Una de las propiedades más destacadas del [60]fullereno en los procesos de transferencia electrónica, es su capacidad para producir eficazmente una rápida separación de carga fotoinducida y una posterior y más lenta recombinación de carga en la oscuridad. [3] Estas propiedades fotofísicas se atribuyen a la combinación del sistema  $\pi$  del  $C_{60}$ , a la naturaleza piramidal de los átomos de carbono constituyentes del  $C_{60}$ , y a la baja energía de reorganización de dicha molécula. [4]

Por lo tanto, el  $C_{60}$  y sus derivados son compuestos de gran interés en la búsqueda de nuevos sistemas optoelectrónicos.

Las díadas dador-aceptor (D-A) (Figura 1) son la base de los dispositivos electrónicos moleculares, [5-8] para el diseño de sistemas con propiedades de óptica no lineal [7-11] así como para la preparación de sistemas fotosintéticos artificiales. [12-14] Por otro lado, los fullerenos que contienen un fragmento electro-aceptor (Figura 1) unido al  $C_{60}$ , son compuestos útiles como precursores para la formación de tríadas con un gradiente de centros redox, [15] o para la preparación de células fotovoltaicas. [16]

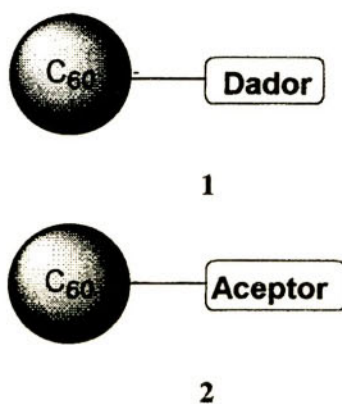


Figura 1

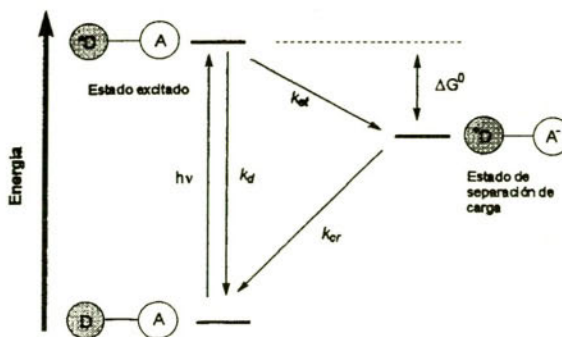
## 2. Resultados y Discusión

El diseño de díadas que contengan, unidos covalentemente, potentes dadores de electrones próximos a la superficie del  $C_{60}$  es una valiosa aproximación a la fotosíntesis artificial y a nuevos dispositivos electrónicos moleculares. [17] Por lo tanto, una amplia variedad de díadas  $C_{60}$ -Dador en las que el  $C_{60}$  y el fragmento dador están unidos covalentemente han sido sintetizados con el fin de investigar sus propiedades de transferencia electrónica. [18]

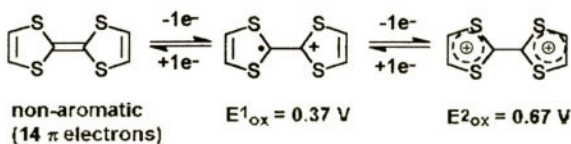
Diferentes tipos de moléculas D-A están siendo actualmente investigadas en la búsqueda de nuevos sistemas fotovoltaicos moleculares, que permitan la transformación de la energía luminosa en energía química. El esquema fotofísico básico para este tipo de díadas está recogido en el Esquema 1:

El tetratíafulvaleno (TTF) (3) es una molécula dadora de electrones con una amplia variedad de potenciales aplicaciones. [19] Desde su preparación por Wudl, [20] ha dado lugar a la síntesis de materiales no convencionales, con propiedades eléctricas, ópticas o magnéticas. El propio TTF es una molécula plana, no aromática (14 electrones  $\pi$ ), que se oxida fácilmente formando, reversiblemente, el catión-radical y el dicatión ( $E^1_{1/2} = 0.37$ ;  $E^1_{1/2} = 0.67$  V vs SCE en  $CH_2Cl_2$ ). Ambas especies son termodinámicamente muy estables debido al carácter aromático (6 electrones  $\pi$ ) del catión 1,3-ditiolio resultante (Esquema 2).





Esquema 1



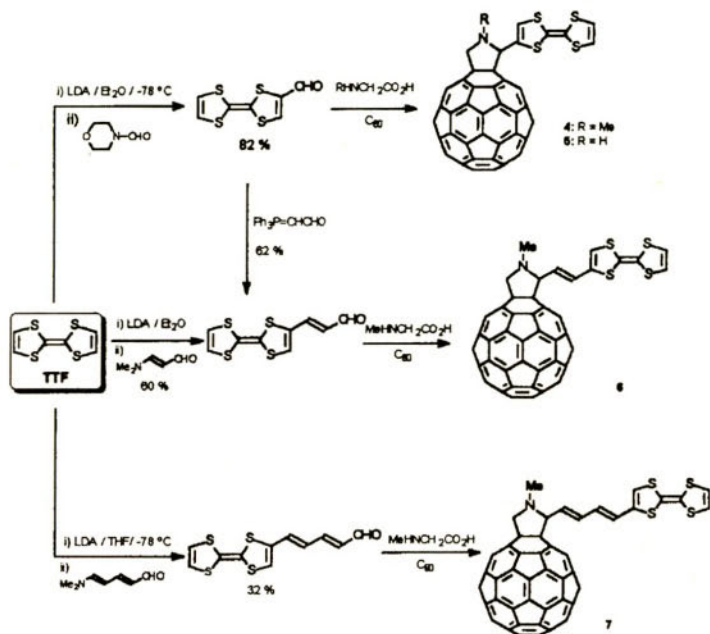
Esquema 2

Respecto a los procesos de transferencia electrónica, esta ganancia de aromaticidad es un requisito importante para la estabilización del par-radical generado durante el proceso de separación de carga. La funcionalización sistemática del TTF es un campo de investigación muy activo y además presenta un gran interés interdisciplinar. Muy recientemente, en nuestro grupo de investigación se ha descrito la síntesis de organofullerenos que contienen TTF, *via* cicloadición 1,3-dipolar de iluros de azometino y  $C_{60}$  partiendo de un precursor de formil-TTF. [21] En estos compuestos, la unidad de TTF está unida tanto directamente a la fulleropirrolidina [22] (**4**) como a través de un espaciador etilénico (**5**) (Esquema 3). En estado sólido, estos compuestos forman complejos de transferencia de carga con moléculas fuertementeceptoras de electrones, tales como 2,3,5,6-tetrafluoro-7,7,8,8-tetraciano-*p*-quinodimetano (TCNQF<sub>4</sub>), con estequiometría D:A 1:1 y que muestran un comportamiento semiconductor. [21]

Las diádas  $C_{60}$ -TTF también han sido preparadas mediante reacción de cicloadición Diels-Alder del respectivo *o*-quinodimetano análogo del TTF y [60]fullereno. [23] En los experimentos de fotólisis flash a escala de nanosegundos, estos sistemas presentan una rápida desactivación del estado excitado triplete, generando especies de capa abierta con un estado de separación de carga transitorio, que presenta un tiempo de vida de alrededor de 75  $\mu$ s. [24]

La naturaleza y la longitud del espaciador, el cual conecta las subunidades dadora y aceptora, ejerce una gran influencia en la velocidad y en la eficacia de los procesos de transferencia de carga intramoleculares. [25] Así, en nuestro grupo de investigación hemos preparado nuevas diádas  $C_{60}$ -TTF, **6** y **7**, además de la diáda previamente sintetizada **5**. [21] En estos compuestos, la unidad de TTF está unida a la subunidad de fulleropirrolidina a través de un único enlace  $\sigma$  (**6**) y uno (**5**) o

dos (7) espaciadores vinílicos. En este contexto, se ha llevado a cabo el estudio fotofísico de estos sistemas, el cual muestra tanto la influencia de la distancia entre el dador y el aceptor como la polaridad del disolvente en la dinámica intramolecular y la eficacia de la separación de carga.



Esquema 3

Las diádas **6** y **7** han sido preparadas también *via* cicloadición 1,3-dipolar de iluros de azometino al  $C_{60}$ . Las estructuras de estos compuestos han sido caracterizadas mediante las técnicas espectroscópicas de UV-Vis, FTIR,  $^1H$  y  $^{13}C$  RMN así como por espectrometría de masas (FAB). Específicamente, el espectro de  $^1H$  RMN del compuesto **6** presenta un doblete correspondiente a uno de los protones de la pirrolidina a  $\delta$  5.01 y otro a  $\delta$  4.77 ( $J=10.2$  Hz, hidrógenos geminales) seguido por un singlete a  $\delta$  5.63; mientras que el compuesto **7** muestra un doblete a  $\delta$  4.85 y otro a  $\delta$  4.12 ( $J=9.3$  Hz), así como otro doblete a  $\delta$  4.38 (CH,  $J=8.7$  Hz).

Los espectros de  $^{13}C$  RMN de las nuevas diádas **6** y **7** presentan una banda de absorción próxima a 430 nm, que es característica de los derivados de  $C_{60}$  [6,6] cerrados. Estos datos experimentales confirman, de forma incuestionable, la unión del resto de TTF a un enlace 6,6 del esqueleto de  $C_{60}$ .

Las propiedades electroquímicas de las diádas **5**, **6**, y **7** han sido estudiadas mediante la técnica de voltamperometría cíclica a temperatura ambiente. Los datos obtenidos están recogidos en la siguiente Tabla, junto con los potenciales redox del TTF y del  $C_{60}$ , los cuales han sido utilizados como referencia.

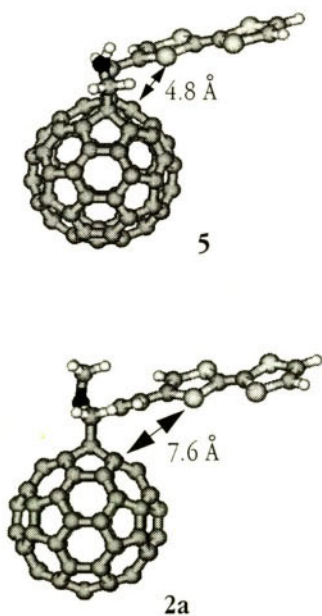
Tabla 1. *Propiedades redox de las díadas C<sub>60</sub>-TTF*

Compuesto	E <sup>1</sup> <sub>1/2 ox</sub>	E <sup>2</sup> <sub>1/2 ox</sub>	E <sup>1</sup> <sub>red</sub>	E <sup>2</sup> <sub>red</sub>	E <sup>3</sup> <sub>red</sub>	E <sup>4</sup> <sub>red</sub>
<b>5</b>	0.51	0.87	-0.65	-1.08	-1.65	-2.12
<b>6</b>	0.43	0.76	-0.67	-1.08	-1.58	-2.19
<b>7</b>	0.48	0.83	-0.66	-1.04	-1.65	-2.17
<b>TTF</b>	0.37	0.70	—	—	—	—
<b>C<sub>60</sub></b>	—	—	-0.60	-1.00	-1.52	-2.04

Condiciones experimentales: Vvs SCE; BuN<sup>+</sup>ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> 0.1 M como electrolito soporte; Tol:MeCN (4:1) como disolvente; 200 mV/s; GCE como electrodo de trabajo

Los cálculos teóricos a nivel semiempírico (PM3) revelan una configuración en la que el fragmento de TTF y el espaciador vinilo se desvían de la planaridad; sin embargo, la energía de esta configuración es idéntica a la calculada para una configuración plana (Figura 2).

La combinación de un aceptor de electrones que presenta una baja energía de reorganización y un dador de electrones que gana aromaticidad tras su oxidación, son sistemas atractivos a la luz de materiales fotoactivos, que son diseñados con el fin de conseguir rápidos procesos de transferencia de carga intramolecular.





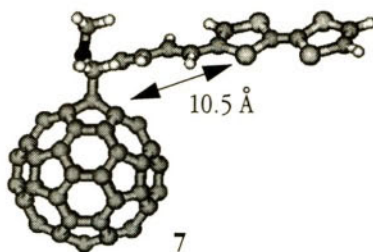


Figura 2. Geometría optimizada (PM3) para las díadas 5-7

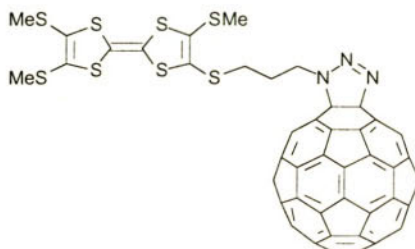
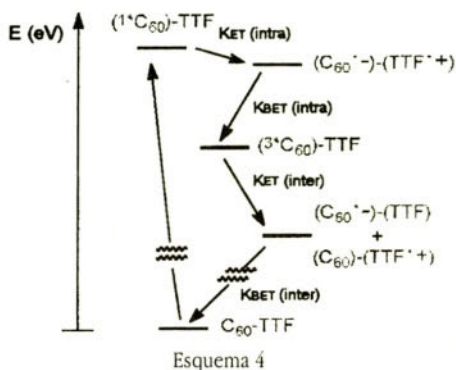
Estudios de fotólisis en estado estacionario y a tiempo resuelto revelan que el estado excitado singlete en las díadas **5**, **6** y **7** está sujeto a un rápido proceso de transferencia electrónica *intramolecular*, el cual da lugar a un par-radical de carga separada de bajo tiempo de vida,  $(C_{60}^{\cdot-})-(TTF^{\cdot+})$ . Este hecho puede ser racionalizado considerando la corta distancia existente entre los fragmentos electroactivos, por ejemplo, en la díada **5**, o por el fuerte acoplamiento, inducido por el espaciador vinílico, en el caso de las díadas **6** y **7**. En contraste con lo observado para las díadas fullereno-ferroceno y fullereno-anilina, en los sistemas **5**, **6** y **7** se observa un proceso de transferencia electrónica inversa que evoluciona, principalmente, a un estado excitado triplete del fullereno. El nivel de energía de este último ( $\sim 1.50$  eV), es suficientemente elevado como para activar un segundo proceso de transferencia electrónica; ahora *intermolecular*, como se pone de manifiesto en la desactivación bimolecular entre el estado excitado triplete del  $C_{60}$  y el TTF. El Esquema 4 ilustra el comportamiento fotofísico observado para este tipo de díadas en disolución de tolueno.

El nivel de energía del par-radical *intramolecular* de estas díadas en disolución de benzonitrilo ( $\sim 0.80$  eV) está, sin embargo, por debajo del nivel energético del estado excitado triplete del fullereno ( $\sim 1.50$  eV). Un argumento que explica la observación experimental de la formación del estado triplete en benzonitrilo, aunque con rendimientos cuánticos menores a los observados en los experimentos en disolución de tolueno, es que la energía del par-radical *intermolecular*, está significativamente, por debajo de la energía del par  $(C_{60}^{\cdot-})-(TTF^{\cdot+})$  y, por lo tanto, podría considerarse que es el estado termodinámicamente favorecido.

Muy recientemente, en nuestro laboratorio se ha sintetizado una nueva díada en la que está presente una subunidad fuertemente aceptora de triazolinas unida a un fragmento de TTF. [26]

Las fullerotriazolinas constituyen un caso excepcional de derivados de fullerenos, dada su capacidad aceptora, útiles para la optimización de un proceso de separación de carga *intramolecular* en díadas basadas en  $C_{60}$ . Este se debe a la electronegatividad de los átomos de nitrógeno unidos covalentemente al  $C_{60}$ ; este hecho se traduce en un desplazamiento anódico de los valores de potencial de reducción, respecto al propio  $C_{60}$ .

Así, la nueva díada **8** ha sido preparada a partir de la azida del TTF y  $C_{60}$  en un proceso que implica varios pasos de síntesis. El espectro de  $^{13}C$  RMN del compuesto **8** muestra 32 señales para el fragmento de  $C_{60}$ , sugiriendo así una simetría  $C_s$ .



## 8

El estudio fotofísico de esta diáda es similar al encontrado para los compuestos **5-7**, sin embargo, presenta una mejor dinámica de transferencia electrónica respecto de otras diádas de  $C_{60}$ . En particular, las velocidades de transferencia electrónica son similares a las encontradas en sistemas en los que la separación espacial entre el dador y el aceptor son menores (por ejemplo, cuando el fragmento de TTF está directamente unido al anillo de pirrolidina). La dinámica de transferencia electrónica confirma la idea de que una mejor capacidad aceptora de la subunidad de fullereno ralentiza el proceso de recombinación de carga, conduciendo así a mejores sistemas, que podrían ser útiles para la preparación de dispositivos fotosintéticos artificiales.

En conclusión, los organofullerenos electroactivos presentan interesantes propiedades de transferencia electrónica fotoinducida y/o de transferencia de energía. En diádas D-A, la dependencia de la transferencia y recombinación de carga con la geometría de la molécula, naturaleza y longitud del espaciador, así como la estabilización del estado de separación de carga, son los factores que determinan las propiedades y potenciales aplicaciones de estos sistemas.

**Agradecimientos.** Los autores agradecen a la DGEIC (Proyecto PB95-0428-CO2) su ayuda económica. M.A.H. y S.G. agradecen al Ministerio de Educación y Cultura y a la Universidad Complutense de Madrid, respectivamente, la concesión de una beca predoctoral. Parte del trabajo rea-

lizado ha sido subencionado por la Oficina de Energía Básica del Departamento de Energía de U.S.A. (contribución NDRL-4107).

### 3. Referencias

- [1] (a) F. Arias, Q. Xie, Y. Wu, Q. Lu, S.R. Wilson, L. Echegoyen, J. Am. Chem. Soc. 116 (1994) 6388; (b) P.-M. Allemand, A. Koch, F. Wudl, Y. Rubin, F. Diederich, M.M. Alvarez, S.J. Anz, R.L. Whetten, J. Am. Chem. Soc. 113 (1991) 1050; (c) R.E. Haufler, J. Concicao, L.P.F. Chibante, Y. Chai, N.E. Byrne, S. Flanagan, M.M. Haley, S. O'Brien, C. Pan, Z. Xiao, W.E. Billups, M.A. Ciufolini, R.H. Hauge, J.L. Margrave, L.J. Wilson, R.F. Curl, R.E. Smalley, R.E. J. Phys. Chem. 94 (1990) 1050.
- [2] N. Martín, L. Sánchez, B. Illescas I. Pérez, Chem. Rev. 98 (1998) 2427.
- [3] P.A. Liddell, J.P. Sunida, A.N. McPherson, L. Noss, G.R. Seely, K.N. Clark, A.L. Moore, T.A. Moore, D. Gust, Photochem. Photobiol. 60 (1994) 537.
- [4] R.M. Williams, M. Koeberg, J.M. Lawson, Y.-Z. An, Y. Rubin, M.N. Paddon-Row, J.W. Verhoeven, J. Org. Chem., 61 (1996) 5055.
- [5] A. Aviram, (ed.), Molecular Electronic-Science and Technologie, Engineering Fundation, New York, 1989.
- [6] A. Aviram, M. Ratner, Chem. Phys. Lett. 29 (1974) 277.
- [7] (a) R.M. Metzger, C. Panetta, New J. Chem. 15 (1991) 209; (b) R.M. Metzger, B. Chen, U. Höpfner, M.V. Lakshmikantham, D. Vuillaume, T. Kawai, X. Wu, H. Tachibana, T.V. Hughes, H. Sakurai, J.W. Baldwin, C. Hosch, M.P. Cava, L. Brehmer, G.J. Ashwell, J. Am. Chem. Soc. 119 (1997) 10455; c) S. Scheib, M.P. Cava, J.W. Baldwin, R.M. Metzger, J. Org. Chem. 63 (1998) 1198; d) M. González, B. Illescas, N. Martín, J.L. Segura, C. Seoane, M. Hanack, Tetrahedron 54 (1998) 2853; e) J.L. Segura, N. Martín, C. Seoane, M. Hanack, Tetrahedron Lett. 37 (1996) 2503.
- [8] M.C. Petty, M.R. Bryce, D. Bloor, (eds.) *Introduction to Molecular Electronics*, Oxford University Press, New York, 1995.
- [9] P.N. Prasad, D.J. Williams, *Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers*, Wiley, New York, 1991.
- [10] M.S. Nalwa, Adv. Mater. 5 (1993) 341.
- [11] N.J. Long, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 34 (1995) 21.
- [12] M.A. Fox, M. Chanon (eds.) *Photoinduced Electron Transfer*, Elsevier, Amsterdam, 1988.
- [13] H. Kurreck, M. Huber, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 34 (1995) 849.
- [14] H.A. Staab, A. Feurer, R. Hauck, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 33 (1994) 2428.
- [15] (a) K.A. Jolliffe, S.J. Langford, M.G. Ranasinghe, M.J. Shephard, M.N. Paddon-Row, J. Org. Chem. 64 (1999) 1238; (b) M.R. Roest, J.W. Verhoeven, W. Schuddeboon, J.M. Warman, J.M. Lawson, M.N. Paddon-Row, J. Am. Chem. Soc., 118 (1996) 1762; (c) J.M. Lawson, D.C. Craig, A.M. Oliver, M.N. Paddon-Row, Tetrahedron 51 (1995) 3841.



- [16] (a) N.S. Saricifti, L. Smilowitz, A.J. Heeger, F. Wudl, *Science* 258 (1992) 1474; (b) R.A.J. Janssen, M.P.T. Christians, K. Pakbaz, D. Moses, J.C. Hummelen, N.S. Saricifti, *J. Chem. Phys.* 102 (1994) 2628; (c) R.A.J. Janssen, J.C. Hummelen, K. Lee, K. Pakbaz, N.S. Saricifti, A.J. Heeger, F. Wudl, *J. Chem. Phys.* 103 (1995) 788; (d) G. Yu, J. Gao, J.C. Hummelen, F. Wudl, A.J. Heeger, *Science* 270 (1995) 1789; (e) B. Kraabel, J.C. Hummelen, D. Vacar, D. Moses, N.S. Saricifti, A.J. Heeger, F. Wudl, *J. Chem. Phys.* 104 (1996) 4267.
- [17] R. Taylor, D.R.M. Walton, *Nature*, 363 (1993) 685.
- [18] K.M. Kadish and R.S. Ruoff. (eds.) "Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials in Fullerenes", Vol. 6.. The Electrochemical Society, Inc., N.J. 1998.
- [19] Proceedings de la International Conference of Science and Technology of Synthetic Metals, ICSM. Montpellier, France, July 1998.
- [20] (a) F. Wudl, G.M. Smith, E.J. Hufnagel, *J. Chem. Soc.; Chem. Commun.* (1970) 1453; (b) S. Hünig, G. Kiesslich, D. Schentzow, R. Zahradnik, P. Carsky. *Int. J. Sulfur Chem. Part C.* 6 (1971) 109.
- [21] N. Martín, L. Sánchez, C. Seoane, R. Andreu, J. Garín, J. Orduna, *Tetrahedron Lett.* 37 (1996) 5979.
- [22] M. Prato, M. Maggini, G. Giacometti, G. Scorrano, G. Sardoná, G. Farnia, *Tetrahedron* 52 (1996) 5221.
- [23] (a) P. Hudhomme, C. Boullé, J.M. Rabreau, M. Cariou, M. Jubault, A. Gorgues, *Synth. Met.* 94 (1998) 73. (b) C. Boullé, J.M. Rabreau, P. Hudhomme, M. Cariou, M. Jubault, A. Gorgues, J. Orduna, J. Garín, *Tetrahedron Lett.*, 38 (1997) 3909. (c) J. Llacay, M. Mas, E. Molins, J. Veciana, D. Powell, C. Rovira, *Chem. Commun.* (1997) 659.
- [24] J. Llacay, J. Veciana, J. Vidal-Gancedo, J.L. Bourdelande, R. González-Moreno, C. Rovira, *J. Org. Chem.*, 63 (1998) 5201.
- [25] (a) V. Balzani, *Supramolecular Photochemistry*; Reidel, D.: Dordrecht, 1987. D. Gust, T.A. Moore, *en Photoinduced Electron Transfer*; J. Mattay, (ed.) Springer: Berlin, Vol. III, 1991. (b) F.L. Carter, *Molecular Electronic Devices*; Marcel Dekker; New York, 1987.
- [26] D. Guldi, S. González, N. Martín, A. Antón, J. Garín, J. Orduna, enviado para su publicación.



# «SUPERINTERCAMBIO MAGNÉTICO VERSUS ESTRUCTURA : EL EJEMPLO PARADIGMÁTICO DEL LIGANDO PUENTE AZIDURO 1,3»

A.Escuer\*

*Departament de Química Inorgànica,  
Universitat de Barcelona, Av. Diagonal 647, 08028 Barcelona*

Mediante el estudio del solapamiento entre los orbitales activos de diferentes cationes de metales de transición con los orbitales de la simetría adecuada del ligando aziduro puente, se propone un modelo de interacción general en función de los parámetros estructurales de enlace y de la configuración electrónica del catión.

## 1. Introducción

A lo largo de los últimos años, los compuestos derivados de cationes de transición unidos mediante el ligando aziduro puente han proporcionado una extraordinaria variedad de compuestos polinucleares que abarcan desde los sistemas clásicos como dímeros, trímeros, cubanos o sistemas 1-D y 2-D, hasta una larga serie de topologías inéditas hasta el momento, principalmente en sistemas extendidos. [1-4] La mayor parte de los sistemas estudiados magnéticamente contienen los cationes Ni(II) o Mn(II).

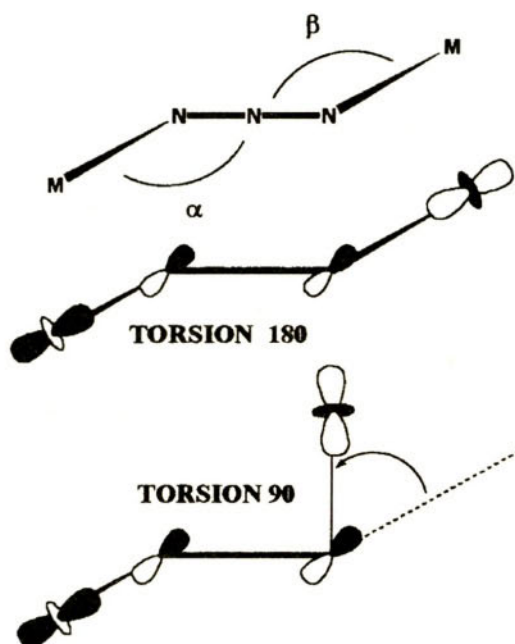
El ligando aziduro puente se coordina normalmente tanto en el modo  $\mu_{1,1}$  (end-on, EO) como en el modo  $\mu_{1,3}$  (end-to-end, EE), encontrándose en casos excepcionales otras coordinaciones como la  $\mu_{1,1,1}$  y la  $\mu_{1,1,3}$ . Mientras que la coordinación EO tiende a ser en forma de doble puente con ángulos M-N-M cercanos a los 100°, el puente EE presenta parámetros de enlace muy variables.

---

\* aesguer@kripto.qui.ub.es;



Así, los ángulos de enlace M-N-N que podemos encontrar en la bibliografía varían entre  $116^\circ$  y  $172^\circ$  y los ángulos de torsión M-N-N-M varían entre los sistemas planos (torsión  $0^\circ$  ó  $180^\circ$ ) y los sistemas con torsiones cercanas a los  $90^\circ$  (esquema 1). Esta variedad de parámetros estructurales, con amplia repercusión en las propiedades magnéticas, constituye un terreno de juego apropiado para tratar de establecer amplias relaciones magneto-estructurales. [5-7].

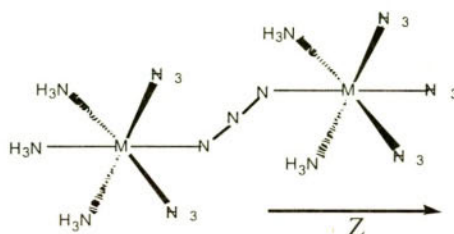


En este trabajo, pretendemos mostrar como a partir de unas herramientas relativamente simples, tanto desde el punto de vista experimental como desde el punto de vista de los cálculos de OM (a nivel Extended-Hückel), pueden obtenerse correlaciones que nos permitirán predecir el comportamiento de sistemas magnéticos de elevada complejidad.

## 2. El modelo

La interacción magnética a través del ligando aziduro se transmite principalmente a través del solapamiento de los orbitales de simetría adecuada de los centros metálicos con los orbitales  $\pi_x$  ó  $\pi_y$  no enlazantes del puente, que presentan densidad electrónica únicamente sobre los nitrógenos terminales, siendo casi despreciable la interacción vía los orbitales  $\sigma$  del puente, muy bajos en energía. Las herramientas de trabajo han consistido en la realización de cálculos de orbital molecular Extended-Hückel [8] sobre sistemas con doble puente aziduro EE [5] como sobre el

puente sencillo, [6,7] efectuando el estudio sistemático de las variaciones de los ángulos de enlace y de torsión, para el caso  $M = \text{Mn(II)}$  como ejemplo de configuración  $d^5$ . Mediante el modelo de Hay-Thibault-Hoffmann, [9] que relaciona la componente antiferromagnética del acoplamiento con el gap al cuadrado ( $\Delta^2$ ) entre los orbitales de la misma simetría, tenemos elementos suficientes para proponer un mecanismo de intercambio de validez general.



En la Figura 1 se muestra el resultado obtenido en forma de los  $\Delta^2$  para los orbitales  $dz^2$ ,  $dxz$  y  $dyz$ , así como el correspondiente  $\Sigma\Delta^2$ . Los orbitales con componente  $xy$  no contribuyen al acoplamiento al ser estrictamente ortogonales a los orbitales del puente, es decir  $\Delta^2(dxz, dx^2-y^2) = 0$  para cualquier valor de los parámetros de enlace).

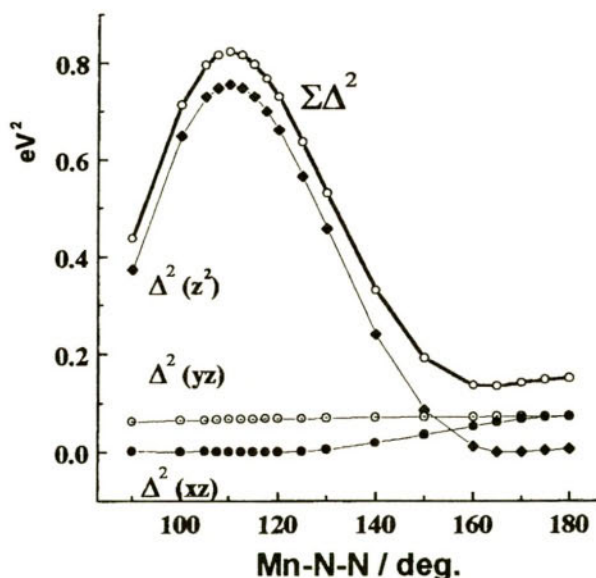
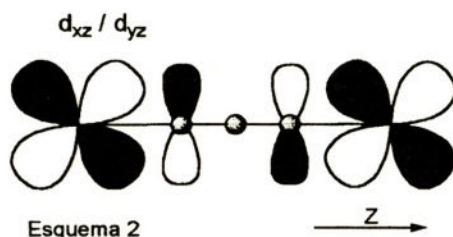


Figura 1. Representación de los  $\Delta^2$  parciales y del  $\Sigma\Delta^2$  de las vías de superintercambio con componente  $z$  para un sistema dimérico de  $\text{Mn(II)}$  a través de un aziduro puente. Para todos los ángulos representados se ha mantenido torsión  $180^\circ$

Puede verse como la mayor parte de la interacción se transmite mediante la interacción de los orbitales  $dz^2$ , la cual es máxima para valores bajos de los ángulos Mn-N-N (máximo solapamiento) y mínima para valores elevados de dichos ángulos (solapamiento incluso cero). La contribución de los orbitales  $xz-\pi_x/yz-\pi_y$  es menor pero significativa, siendo máxima a  $180^\circ$ , como puede comprobarse en el esquema 2.



A partir de estos datos, el modelo puede resumirse en los siguientes puntos :

- 1) Para cationes con configuración  $d^8$  y  $d^9$ , para los que únicamente es operativa la vía de intercambio  $dz^2$ , el máximo acoplamiento antiferromagnético se producirá para ángulos M-N-N bajos (máximo a  $108^\circ$ ).
- 2) A medida que el ángulo M-N-N aumenta, la contribución AF disminuye, pudiendo llegar a ser cero (ferromagnetismo) para ángulos próximos a  $180^\circ$ .
- 3) Para cationes con electrones desapareados en los orbitales  $t_{2g}$ , debe observarse la tendencia general a disminuir la contribución AF en función del ángulo M-N-N, pero para ángulos de enlace incluso próximos a  $180^\circ$ , no llega a anularse nunca debido a las contribuciones de las vías de intercambio que utilizan los orbitales  $dxz$  y  $dyx$ . Por tanto siempre serán globalmente antiferromagnéticos.

El efecto de la torsión matiza los criterios anteriores en el sentido de:

- 1) Para cationes  $d^8$  y  $d^9$  el máximo acoplamiento AF se producirá para torsiones  $0^\circ$  o  $180^\circ$ , situación que proporciona el máximo solapamiento entre los orbitales  $dz^2$  de los cationes y UNO de los orbitales  $\pi$  no enlazantes del puente. Para torsiones próximas a  $90^\circ$ , puede darse incluso una contribución AF nula (ferromagnetismo)
- 2) Para cationes con electrones desapareados en los orbitales  $t_{2g}$ , la contribución aportada por la vía de intercambio que proporcionan los DOS orbitales  $\pi$  no enlazantes del puente no anula nunca la contribución AF, presentando siempre un comportamiento global antiferromagnético.

Los anteriores criterios se han comprobado mediante la síntesis y el estudio magnético de un elevado número de compuestos dinucleares con doble puente EE o bien con sistemas 1-D con



puente sencillo EE. En la presente exposición, los resultados proporcionados por nuestro modelo se ilustraran mediante los sistemas menos habituales como :

a) Cadenas de níquel(II) con diferentes alternancias de puentes EE como puede ser el proporcionado por el compuesto  $[\text{Ni}_2(\text{dpt})_2(\mu_{1,3}\text{-N}_3)(\mu_{1,3}\text{-N}_3)_2](\text{ClO}_4)_2$ , Figura 2. [10]



Figura 2. Ejemplo de alternancia de puentes EE doble-sencillo en un sistema monodimensional

b) Cadenas de manganeso(II) con doble puente EE tanto homogéneas como alternadas, con formula general  $[\text{Mn}(\text{L})_2(\mu_{1,3}\text{-N}_3)_2]_n$ , en que L es un ligando piridina sustituido, como 2-hidroxipiridina, 3,5-lutidina etc, Figura 3. [11]

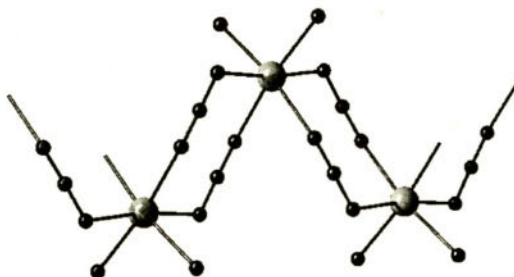


Figura 3. Ejemplo de doble puente EE en un sistema monodimensional de Mn(II)

c) Sistemas bidimensionales de manganeso (II) con alternancia de puentes sencillos EE o bien con alternancia de puentes doble-sencillo, con la misma formula general que las cadenas. [12]

d) Finalmente se incluye una serie de compuestos con formula general  $[\text{M}_2(\text{L})(\mu_{1,3}\text{-N}_3)]\text{X}_3$  en que L es un ligando tipo criptando y  $\text{M} = \text{Cu(II)}, \text{Ni(II)}, \text{Co(II)}, \text{Fe(II)}$  y  $\text{Mn(II)}$  en los que el puente aziduro presenta una coordinación próxima a la lineal y que ilustra el comportamiento FM para cationes  $d^9$  y  $d^8$  para ángulos M-N-N elevados, mientras que se evidencia el comportamiento AF para  $d^7$ ,  $d^6$  y  $d^5$ . [13]

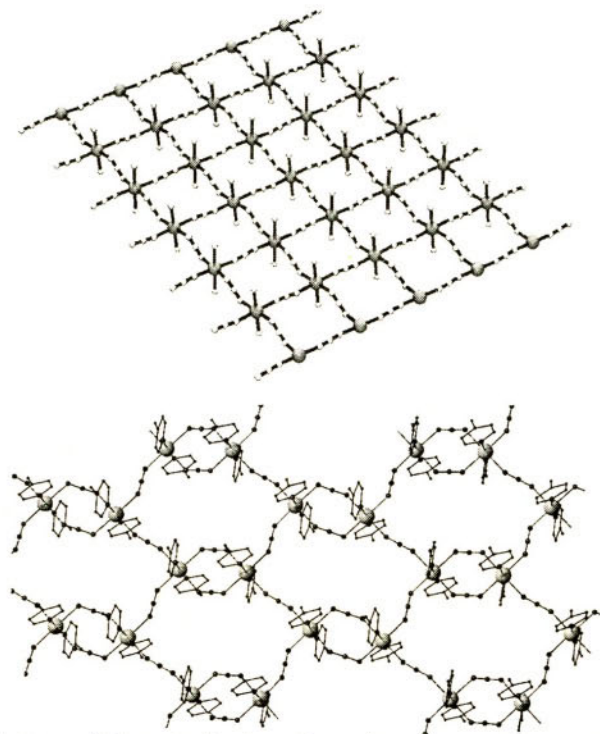


Figura 4. Ejemplos de sistemas bidimensionales alternados con dos puentes sencillo no equivalentes (figura superior), o bien con alternancia de puentes doble-sencillo (figura inferior)

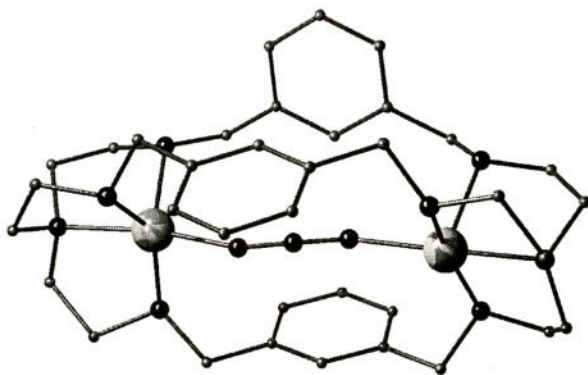


Figura 5. Ejemplo de sistema con coordinación *quasi-lineal*, estéricamente inducida, para el ligando aziduro

### 3. Referencias

- [1] A. Escuer, R. Vicente, M. A. S. Goher, F. A. Mautner, *Inorg. Chem.* 35 (1996) 6386.
- [2] A. Escuer, R. Vicente, F. A. Mautner, M. A. S. Goher, *Inorg. Chem.* 36 (1997) 3440.
- [3] M. A. M. Abu-Youssef, A. Escuer, D. Gatteschi, M. A. S. Goher, F. A. Mautner, R. Vicente, *Chemistry-A Eur. J.* Submitted.
- [4] A. Escuer, R. Vicente, M. S. El Fallah, S. B. Kumar, F. A. Mautner, D. Gatteschi, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1998) 3905.8
- [5] J. Ribas, M. Monfort, C. Bastos, C. Diaz, X. Solans, *Inorg. Chem.* 32 (1993) 3557.
- [6] R. Vicente, A. Escuer, J. Ribas, M. S. El Fallah, X. Solans, M. Font-Bardia, *Inorg. Chem.* 33 (1994) 1842.
- [7] A. Escuer, R. Vicente, M. A. S. Goher, F. A. Mautner, *Inorg. Chem.* 35 (1996) 6386.
- [8] C. Mealli, D. M. Proserpio, CACAO program (Computed Aided Composition of Atomic Orbitals), *J. Chem. Educ.* 67 (1990) 399.
- [9] P. J. Hay, J. C. Thibeault, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 4884.
- [10] R. Vicente, A. Escuer, J. Ribas, X. Solans *Inorg. Chem.* 31 (1992) 1726.
- [11] A. Escuer, R. Vicente, M. A. S. Goher, F. A. Mautner, *Inorg. Chem.* 37 (1998) 782.
- [12] Pendiente de publicación.
- [13] A. Escuer, C. J. Harding, Y. Dussart, J. Nelson, V. McKee, R. Vicente, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1999) 223.





# POLÍMEROS FOTOSENSIBLES: APLICACIONES

**Roberto Sastre**

*Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros, C.S.I.C.,  
Juan de la Cierva núm. 3, 28006, Madrid, España.*

Bajo la denominación de "Polímeros Fotosensibles" se suele englobar a todos aquellos polímeros que al ser irradiados experimentan un cambio en sus propiedades.

Estos cambios en las propiedades de un polímero producidos por interacción con la luz, son la consecuencia, no solamente de las reacciones fotoquímicas que conducen a verdaderos cambios estructurales del material, sino que también incluyen todos aquellos procesos usualmente previos, e incluso competitivos, como son los procesos fotofísicos (conversión de la energía luminosa absorbida en energía de electrónica de excitación, en calor, reemisión, etc.).

Bados en estos cambios químicos y físicos inducidos por la luz, generalmente a longitudes de onda dentro del intervalo del ultravioleta-visible, existe toda una serie de aplicaciones industriales de enorme transcendencia técnico-económica, alguna de las cuales están influyendo, incluso, en nuestro quehacer diario.



Como resultaría extenso y prolijo el describir detalladamente estas aplicaciones, así como el fundamento de los procesos y mecanismos elementales que gobiernan las mismas, dada la limitación de espacio, a continuación nos centraremos en describir aquellas más significativas de lo que hoy en día representan los polímeros fotosensibles, con el fin de ilustrar al lector sobre la diversidad de aplicaciones de estos materiales.

En una primera aproximación cabe indicar, que los principales avances conseguidos en las tecnologías de la información, de la imagen y la electrónica, han sido alcanzados gracias al desarrollo de materiales fotosensibles en general y más concretamente a los polímeros fotosensibles o fotoreactivos en particular.

Como primer ejemplo, basta señalar que la misma fotografía se pudo desarrollar y popularizar gracias al empleo de polímeros como soporte flexible de las emulsiones fotográficas, lo cual permitió "enrollar" la película y desarrollar los actuales "carretes" fotográficos, lo que a su vez dio paso al posterior nacimiento y desarrollo de la cinematografía [1]. Si bien en esta aplicación la función del polímero era de mero soporte, sin función fotoquímica alguna, más recientemente el empleo de diferentes polímeros permitió el desarrollo de la fotografía en color, y más aún, el de la fotografía instantánea en color de uso cada vez más extendido. En dicho proceso, la compleja estructura de la película fotográfica esta formada hasta por diecinueve capas de diferentes polímeros. Además de su función como soporte, los polímeros empleados participan directamente en la formación de la imagen latente, del revelado y de la fijación de imagen. Este complicado proceso es posible gracias a que dichos polímeros forman complejos de transferencia de carga con los precursores del color, lo que permite, a su vez, la absorción y sensibilidad frente a la luz visible; participando asimismo en la migración difusiva de los centros de color y su fijación en la capa receptora de la imagen [2].

Otra aplicación, tan extendida y difundida hoy en día, como es el fotocopiado y sistemas relacionados, esta basada en el proceso de fotoconductividad que tiene lugar en un polímero [3]. Aunque la mayoría de los polímeros conocidos son excelentes aislantes de la corriente eléctrica, sin embargo, algunos presentan un marcado aumento de su conductividad al ser irradiados. Ejemplos de este tipo de polímeros, entre los comerciales, son: el polialcoholvinílico, poliacetato de vinilo, polifluoruro de vinilo y, sobre todo, el polivinilcarbazol. La incorporación de determinados colorantes a este último polímero, permite que el mismo forme con el colorante un complejo de transferencia de carga que absorbe en la región visible del espectro. Si a esta película de polímero dopada con el colorante (trinitrofluoreno), se la acondiciona previamente, mediante una descarga de corona, se consigue que su superficie presente una carga electrostática respecto a su interior. Al incidir la luz sobre esta película de polímero, por ejemplo, al proyectar una imagen sobre el mismo, las zonas irradiadas absorben la luz incidente, lo que da lugar a un salto electrónico de la banda de valencia a la banda de conducción, con el consiguiente transporte de carga. Las zonas no iluminadas de la película de polímero, correspondientes a las zonas impresas del documento a fotocopiar, permanecen con su carga original, quedando así grabada en el polímero la "imagen latente".



A continuación, a esta película se enfrenta a un polvo de finas partículas (toner), las cuales son "atraídas" por las áreas cargadas del polímero (áreas no irradiadas), formando una imagen visible de la imagen latente (revelado). Seguidamente se enfrenta una hoja de papel a la película del polímero con las partículas del "toner" y se aplica otra descarga de corona, que elimina la carga del polímero. En ese momento, las partículas de toner se liberan del polímero depositándose, por contacto, sobre el papel (transferencia). El papel es recogido por unos cilindros calientes, (200 °C), que hacen que el toner funda y se quede "pegado" al papel (fijación de imagen).

Si el polímero se coloca como recubrimiento de un cilindro de aluminio, permite que el proceso descrito anteriormente se pueda realizar de forma cíclica y continua, por simple giro del cilindro, lo que en esencia constituye el principio de funcionamiento de las ya tan familiares fotocopiadoras.

Otro ejemplo de polímero fotosensible, aunque todavía en sus etapas iniciales de aplicación y no tan difundido en su uso, lo constituye los polímeros fotodegradables por la luz solar. Estos polímeros están siendo desarrollados como respuesta al problema de la eliminación natural de los plásticos de las basuras salvajes, generalmente originadas por el abandono en el medio ambiente de envases y embalajes de plástico. Básicamente, la fotodegradabilidad de estos polímeros se consigue mediante la incorporación a polímeros convencionales de aditivos iniciadores o acelerantes de su fotodegradación, o bien por inclusión en la cadena principal, o como sustituyente de la misma, de estructuras susceptibles de inducir la disminución de su peso molecular al ser irradiados.

El principio que se sigue esta basado en que las características de absorción del aditivo fotodegradante o del polímero modificado, sean selectivas respecto del intervalo de longitudes de onda comprendidas entre 300 nm y 320-330 nm, que son justamente las longitudes de onda del espectro de la luz natural que están ausentes en el interior de locales y viviendas comerciales, como consecuencia del efecto de filtro de los vidrios de ventanas y lunas de escaparates convencionales frente a dichas longitudes de onda.

Estas características condicionan el que el buscado proceso de degradación solo tenga lugar una vez el envase u objeto de plástico haya sido abandonado a la intemperie. Igualmente, la extensión del proceso fotodegradativo debe alcanzar unos niveles de reducción del peso molecular del polímero original tales, que sea susceptible el ataque y asimilación de dichos polímeros fotodegradados por los microorganismos normalmente presentes en el medio ambiente.

Existen actualmente desarrollos, tanto de aditivos como de polímeros modificados, que cumplen ambas condiciones, así como otras complementarias, como la de no-toxicidad del aditivo o modificación empleada; una incidencia sobre el precio final poco significativa; que la concentración de aditivo a emplear o la modificación estructural introducida, no alteren las propiedades del polímero de partida, etc.

Entre los aditivos desarrollados con este fin se encuentran los fotogeneradores de radicales libres, capaces de crear a su vez radicales libres en la cadena del polímero por abstracción directa de hidrógeno en proporciones elevadas; macro-radicales que evolucionan hasta la escisión de cadena siguiendo el clásico proceso de degradación oxidativa. Otro grupo de aditivos actúan como fotosensibilizadores, es decir, absorbiendo la luz y transfiriendo su energía electrónica de excita-

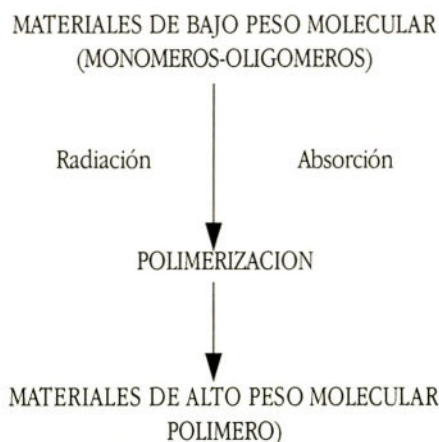
ción directamente al polímero, el cual la disipa por escisión de un sustituyente lateral o de la cadena principal. Naturalmente, existen aditivos capaces de actuar por ambos mecanismos. \_a de t. independiente2

En cuanto a las modificaciones estructurales desarrolladas, las que presentan mayores posibilidades son las introducidas por copolimerización y más concretamente de monómeros portadores del grupo cetona que, bajo irradiación, conducen directamente a las conocidas reacciones de escisión Norrish tipo I y tipo II [4].

Al igual que en esta última aplicación, en las que el polímero al ser irradiado sufre un proceso de fotodegradación, existen otras basados en otros tipos de "fototransformaciones" o fotomodificaciones de su estructura original, como son el fotoinjerto, fotociclación, fotoisomerización, etc. Sin embargo, la foto-transformación que, sin duda, ha dado lugar al mayor número de aplicaciones es la fotopolimerización, que por su importancia y transcendencia trataremos separadamente a continuación.

### 1. Polímeros fotosensibles basados en procesos de fotopolimerización y fotoentrecruzamiento

Bajo el término de Fotopolimerizaciones se suele incluir, aunque de forma incorrecta, tanto aquellos procesos que conducen bajo irradiación a la transformación de un producto de bajo peso molecular (monómero), en otro de alto peso molecular (polímero), como aquellos otros en los que un polímero ya formado experimenta, al ser irradiado, una reacción de entrecruzamiento de sus cadenas. Igualmente, se incluyen aquellos procesos en los que la fotopolimerización transcurre simultáneamente con el entrecruzamiento.



Atendiendo a la verdadera naturaleza de los procesos de fotopolimerización cabe distinguir entre:

1. Aquellos procesos de polimerización en los que únicamente las especies iniciadoras (radicales o iones) son producidas fotoquímicamente, a los que se denomina "Polimerización Fotoiniciada", ya que transcurre por un mecanismo en cadena idéntico a los iniciados por otros procedimientos convencionales, como por ejemplo: vía térmica, redox, etc..
2. Procesos en los que la incorporación de cada unidad de monómero a una cadena en crecimiento conlleva, como mínimo, la absorción de un fotón por el sistema; es decir, transcurre por un proceso en etapas, cada una de las cuales es una reacción fotoquímica aislada. En este caso se denomina "Fotopolimerización por etapas", aunque también se toma la licencia de denominarla "Fotocondensación", por su evidente paralelismo con las reacciones clásicas de policondensación.

A continuación se relacionan toda una serie de aplicaciones agrupadas por sectores de actividad, elegidas como representativas de muchas otras, describiéndose tan solo algunas de ellas de forma resumida, dada la limitación de espacio.

## **1. ELECTRICIDAD Y ELECTRONICA**

- Fabricación de circuitos y microcircuitos impresos e integrados
- Recubrimientos de conductores y aislantes
- Polímeros orgánicos conductores y fotoconductores
- Adhesivos, fotoresists y otras especialidades para microelectrónica

## **2. ARTES GRÁFICAS**

- Planchas de impresión en relieve
- Tintas de secado rápido para fotoimpresión
- Impresión Braille en relieve
- Fotoimagen

## **3. ÓPTICA**

- Material de registro para Holografía
- Discos compactos (audio y video)
- Fabricación de elementos ópticos integrados
- Lentes de contacto



#### 4. RECUBRIMIENTOS

- Barnices, lacas y pinturas fotosensibles

#### 5. OTRAS

- Empastes dentales
- Estereolitografía

Hay que señalar, que la importancia técnica y económica de algunas de estas aplicaciones hacen que este sector de la Fotoquímica sea el más prolífico y trascendente desde el punto de vista aplicado.

##### a) Electricidad y electrónica

Todos estamos familiarizados con los circuitos y microcircuitos impresos que encontramos en el interior desde el más humilde electrodoméstico hasta en las técnicas instrumentales más sofisticadas. Por ello, resulta difícil imaginarnos lo que hace tan solo unos pocos años suponía el cableado manual de esos mismos circuitos, con los consabidos fallos o defectos, mayor tamaño y precio, etc.

Han sido precisamente los denominados industrialmente "fotopolímeros" y "fotoresist", los materiales que han permitido su fabricación y la constante miniaturización a que nos tiene acostumbrados la microelectrónica [5-6]. El proceso de fabricación consiste en la exposición de luz de un conductor o semiconductor recubierto por una capa de polímero fotosensible.

La imagen proyectada sobre el conjunto, como por ejemplo, el dibujo o diagrama de un circuito eléctrico, presenta zonas transparentes y opacas, de forma que las zonas irradiadas de la capa de polímero fotosensible sufren un cambio en su estructura (fotopolimerización, entrecruzamiento,...) y, por consiguiente, en sus propiedades químicas y físicas, permaneciendo inalteradas las zonas no irradiadas. Estos cambios en sus propiedades son empleados para "separar" unas zonas de otras (revelado), por ejemplo, basándonos en su diferencia de solubilidad.

Una vez obtenida la "imagen" en positivo o en negativo, según que hayamos eliminado el área irradiada o no irradiada, respectivamente, quedan sin recubrir zonas del elemento conductor o semiconductor, de forma que pueden ser a su vez eliminadas (grabadas) siguiendo diferentes procedimientos como, por ejemplo, mediante un ataque ácido.

Esta operación de fabricación de un circuito impreso puede ser repetida hasta 10 veces, capa a capa, en la fabricación de los chips actualmente más avanzados, en los que sobre una oblea de óxido de silicio se va repitiendo el proceso anteriormente descrito, seguido de un dopado con boro, reoxidación, metalización, pasivación, etc.

Las tendencias seguidas en este campo vienen condicionadas por las exigencias impuestas por la microelectrónica a disminuir constantemente el tamaño, con el consiguiente aumento de

hardware, es decir, aumento de la "resolución". En la Figura 2 se muestra la evolución experimentada por esta técnica, gracias al desarrollo de nuevos polímeros fotosensibles cada vez con mayor resolución, así como de nuevos métodos de fabricación. En la misma figura se recoge la tendencia esperada en los próximos años, una vez superada la barrera de la micra de resolución.

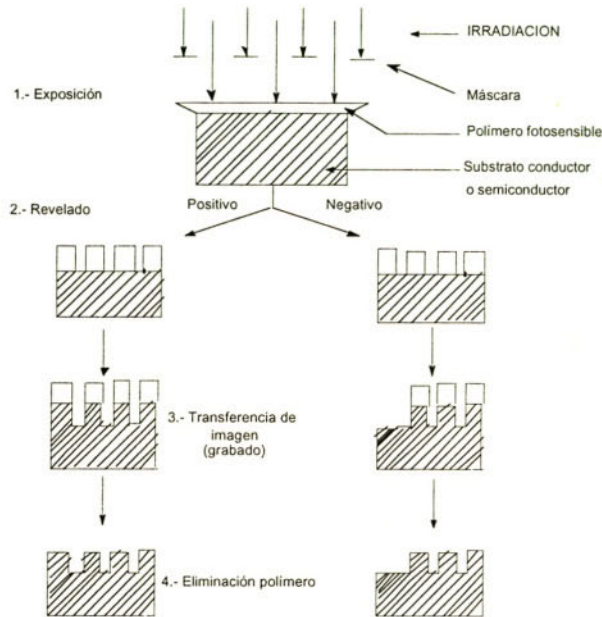


Figura 1. Proceso de fabricación de un circuito impreso para microelectrónica

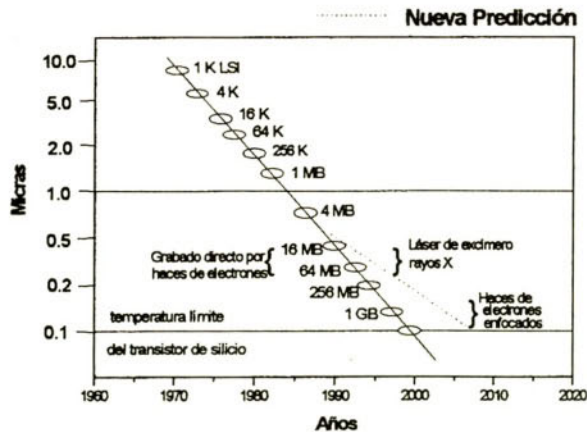


Figura 2. Evolución de la resolución alcanzada en microelectrónica y tendencia futura

Se espera que al menos durante la próxima década y hasta la llegada, en el próximo siglo, de los "circuitos moleculares", continuará el desarrollo de estas técnicas gracias a los fotopolímeros, que seguirán jugando un papel esencial en el desarrollo de la microelectrónica.

#### **b) Artes gráficas**

Siguiendo un procedimiento similar al anteriormente descrito (en esencia procesos fotolito-gráficos), es posible obtener a partir de una capa de un polímero fotosensible una imagen en relieve, utilizable como plancha de impresión para artes gráficas [7]. Estos materiales permiten obtener en muy corto tiempo la plancha de impresión; rapidez de vital importancia en determinadas publicaciones de letra impresa, como los periódicos, en sustitución de los lentos procesos tradicionales. Otra ventaja de este procedimiento, es la derivada de poder utilizar materiales sensibles en una amplio intervalo de longitudes de onda, comprendido entre el ultravioleta lejano hasta el infrarrojo próximo, pasando por el visible, dependiendo del fotoiniciador empleado, ya que mediante las modificaciones estructurales adecuadas se pueden cambiar las características de absorción de un fotoiniciador; o bien por combinación de fotoiniciadores, o empleando un sensibilizador específico.

#### **c) Optica**

Las técnicas holográficas permiten la obtención de imágenes ópticas en tres dimensiones, siempre que se disponga de un material de registro adecuado a tal fin. Dicho material de registro, una vez irradiado, constituye el holograma en sí. Como material de registro se han venido utilizando emulsiones fotosensibles, principalmente a base de gelatinas dicromatadas. Sin embargo, dichos materiales presentan serias limitaciones, especialmente las referentes a la obtención de hologramas permanentes.

El empleo de polímeros fotosensibles y sistemas relacionados, como medio de registro en Holografía, presentan una serie de características y propiedades que permiten predecir para los mismos grandes posibilidades, toda vez que su empleo está contribuyendo a la difusión de la Holografía en diferentes aplicaciones de interés técnico e industrial además de las artísticas y decorativas [8-9]. La posibilidad de obtener hologramas permanentes, tanto hologramas de fase como de volumen, mediante el empleo de polímeros, ha alcanzado un notable desarrollo desde el punto de vista de fotosensibilidad y rendimiento holográfico, tanto en sistemas basándose en oligómeros o mezclas de monómeros que polimerizan selectivamente en las zonas irradiadas, como los constituidos por polímeros que igualmente sufren un cambio estructural y, por consiguiente, de sus propiedades, en las zonas o áreas irradiadas.

Siguiendo estas técnicas holográficas se fabrican la mayoría de las redes de difracción de los modernos espectrofotómetros, lo que asimismo permite integrar en un solo elemento óptico varias funciones: red de difracción, lente, espejo,...



#### d) Recubrimientos

Los barnices, lacas y pinturas fotocurables, constituyen otro ejemplo de la rápida implantación que están teniendo estas aplicaciones [10-11]. En la mayor parte de los casos, un sustrato es recubierto por una formulación a base de monómeros y oligómeros de bajo peso molecular y un fotoiniciador capaz, bajo irradiación, de iniciar la polimerización; la cual puede transcurrir hasta conversión total en pocos segundos o en fracciones de segundo. En función de la formulación utilizada, los recubrimientos obtenidos pueden aplicarse sobre cualquier sustrato: madera, metal, papel, plástico, vidrio,...

La importancia de estos recubrimientos fotosensibles queda reflejada en la rápida tendencia mostrada en la sustitución de los métodos o recubrimientos tradicionales, sobre todo en aquellos casos en los que es necesario mejorar la competitividad de un proceso.

Las ventajas reconocidas de los recubrimientos fotocurables son, además de su rapidez de "curado", su flexibilidad de aplicación; la economía del equipo empleado, incluido un balance energéticamente más favorable que en los procesos vía térmica; el no ser polucionantes, al no necesitar el empleo de disolventes; el poder trabajar a temperatura ambiente, ... y, sobre todo, el poder ajustar la formulación a cada aplicación concreta, con obtención de unas propiedades mecánicas, químicas y de durabilidad, adecuadas a cada aplicación.

#### e) Otras aplicaciones

Aún cuando existen otras muchas aplicaciones basadas en procesos de fotopolimerización, hemos elegido dos como más representativas de las posibilidades reales y potenciales de los polímeros fotosensibles:

- Empastes dentales [12]
- Estereolitografía [13,14]

La rápida difusión en la aplicación de los nuevos empastes dentales fotocurables, en sustitución de las tradicionales amalgamas, son un prueba inequívoca de sus ventajas. Dichos "compositos" consisten básicamente en una carga inorgánica de sílice o alúmina y de una mezcla de monómeros polifuncionales y un fotoiniciador. La carga inorgánica, de diferente tamaño de partícula, llega a constituir el 80% del total de la formulación. La mezcla de monómeros consiste principalmente en dimetacrilato del bisfenol A (denominado BisGMA) y otros metacrilatos monofuncionales. El fotoiniciador es, casi de forma universal, la camforquinona, con fuerte absorción en el visible y no tóxica.

La utilización de estos fotocompositos en forma de masilla, tanto en operaciones de reparación dental de obturaciones (caries) como estéticas, permite el que, una vez colocadas, en menos de 20 segundos de irradiación "in situ", mediante una fibra óptica, pueda el paciente de nuevo utilizar su dentadura.

Además de las evidentes ventajas de tipo estético, estos nuevos empastes presentan: una adecuada adhesión al diente, mientras que las amalgamas se mantienen ancladas por unión física; un perfecto sellado que evita los conocidos inconvenientes de infiltraciones; una total inocuidad frente a la potencial toxicidad del mercurio; una mayor duración; fácil manejabilidad y procesabilidad...

Por último, otra aplicación de reciente aparición es la Estereolitografía. Dicha técnica consiste en la obtención de objetos tridimensionales por fotopolimerización directa.

El proceso se lleva a cabo en una cuba rectangular que contiene el monómero o mezclas de monómeros y el fotoiniciador, el cual es irradiado con la luz proveniente de un láser equipado con el correspondiente sistema óptico. Todo el sistema de irradiación está comandado por un ordenador en el que previamente se ha diseñado la pieza deseada con la ayuda de un sistema CAD (Diseño asistido por ordenador). Mediante la correspondiente interfase, la luz proveniente del láser va trazando sobre la cuba de polimerización los contornos de la pieza diseñada. Una vez finalizada la irradiación, el monómero no polimerizado se extrae de la cuba por gravedad.

Aunque este procedimiento parecía estar indicado para la fabricación de prototipos de piezas complicadas, sin embargo, se están fabricando piezas para su utilización en aplicaciones de gran exigencia: colectores de tubo de escape, muelles elicoidales, frascos para perfumes, ..., e incluso pedales de freno y embrague de aviones. Esta última y reciente aplicación le ha supuesto a las Fuerzas Aéreas Norteamericanas un considerable ahorro de tiempo y dinero en su fabricación.

De todo lo anteriormente expuesto se desprende el enorme potencial aplicado de estos nuevos polímeros fotosensibles y la diversidad de sus aplicaciones. Sin embargo, es necesario aclarar que la Fotoquímica de Polímeros está lejos de haber alcanzado la "madurez", por lo que los próximos y futuros avances en el conocimiento en este campo se traducirán en nuevas y espectaculares aplicaciones [15-17].

## 2. Bibliografía

- [1] W. Thomas (Ed)., "*Handbook of Photographic Science and Engineering*", J. Wiley, N.Y., (1973).
- [2] J.L.R. Williams, *Shell Polymers*, **5**, 15 (1981)
- [3] R. Sastre, N. Davidenko, *Rev. Plast. Mod.*, **429**, 309 (1992).
- [4] R. Garrido, F. González, R. Sastre, *Europ. Chem. Eng.* **11**, 1067 (1987).
- [5] M.J. Bowden, S.R. Turner, "*Polymers for Electronic and Photonics*", Ed. ACS, (1987).
- [6] M.S. Hitoo, "*Microelectronic Polymers*", Ed. Marcel Decker, (1989).
- [7] C.G. Roffrey, "*Photopolymerization of Surface Coatings*", Ed. Wiley, (1982).
- [8] R. Lessard, G. Manivannan, *Am. Inst. Phys.*, 636, (1995).
- [9] R. Lessard, G. Manivannan, *Proc. SPIE*, **2405**, 10 (1996).
- [10] P.K.T. Oldring Ed., "*Chemistry and Technology of UV and EB Formulations for Coatings, Inks and Paints*" Sita Technol., Vol 1-5, Londres, UK. (1991-1994).

- [11] J.P. Fouassier, J.F. Rabek, "*Radiation Curing in Polymer Science and Technology*", Elsevier Appl. Sci., (1993).
- [12] L.A. Linde, *Proc. Indian Acad. Sci (Chem. Sci.)*, **105**, 405 (1993).
- [13] D.C. Meckers, *Chemtech*, **10**, 615 (1990).
- [14] J. Bisschop, J.C. Jagt, *Kunststof Rubber*, **2**, 11 (1992)
- [15] P. Suppan, "*Chemistry and Light*", Ed. Royal Soc. of Chemistry, (1994).
- [16] J.M. Kelly, C.B. McArdle, M.J. Maunder, "*Photochemistry and Polymeric Systems*", Ed. Royal Soc. of Chemistry (1995).
- [17] V.V. Krongauz, A.D. Trifunac, Ed., "*Processes in Photoreactive Polymers*", Chapman and Hall, (1995).
- [18] C. Roffey, "Photogeneration of Reactive species for UV Curing", Ed. J. Wiley & Sons, N.Y. (1997).





# LOS FOTOPOLÍMEROS COMO MATERIALES DE REGISTRO HOLOGRÁFICO

**A. Fimia<sup>a</sup>, S. Blaya<sup>a</sup>, L. Carretero<sup>b</sup>,  
R. F. Madrigal<sup>a</sup> y R. Mallavia<sup>a</sup>**

<sup>a</sup> *Departamento de Ciencia y Tecnología de Materiales, Universidad Miguel Hernández, Av. del Ferrocarril s/n Apdo. 03202 Ed. La Galia, Elx (Alicante) Spain. E-mail: a.fimia@umh.es*

<sup>b</sup> *Laboratorio de Óptica. Departamento Interuniversitario de Óptica Universidad de Alicante, Apdo. 99. Alicante 03080 Spain*

## Abstract

Se realiza una revisión sobre los materiales fotopoliméricos aplicados a la holografía, haciendo especial énfasis en las características de este tipo de materiales y en los mecanismos de formación de imagen latente.

*Keywords:* Holografía, fotopolímeros, acrilamida, colorantes.

## 1. Introducción

En la actualidad existe un número elevado de procedimientos y tecnologías que dependen de la holografía para poder avanzar o mejorar las aplicaciones desarrolladas hasta este momento. El almacenamiento óptico de la información [1], la generación de sistemas de interconexión pasivos y activos, el procesamiento óptico o el almacenamiento de imágenes, son algunos de los ejemplos que dependen en este momento de la holografía. Por consiguiente la creación de nuevos materiales de registro holográfico o la optimización de los existentes, es uno de los campos de investigación de máxima actualidad.

Son muchos los materiales utilizados en holografía, entre ellos podemos citar las emulsiones fotográficas [2], termoplásticos [3], fotorresinas, gelatinas dicromatadas, materiales fotocromicos, cristales inorgánicos fotorrefractivos, polímeros fotorrefractivos [4] y fotopolímeros [5]. En todos ellos los parámetros más importantes para el desarrollo y la mejora de los materiales de registro holográficos son la capacidad de almacenamiento de la información con bajo ruido, la ra-

pidez y la seguridad de este proceso. Concretamente los materiales fotopoliméricos se han desarrollado a partir de los trabajos realizados en 1970 [6], y que han dado lugar a excelentes resultados como memorias holográficas o como sistemas de interconexión pasivo. En los últimos diez años los fotopolímeros han centrado la investigación de muchos grupos de investigación que trabajan en materiales de registro holográfico. En cuanto a los inconvenientes de los fotopolímeros, su baja sensibilidad energética respecto a otros materiales de registro, así como el desconocimiento del proceso de formación de imagen latente que se produce durante el almacenamiento de información holográfica, aunque este último punto es común en muchos de los materiales desarrollados hasta el momento. Además son materiales que forman una imagen latente permanente, por lo que no se pueden utilizar en algunas aplicaciones ópticas, como es el caso de memorias ópticas en tiempo real.

En este resumen nos vamos a centrar en el análisis de los materiales fotopoliméricos desarrollados recientemente los cuales presentan buenas propiedades ópticas que los hacen ser competitivos con otros materiales en algunas de las aplicaciones mencionadas con anterioridad.

## 2. Características de los materiales de registro holográfico

Los materiales de registro holográfico deben reunir una serie de propiedades ópticas, fotoquímicas y tecnológicas que los hacen adecuados para ser utilizados como sistemas de soporte en el almacenamiento de la figura de interferencias que representa un holograma. En la mayoría de las ocasiones se puede decir que los materiales se han desarrollado en función de una determinada aplicación, como es el caso de las gelatinas dicromatadas, que han demostrado de forma amplia su aplicación como materiales fotosensibles para la obtención de elementos ópticos holográficos. Sin embargo de modo general las propiedades que un material fotosensible debe poseer para ser aplicado en holografía son las que a continuación se citan.

Los materiales deben tener una alta sensibilidad energética que permita que respondan a bajas energías, por lo que los tiempos de exposición son cortos y pudiéndose utilizar en grandes tamaños o con láseres de baja potencia y de esta forma cumplir las condiciones de estabilidad mecánica durante el proceso de almacenamiento del holograma. La sensibilidad espectral debe ser alta en la zona de emisión de los láseres que existen en la actualidad. El rendimiento en difracción alcanzado debe ser alto, de tal forma que se pueda asegurar que la luz difractada se propaga en la dirección deseada o que la información almacenada lo ha sido de tal forma que se puede reconstruir y analizar de forma simple, sin necesidad de utilizar fuentes en este paso.

Deben tener la posibilidad de grabar hologramas con alta resolución. Esto implica que las propiedades del fotomaterial deben de ser de carácter molecular para poder llegar a resoluciones cercanas a las 5000 líneas/mm las cuales son necesarias en algunas aplicaciones de holografía por reflexión.

Además deben de presentar una alta estabilidad mecánica y ambiental en función de las aplicaciones en las que van a ser utilizados. Por ejemplo, la imposibilidad de utilizar las gelatinas



dicromatadas en condiciones de alta humedad, implica la necesidad de sellar la placa, por lo que este material es inadecuado para ciertas aplicaciones.

Los niveles de ruido deben de ser bajos, de tal forma que no aparezca luz difundida en la zona de propagación de la imagen holográfica o de la dirección de propagación de la luz. Es deseable que el rendimiento tenga un comportamiento lineal, no obstante se ha demostrado que el comportamiento no-lineal mejora la calidad de imagen.

Los hologramas deben ser repetitivos cuando se realizan en las mismas condiciones, ya que es una condición necesaria en la industria de tal forma que se puedan realizar muchos materiales todos ellos con las mismas capacidades de registro. La obtención de los materiales debe ser sencilla y económica ya que en caso contrario sería difícil de utilizar en aplicaciones que impliquen un mercado competitivo con otros sistemas o dispositivos

Finalmente, deben de poseer un procesamiento físico, evitando la modificación de la imagen almacenada por el tipo de procesamiento o para poder reconstruir la imagen en tiempo real.

Los fotopolímeros cumplen las condiciones antes indicadas por lo que son materiales que en la actualidad se están investigando y desarrollando. En el caso de utilizar materiales de registro reutilizables.

### 3. Composición de un material fotopolimérico

Básicamente un material fotopolimerizable posee los siguientes elementos fundamentales. El sensibilizador que consta de dos componentes, un colorante que absorbe en la zona de emisión del láser y una especie generadora de radicales que tras la absorción de luz por parte del colorante se inicia la reacción de polimerización. El monómero o sistema de monómeros que tras la reacción de polimerización dan lugar al polímero. Al mismo tiempo y en función de las aplicaciones, es necesario un soporte que suele ser acetato o vidrio, dando lugar a la estabilidad mecánica del material fotosensible. Estos materiales pueden ser usados entre dos soportes en estado líquido o como películas delgadas secas sobre un soporte. Por tanto se pueden clasificar los fotopolímeros en dos grandes grupos: composiciones líquidas y películas sólidas. La medida de los principales parámetros holográficos (rendimiento en difracción y sensibilidad energética) se realiza utilizando un montaje similar al descrito por la figura 1.

Los hologramas se generan cuando dos haces colimados a cuya longitud de onda el material es fotosensible se hacen interferir sobre la capa. La lectura de la red se puede realizar tapan-do uno de los haces y midiendo la intensidad del haz difractado, o utilizando como en esta figura otra longitud de onda en la que el material no absorbe.

Básicamente el mecanismo de formación de un holograma en este tipo de materiales se basa en la diferencia de índice entre la zona iluminada y no-iluminada del patrón interferencial. Esta diferencia de índice viene dada por la formación polímero en la zona de luz. Un posible mecanismo [7] de esta reacción radicalaria de polimerización viene dado en la figura 2. Al absorber el colorante un fotón pasa a un estado excitado, la posterior reacción de este colorante excitado

da lugar a radicales los cuales inician la reacción de polimerización. En este caso se han propuesto diversos tipos de terminaciones, siendo la predominante dependiente de las condiciones de trabajo (viscosidad del material, intensidad los haces, coeficientes de difusión de las diversas especies).

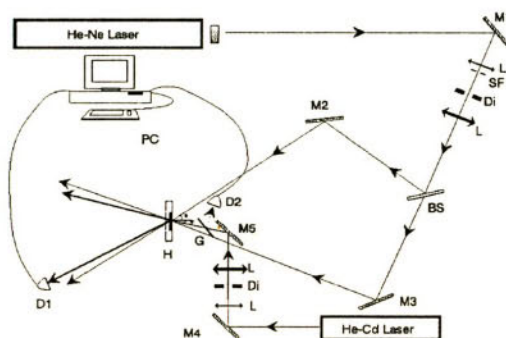


Figura 1. Representación esquemática del montaje para registro holográfico. BS, Separador; SF, filtro espacial; D1 y D2 detectores; L, lentes; Di, diafragma; M1-M5, espejos; G, vidrio; H, placa holográfica

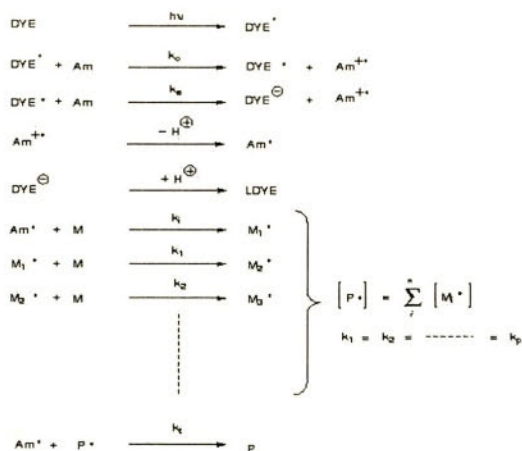


Figura 2. Esquema de un mecanismo propuesto de fotopolimerización para materiales fotopoliméricos. DYE, colorante; M, monómero; Am, amina; P, polímero

### 3.1. Composiciones líquidas

En este caso tanto sensibilizador como monómeros están en estado líquido entre dos soportes cuyo espesor está determinado por un separador de espesor conocido. En la tabla 1 se reflejan las propiedades de distintos materiales fotopoliméricos en estado líquido.

Tabla 1. *Composiciones líquidas fotopolimerizables*

Material	Tipo de Modulación	Grosor ( $\mu\text{m}$ )	Longitud de Onda (nm)	Sensibilidad ( $\text{mJ}/\text{cm}^2$ )	Resolución	Eficiencia en difracción (%)	Referencia
Acrilato de un metal	Grosor e índice de refracción	10-20	694	300	3000	45	8
Oligoureano (FPK-488)	Densidad, polarizabilidad, concentración	20	300-500	20	>6000	>80	9
Acrilamida	Índice de refracción	50	300-500	20	1500	80	10
Acrilato multifuncional	Índice de refracción	55	450-550	100-200	>2500	80	11
Metacrilato	Índice de refracción	120	457	500-700	—	14	12
Derivados de acrilamidas y acrilato de zinc	Índice de refracción	45	633	5	1000	60	13
Mezcla de acrilatos	Índice de refracción	45	574	500	1800	30	14
Mezcla de acrilatos	Índice de refracción	45	514	17000	1000	92	15



Tabla 2. *Composiciones sólidas fotopolimerizables*

Material	Tipo de Modulación	Grosor ( $\mu\text{m}$ )	Longitud de Onda (nm)	Sensibilidad ( $\text{mJ}/\text{cm}^2$ )	Resolución	Eficiencia en difracción (%)	Referencia
DuPont Mezcla de acrilatos	Índice de refracción	10-20	476-532	3-30	—	>99	16
DuPont (Omnidex) Monómeros acrílicos	Índice de refracción	20	476-532	25	—	>99	17
DMP-128	Huecos y sólidos	1-30	442-647	5-30	5000	80-95	18
Mezcla de metacrilatos	Índice de refracción	2000	325	50-150	5000	70	19
Poliéster con $\alpha$ -diced-tonas	Índice de refracción	2000	514	100-300	—	>70	20
Acilamida	Índice de refracción	40	633	94	100	10	21
Acilamida	Índice de refracción	35	633	40	1000	80	22
Acilamida-N,N'-metilénbisacilamida	Índice de refracción	70	514	100-300	2000	>90	23
Acilamida-N,N'-metilénbisacilamida	Índice de refracción	150	514	12	1000	90	24
Acilamida-N,N'-metilénbisacilamida	Índice de refracción	75	633	12	1000	80	25
Acilamida-N,N'-hidroxietilénbisacilamida	Índice de refracción	75	633	5	1000	70	26

En nuestro laboratorio se han estudiado básicamente dos tipos de composiciones, una donde la acilamida o derivados de acilamida son los monómeros y otra en la que los monómeros son derivados acrílicos. En ambos casos se han estudiado los efectos de la variación del colorante. Seleccionando el colorante adecuado es posible ajustar la longitud de onda de trabajo en la que es necesario irradiar, además es posible de esta forma estudiar y optimizar la eficiencia de nuevos fotoiniciadores. En la tabla 3 se muestran algunas composiciones de los sistemas líquidos desarrollados:

Tabla 3. *Sistema de composiciones líquidas*

Sistema	Composición
I	Acrilamida
	<i>N,N'</i> -metilenbisacrilamida
	Acrilato de zinc
	Azul de metileno
	Rosa de bengala
	Ácido p-toluensulfínico
II	Metacrilato de 2-hidroxietilo (HEMA)
	Dimetacrilato de etilenglicol (EGDMA)
	<i>N,N'</i> -dimetilanilina (DMA)
	4,5-diyodosucciinilfluoresceína (2ISF)
	Azul de metileno
III	Metacrilato de 2-hidroxietilo (HEMA)
	Dimetacrilato de etilenglicol (EGDMA)
	Triacrilato de pentaeritrol (PETA)
	N-metildietanolamina (MDEA)
	(O-Benzoil-a-oxooxima (F5E) + Eosina (EO)) (F10)

Con el sistema I se ha alcanzado rendimientos del 60 % con sensibilidades energéticas de 5 mJ/cm<sup>2</sup>, cuando se ha utilizado una mezcla de dos colorantes con tal de aumentar a sensibilidad del sistema. Al utilizar sistemas de acrilatos las sensibilidades energéticas son menores, obteniéndose rendimientos en difracción del 30 % con exposiciones de 400 mJ/cm<sup>2</sup>. Con tal de aumentar las sensibilidades se han desarrollado nuevos colorantes como es el caso del F10, cuya molécula posee un resto de F5 (O-Benzoil-a-oxooxima) y eosina. Al tener estos dos restos se reducen los tiempos de inhibición que hacen que la sensibilidad sea inferior. Además, la adición de un agente trufuncional como es el Triacrilato de pentaeritrol (PETA) mejora las sensibilidades energéticas debido a la mayor modulación de índice que se produce como consecuencia de la formación de redes tridimensionales.

### 3.2. *Composiciones en películas sólidas*

En este tipo de materiales nos vamos a centrar en esta revisión ya que recientemente se han desarrollado nuevos materiales y mejorado las propiedades de los existentes. Los monómeros como el sensibilizador están disueltos en una matriz sólida de polímero. La preparación de estos materiales consiste en disolver todos los componentes en el polímero y depositar

dicha solución sobre el soporte, dejando secar el tiempo necesario para obtener la capa de polímero. En algunas composiciones se suele añadir un plastificante para mejorar la calidad de la capa. En la tabla 2 vienen descritas algunas de las propiedades de estos materiales.

En nuestro laboratorio se han desarrollado materiales de registro holográfico cuya matriz es polivinilalcohol. Este tipo de matriz se utilizó al principio de los años setenta con monómeros de acrilamida, sus principales ventajas radican en la transparencia y la facilidad de elaborar películas. Se han utilizado derivados de acrilamidas como monómeros sensibilizados con azul de metileno y trietanolamina. En la tabla 4 aparecen las composiciones de los tres sistemas utilizados. Inicialmente se optimizó la composición del sistema I, el cual posee únicamente la acrilamida como monómero, se observa que el aumento de las concentraciones de monómero da lugar a mayores sensibilidades energéticas, pero estas concentraciones no se pueden aumentar de forma indefinida ya que la estabilidad del material disminuye como consecuencia de la segregación de monómeros sobre la superficie de la película polimérica.

Tabla 4. *Sistema de películas de PVA sólidas basadas en derivados de acrilamida*

Sistema	Composición
I	Acrilamida
	PVA
	Trietanolamina
	Azul de metileno
II	Acrilamida
	BMA
	PVA
	Trietanolamina
III	Azul de metileno
	Acrilamida
	DHEBA
	PVA
	Trietanolamina
	Azul de metileno

La adición de un segundo monómero incrementa sensiblemente la velocidad de formación de las redes de difracción. En la siguiente figura se observa la variación del rendimiento en difracción con el tiempo cuando se ha utilizado otro monómero como es la N,N'-metilenbisacrilamida (BMA) y la N,N'-dihidroxietilenbisacrilamida (DHEBA). Ambos monómeros son bifuncionales con lo que se forman redes poliméricas en lugar de cadenas lineales como es el caso de utilizar únicamente acrilamida. Este hecho proporciona mayores índices de refracción en las



zonas expuestas y mayor velocidad en alcanzar estos valores de índice. En el caso de la N,N'-hidroxi-etil-bisacrilamida se obtienen sensibilidades energéticas de 5 mJ/cm<sup>2</sup> para redes en difracción del 70% cuando se irradia a la longitud de onda de 633 nm. y con una frecuencia espacial de 1000 líneas/mm, valores que son superiores a los observados con BMA como consecuencia de la mayor solubilidad de DHEBA en la matriz de polivinilalcohol.

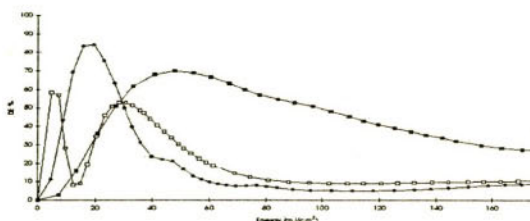


Figura 3. Variación del rendimiento en difracción con la energía de exposición para materiales con diferentes tipos de agentes entrecruzantes: sin agente entrecruzante (cuadrados negros), con DHEBA 0,042 M (cuadros vacíos) con BMA 0,099 M (círculos rellenos). La composición del material es: AA: 0,446 M, TEA: 0,2 M, BM:  $2,1 \times 10^{-4}$  M; PVA 10%. La intensidad usada es 4 mW/cm<sup>2</sup> y el espesor 100  $\mu$ m

Un aspecto de vista interesante desde el punto de vista holográfico son las respuestas angulares. Al añadir un agente entrecruzante se producen deformaciones en los planos de las redes. Este hecho se observa cuando la red se ha formado al realizar variaciones del ángulo de incidencia. Si los datos obtenidos son simétricos respecto al ángulo de Bragg (0°) no existen deformaciones, mientras que asimetrías son el resultado de deformaciones en los planos de Bragg (Figura 4).

PVA: 10%; BMA: 0M; AA: 0.446M; TEA: 0.199M; BM: 0.00022M

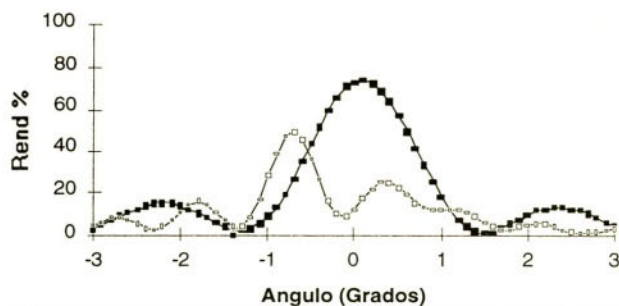


Figura 4. Variación de la respuesta angular en materiales con diferente espesor: (-●-) 85  $\mu$ m and (-■-) 35  $\mu$ m. Composición del material: AA: 0,446 M; DHEBA: 0,051 M; TEA: 0,2 M; BM:  $2,1 \times 10^{-4}$  M; PVA: 10% siendo la intensidad usada 4 mW/cm<sup>2</sup>

Otro problema que se observa cuando se añade un segundo monómero es el incremento de la inestabilidad del material al igual que ocurre a altas concentraciones de acrilamida. Este in-

cremento en inestabilidad está relacionado con la aparición de redes de ruido [27]. Las redes de ruido son el conjunto de pequeñas redes de difracción originadas por fenómenos de dispersión del propio polímero o de partículas sólidas que aparecen en la capa por falta de solubilidad, este conjunto de redes forman un anillo entre los dos haces cuando se está grabando una red en el material. Utilizando curvas de transmitancia es posible caracterizar estas redes de ruido de forma teórica. La transmitancia resultante tendrá dos componentes, una por el blanqueo del material y otra por la formación de las redes de ruido que causan la dispersión de la luz en otras direcciones y por consiguiente el descenso de la transmitancia. La componente de la transmitancia relacionada con las redes de ruido es el resultado de la probabilidad de encontrar  $n$  redes de ruido con rendimiento en difracción  $\eta(t)$  producido por la fotopolimerización. La expresión resultante de la transmitancia teniendo en cuenta el blanqueo del material y las redes de ruido está dada por:

$$T(t) = \frac{T_f e^{-\langle n \rangle \eta_0 \sin^2 \left( \frac{n_0 (1 - e^{-\beta t})}{\sqrt{(\cos \theta_i \cos \theta_r)}} \right)}}{1 + (T_i - 1) e^{-kt}} \quad (1)$$

Donde  $T_f$  tiene en cuenta las pérdidas por dispersión y reflexión deducidas de las ecuaciones de Fresnel,  $\langle n \rangle$  es el valor medio de redes de ruido en el intervalo  $[0, t]$ ,  $\eta_0$  es el factor relacionado con la relación de haces, la cual no es 1:1 y hace que el rendimiento alcanzado no sea máximo.  $\theta_i$  es el ángulo del haz de referencia respecto a la normal de la capa y  $\theta_r$  es el ángulo de la onda difractada respecto a la normal.  $\Delta n_0$  es la modulación de índice máxima de las micro-redes formadas y  $\beta$  es el parámetro relacionado con el proceso de fotopolimerización.  $T_i$  es la transmitancia inicial que viene dada por:

$$T_i = e^{\varepsilon [\text{DYE}]_0 d} \quad (2)$$

$\varepsilon$  ( $\text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$ ) es el coeficiente de extinción del colorante,  $d$  (cm) el espesor de la capa y  $[\text{DYE}]_0$  ( $\text{mol cm}^{-3}$ ) la concentración de colorante inicial y  $k$  es:

$$k = \varepsilon \phi I_0 \quad (3)$$

Donde  $\phi$  ( $\text{mol cm}^{-3} \text{einstein}^{-1}$ ) es el rendimiento cuántico de generación de radicales e  $I_0$  la intensidad incidente ( $\text{einstein cm}^{-2}$ ). Este efecto se ha estudiado en placas con mucha antigüedad, realizando el correspondiente ajuste con este modelo descrito obteniendo información relacionada con el número de redes y su rendimiento. En la figura 5 se representa la curva de transmitancia junto con su ajuste para materiales con una antigüedad de 20 días.

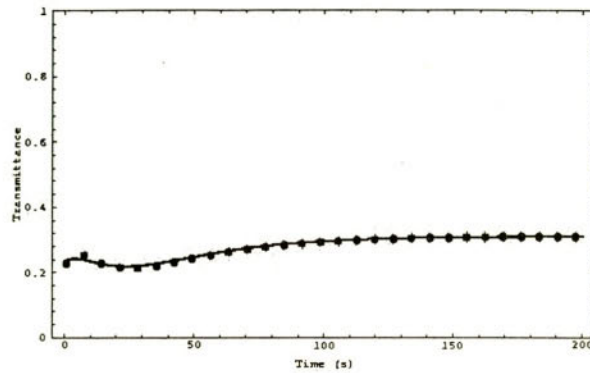


Figura 5. Curva experimental y ajustada teóricamente para una antigüedad de 20 días. La composición del material es: BMA 0,07 M; AA 0,45 M; TEA: 0,26 M; BM:  $2,4 \times 10^{-4}$  M; PVA: 10% y la intensidad utilizada es 5 mW/cm<sup>2</sup>.

En materiales de mayor antigüedad se obtienen mayor número de redes y rendimientos como se puede observar en la figura 6.

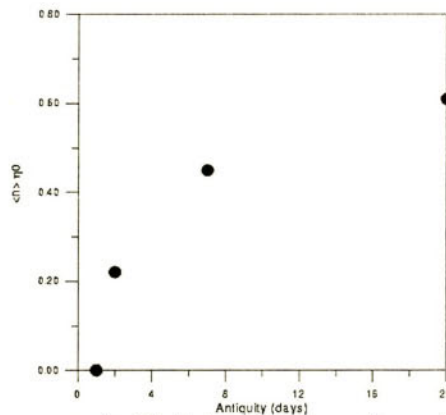


Figura 6. Variación del producto  $\eta_0 \langle n \rangle$  obtenido del ajuste de las curvas de transmitancia frente a la antigüedad

#### 4. Modelos teóricos

El estudio de la formación de imagen resulta muy complicado en este tipo de materiales, siendo difícil en la mayoría de los casos realizar modelos generales. Básicamente, en las zonas iluminadas mediante reacciones de fotopolimerización se forma polímero, la diferencia de índice de refracción entre este polímero y los monómeros sin reaccionar dan lugar a una modulación de índice que como resultado hace que la luz se difracte. Mediante la teoría de ondas acopladas [28] se puede obtener una expresión analítica que relacione el rendimiento en difracción



con la variación de índice. En esta teoría se supone que la variación de índice dentro material es cosenoidal de la forma:

$$n(x, t) = n_0 + n_1(t) \cos\left(\frac{2\pi x}{\psi}\right) \quad (4)$$

siendo  $n_1(t)$  la modulación de índice y  $n_0$  el índice de refracción inicial. Kogelnik supone que una vez que la red está formada el rendimiento en difracción tiene la forma:

$$\eta(t) = \frac{I_D}{I_0} = \left[ \sin^2\left(\frac{\pi n_1 d}{\lambda \cos\theta}\right) + \sinh^2\left(\frac{a_1 d}{2 \cos\theta}\right) \right] \exp\left(-\frac{2a_0 d}{\cos\theta}\right) \quad (5)$$

$a_0$  es el coeficiente de absorción del material inicial,  $a_1$  es la modulación por absorción como resultado de diferentes valores del coeficiente de absorción entre la zona expuesta y no-iluminada. Por lo general en este tipo de materiales el término de absorción es despreciable frente a la componente de modulación de índice (hologramas de fase). Por tanto la expresión resultante viene dada por:

$$\eta(t) = \frac{I_D}{I_0} = \Gamma \sin^2\left(\frac{\pi n_1(t) d}{\lambda' \cos\theta'}\right) \quad (6)$$

donde  $\lambda'$  es la longitud de onda de reconstrucción del holograma,  $\theta'$  es el ángulo de Bragg para la longitud de reconstrucción y  $\Gamma$  es el factor relacionado con las pérdidas de rendimiento por absorción y dispersión.

Con lo que es necesario encontrar una expresión de la modulación de índice para poder explicar y predecir los valores del rendimiento en difracción, la cual está relacionada con los procesos físico-químicos que se producen dentro del material, los cuales son particulares al tipo de material en cuestión.

#### 4.1. Composiciones líquidas

En este caso al no tener un medio muy viscoso la difusión de las especies reaccionantes y los compuestos que se forman debe ser tenida en cuenta. Por tanto se hace complicado obtener una expresión analítica de la modulación de índice ya que no es posible desacoplar las ecuaciones diferenciales que se obtienen de los mecanismos que se propongan.

#### 4.2. Composiciones sólidas

En películas sólidas los coeficientes de difusión son inferiores por lo que en sistemas donde las reacciones de polimerización sean rápidas y el tiempo de medida sea corto la parte de difusión se puede despreciar. Además se mide el rendimiento en difracción con otra longitud

de onda en la que el material no absorba. En el caso de sistemas con un sólo monómero es posible llegar a obtener expresiones analíticas de la modulación de índice, si el mecanismo fuera el descrito por la figura 2, donde el proceso de terminación predominante es producido entre los radicales que inician la reacción y el polímero radical las ecuaciones de blanqueo y de desaparición de monómeros serían:

$$\frac{d[DYE](t)}{dt} = -\frac{\phi I_a(t)}{d} \quad (7a)$$

$$-\frac{d[M]}{dt} = \frac{\phi I_a(t)}{d} + \xi [M] \quad (7b)$$

$$I_a(t) = I_0 (1 - e^{-\epsilon [DYE](t)d}) \quad (7c)$$

La ecuación 7c es la ley de Lambert-Beer que permite relacionar la intensidad absorbida  $I_a$  con la concentración de colorante.  $\epsilon$  ( $\text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$ ) es el coeficiente de extinción del colorante,  $d$  (cm) el espesor de la capa,  $[DYE](t)$  ( $\text{mol cm}^{-3}$ ) la concentración de colorante y el coeficiente  $\xi = k_t k_i / k_p$  es el coeficiente que relaciona las constantes de propagación ( $k_p$ ), iniciación ( $k_i$ ) y terminación ( $k_t$ ).

De forma muy sencilla se puede obtener la expresión correspondiente a la variación de la transmitancia con el tiempo al relacionar la ecuación (7a) y (7c) y resolviendo la correspondiente ecuación diferencial se obtiene la expresión:

$$I_a(t) = \frac{I_0 \Lambda e^{-\epsilon \phi I_0 t}}{1 + \Lambda e^{-\epsilon \phi I_0 t}} \quad (8a)$$

$$\Lambda = e^{\epsilon d [DYE]_0} - 1 \quad (8b)$$

La expresión de la transmitancia para sistemas que no tienen redes de ruido está dada por la ecuación 9, donde  $T_r$  es el factor experimental relacionado con las pérdidas por reflexión de Fresnel de un haz polarizado perpendicularmente y  $T_s$  es el factor de dispersión de luz.

$$T(t) = T_r T_s \frac{e^{-\epsilon \phi I_0 t}}{e^{-\epsilon \phi I_0 t} + \{e^{\epsilon d [DYE]_0} - 1\}} \quad (9)$$

El ajuste no-lineal de curvas que no posean redes de ruido mediante esta expresión proporciona los valores de los coeficientes de extinción ( $\epsilon$ ) y los rendimientos cuánticos ( $\phi$ ) de generación de radicales de estos colorantes. En la figura 7 aparecen los ajustes correspondientes a distintas concentraciones de azul de metileno. Se observa que existe una relación lineal entre el rendimiento cuántico y la concentración de fotoiniciador (figura 8).

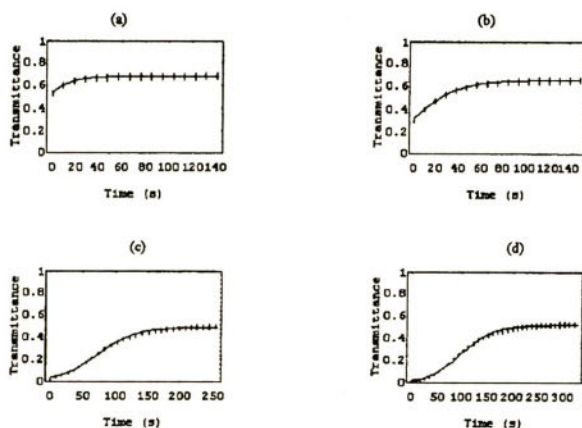


Figura 7. Curvas experimentales y teóricas de materiales cuya composición es: AA: 0,335 M, PVA: 10%, TEA: 0,2 M y la concentración de colorante: (a)  $0,5 \times 10^{-4}$  M; (b)  $2,1 \times 10^{-4}$  M; (c)  $6,2 \times 10^{-4}$  M; (d)  $8,2 \times 10^{-4}$  M. La intensidad inicial es  $4,5 \text{ mW/cm}^2$ .

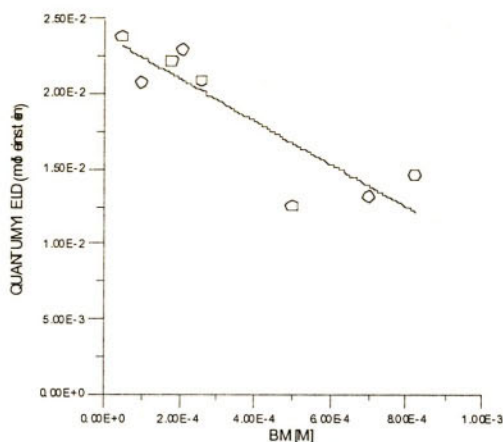


Figura 8. Variación del rendimiento cuántico con la concentración de fotoiniciador. La composición del material es: AA: 0,335 M, PVA: 10%, TEA: 0,2 M y la intensidad es  $4,5 \text{ mW/cm}^2$ .

Para poder resolver la ecuación diferencial (7b) hay que substituir la expresión de la intensidad absorbida (8a). Tras diversas transformaciones se obtiene que la variación de monómero está dada por la ecuación 10:

$$[M] = \frac{\alpha_2 B}{\xi e^{-\alpha_1 t} \sqrt{B e^{-\alpha_1 t}}} \left\{ \frac{C_1 J_1 \left( 2 \sqrt{B e^{-\alpha_1 t}} \right) + C_2 Y_1 \left( 2 \sqrt{B e^{-\alpha_1 t}} \right)}{C_1 J_0 \left( 2 \sqrt{B e^{-\alpha_1 t}} \right) + C_2 Y_0 \left( 2 \sqrt{B e^{-\alpha_1 t}} \right)} \right\} \quad (10a)$$



$$\alpha_1 = I_0 \Lambda \quad (10b)$$

$$\alpha_2 = \epsilon \phi I_0 \quad (10c)$$

$$B = \frac{\phi \alpha_1 \xi}{(1 + \Lambda) x_2^2} \quad (10d)$$

donde  $J_n$  e  $Y_n$  son funciones de Bessel de primer y segundo orden respectivamente mientras que  $C_1$  y  $C_2$  son las constantes de integración determinadas por las condiciones iniciales. Para poder relacionar la modulación de índice con la concentración de monómero suponemos que la variación temporal de la modulación índice es proporcional a la variación de monómero:

$$\frac{dn(t)}{dt} = -\beta \frac{d[M]}{dt} \quad (11)$$

Al resolver esta ecuación se obtiene que la modulación de índice es proporcional ( $\delta$ ) al grado de conversión de monómero:

$$n_1(t) = \delta X(t) \quad (12)$$

La modulación de índice variable con el tiempo viene dada por la ecuación 13. Con tal de estar completamente seguros que las respuestas obtenidas obedecen la teoría de Kogelnik, se registraron las variaciones angulares, observándose que los datos obtenidos son simétricos respecto al ángulo 0 (Bragg).

$$n_1(t) = \delta \frac{[M]_0 - \frac{\alpha_2 B}{\xi e^{\alpha_1 t} \sqrt{B e^{-\alpha_1 t}}} \left\{ \frac{C_1 J_1 \left( 2 \sqrt{B e^{-\alpha_1 t}} \right) + C_2 Y_1 \left( 2 \sqrt{B e^{-\alpha_1 t}} \right)}{C_1 J_0 \left( 2 \sqrt{B e^{-\alpha_1 t}} \right) + C_2 Y_0 \left( 2 \sqrt{B e^{-\alpha_1 t}} \right)} \right\}}{[M]_0} \quad (13)$$

$$\eta(t=t_{\max}) = \frac{\Gamma \sin^2 \left( \sqrt{\left( \frac{\pi n_0 \theta \sin(2\theta_B) d}{\lambda \cos(\theta_B)} \right)^2 + \left( \frac{\pi n_1(t=t_{\max}) d}{\lambda \cos(\theta_B)} \right)^2} \right)}{1 + \left( \frac{n_0 \theta \sin(2\theta_B)}{n_1(t=t_{\max})} \right)^2} \quad (14)$$

Donde  $n_0$  es el índice de refracción del material,  $n_1(t=t_{\max})$  es la modulación de índice final,  $\theta_B$  es el ángulo de Bragg y  $\theta$  el ángulo de lectura, el ajuste no-lineal de las variaciones angulares permite obtener los valores de  $n_0$ , espesor ( $d$ ). Se ha supuesto que la constante de proporcionalidad  $d$  está relacionada con el valor máximo de modulación de índice ( $n_1(t=t_{\max})$ ) por lo que la modulación de índice variable con el tiempo queda de la forma:

$$n_1(t) = \omega n_1(t = t_{max}) X(t) \quad (15)$$

De esta forma se puede utilizar la holografía para obtener los valores de las constantes de polimerización para una cinética dada mediante el ajuste no-lineal de las curvas de respuesta angular y variación temporal del rendimiento en difracción. En la figura 9 se representa un ejemplo del ajuste de las respuestas obtenidas, tanto angulares como temporales. Los resultados de los ajustes de diversos materiales con diferentes espesores están resumidos en la siguiente tabla.

Tabla 5. Valores de los parámetros obtenidos mediante ajuste no-lineal de las variaciones temporales y respuestas angulares del rendimiento en difracción

	$\xi$ (cm <sup>2</sup> /mol s) <sup>a</sup>	$w^*$	$\Gamma^*$	$n_1(t=t_{max})^b$	$d(\mu\text{m})^b$	$\Gamma^*$
1	13,58	1,48	0,71	0,0082	21,9	0,74
2	13,83	1,24	0,72	0,0092	23,9	0,71
3	18,52	1,16	0,70	0,0098	25,1	0,72
4	16,69	1,18	0,68	0,0092	28,4	0,71
5	14,46	1,35	0,66	0,0111	35,9	0,69
6	17,37	1,36	0,65	0,0106	37,0	0,71

<sup>a</sup> Valores obtenidos del ajuste de la variación temporal del rendimiento en difracción.

<sup>b</sup> Valores resultantes de los ajustes de las respuestas angulares del rendimiento en difracción.

En este sistema se ha propuesto un mecanismo de terminación unimolecular a diferencia del generalmente propuesto por muchos autores de terminación bimolecular. Debido a que el sistema tiene una alta viscosidad la difusión juega un papel muy importante por lo que la terminación unimolecular se hace predominante. Cuando se plantea un mecanismo bimolecular, se pueden obtener las correspondientes expresiones analíticas de la modulación de índice, pero en este caso los ajustes son sensiblemente peores a los expuestos en esta revisión, por lo que concluimos que el mecanismo de terminación unimolecular es el predominante en este sistema.

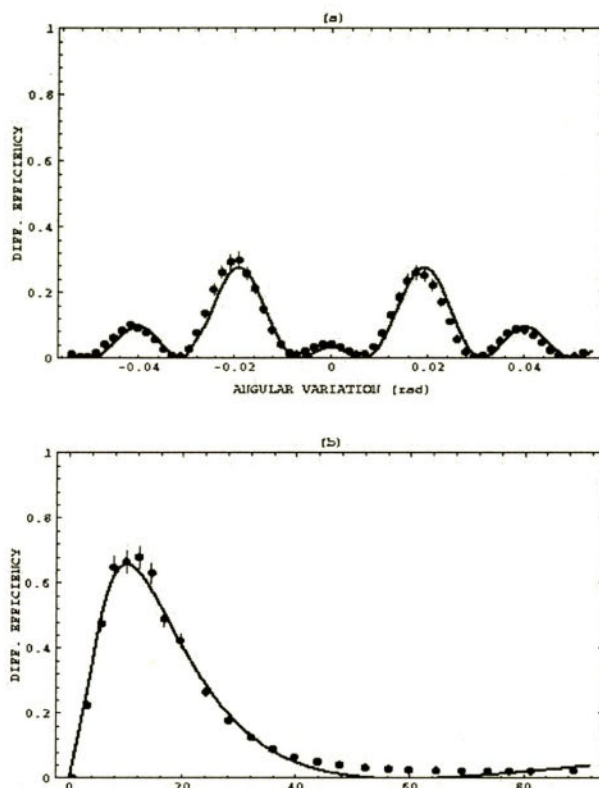


Figura 9. (a) Curvas de las respuestas angulares teóricas y correspondientes experimentales. (b) Variación temporal del rendimiento en difracción cuando el espesor 36 micras. Los símbolos son los valores experimentales, mientras que las curvas continuas los valores ajustados

En el caso de reacciones de copolimerización no es posible resolver analíticamente los posibles mecanismos existentes, además en muchos casos la teoría de Kogelnik no se cumple como con anterioridad se mencionó. Para poder explicar muchos de los fenómenos observados en este tipo de materiales se ha utilizado como expresión de la modulación de índice la ecuación 16.

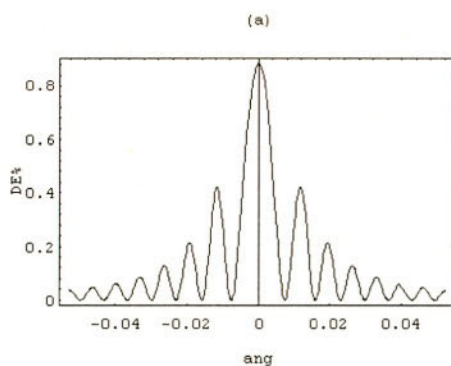
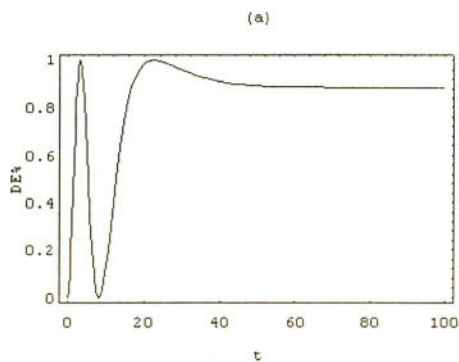
$$n_1(t) = \Delta n_0 (1 - e^{-\beta t}) \quad (16)$$

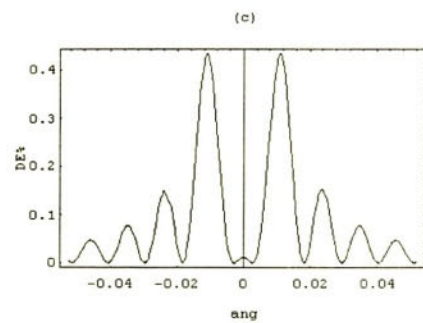
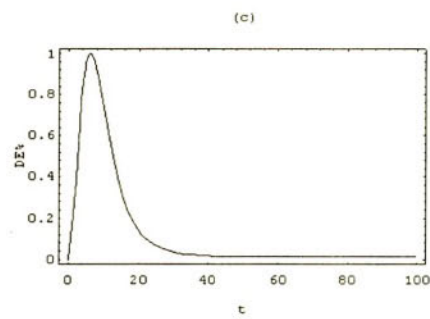
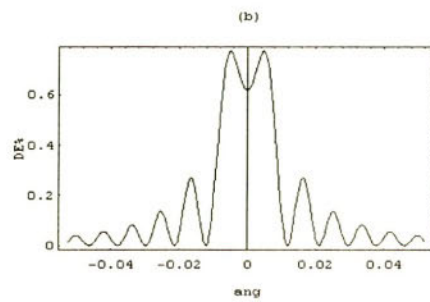
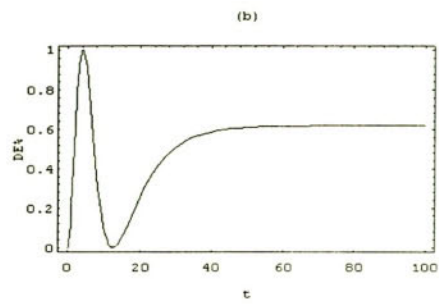
En esta ecuación  $\Delta n_0$  es la modulación de índice máxima que alcanza el material y  $\beta$  es un factor de la velocidad de crecimiento que está relacionado con las constantes cinéticas, intensidad e intensidad incidente. Con este simple modelo es posible explicar los efectos de la modulación del camino óptico ( $\Delta n_0 d$ ). En las siguientes figuras se representa la variación del rendi-



miento en difracción con el tiempo y las correspondientes variaciones angulares cuando se varía el espesor, siendo los demás parámetros resultado del ajuste experimental.

Los espesores utilizados son: (a) = 100  $\mu\text{m}$ ; (b) = 80  $\mu\text{m}$ ; (c) = 60  $\mu\text{m}$ ; (d) = 40  $\mu\text{m}$ ; (e) = 20  $\mu\text{m}$ . Se puede observar que a mayor espesor los fenómenos de sobremodulación son más significativos, pudiéndose obtener en algunos casos valores de rendimiento en difracción en el ángulo de Bragg muy bajo.





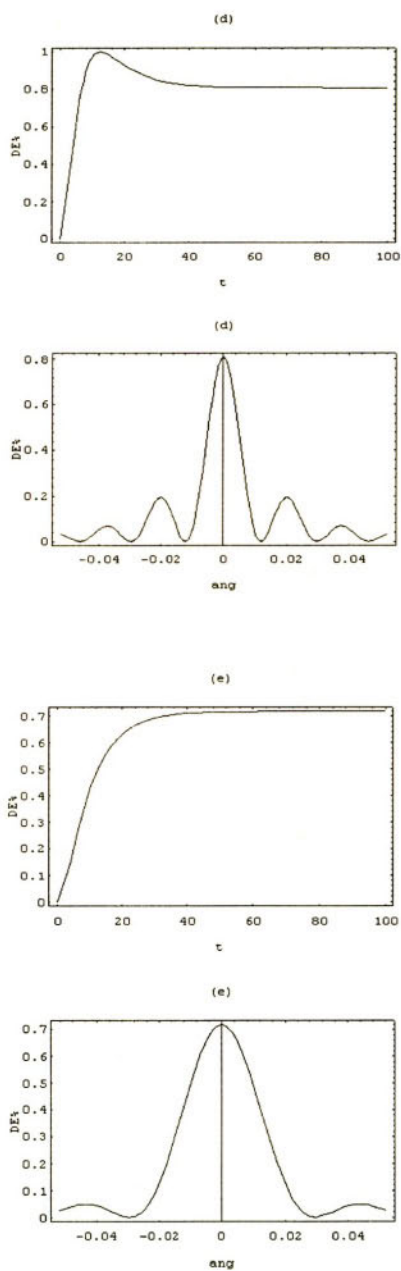


Figura 10. Respuestas angulares y variaciones del rendimiento en difracción para distintos espesores



## 5. Conclusiones

Se han revisado el estado actual de los materiales fotopoliméricos aplicados al registro holográfico. Nuestro grupo ha optimizado y elaborado materiales de capa sólida y líquida Utilizándose medidas de transmitancia, espesor y respuestas angulares para controlar la calidad de las capas. Los rendimientos en difracción son altos con sensibilidades energéticas superiores a la de materiales convencionales, con la ventaja de no necesitar posteriores tratamientos con lo que se hacen aptos para aplicaciones de interferometría holográfica o elementos ópticos holográficos. Además se han desarrollado modelos teóricos que explican los fenómenos de polimerización y que podrían hacer de la holografía una técnica para el análisis de cinéticas de fotopolimerización.

## 6. Agradecimientos

Queremos agradecer por la notable colaboración de los doctores R. Sastre y F. Amat-Guerri. Este trabajo ha sido financiado por los proyectos: Mat89-0403, MAT93-0369, MAT96-1767-C, PTR94-0115 y GV-C-CN-06-064-96).

## 7. Referencias

- [1] K. Buse, A. Adibi, D. Psaltis, *Nature* 393 (1998) 665.
- [2] H. I. Bjelkhagen, *Silver halide recording materials*, Springer-Verlag Berlín, 1993.
- [3] L. Solymar, D. J. Cooke *Volume Holography and volume gratings*, Academic Press, London 1981.
- [4] DW. E. Moerber, A. Grunnet-Jepsen, C. L. Thomson, *Ann. Rev. Mater. Sci.* 27 (1997) 585
- [5] R. A. Lessard, R. Chagkakoti, G. Manivannan, *Process. Photoreact. Polym.* 307 (1995).
- [6] J. A. Jenny, *J. Opt. Soc. Am.* 60, (1970), 1155.
- [7] S. Blaya, L. Carretero, R. Mallavia, A. Fimia, R. F. Madrigal, *Appl. Opt.* 38, (1999), 955.
- [8] D. H. Close, A. D. Jacobson, J. D. Margerum, R. G. Brault, F. J. McClung, *Appl. Phys. Lett.* 14 (1969) 159.
- [9] E. S. Gyulnazarov, V. V. Obuskhovskii, T. N. Smirnova, *Opt. Spectrosc.* 69 (1990) 109.
- [10] S. Sugawara, K. Murase, T. Kitayama, *Appl. Opt.* 14 (1975) 378.
- [11] D. J. Loughnot, C. Turck, *Pure Appl. Opt.* 1 (1992) 269.
- [12] B. L. Booth, *Appl. Opt.* 11, (1972) 2096.
- [13] A. Fimia, N. López, F. Mateos, R. Sastre, J. Pineda, F. Amat-Guerri *Proc. SPIE Vol 1732* (1992) 105.
- [14] A. Fimia, N. López, F. Mateos, R. Sastre, J. Pineda, F. Amat-Guerri, *Appl. Opt.* 32 (1993) 3706.

- [15] R. Mallavia, A. Fimia, S. Blaya, L. Carretero, R. F. Madrigal, F. Amat-Guerri, R. Sastre, J. Mod. Opt. 46 (1999) 559.
- [16] W. J. Gambogi, Jr. K. W. Steijn, S. R. Mackara, T. Duzick, B. Hamzavy, J. Kelly, Proc. SPIE vol 2152 (1994) 282.
- [17] S. H. Stevenson, M. L. Armstrong, P. J. O'Connor, D. F. Tipton, Proc. SPIE 2333 (1995) 60.
- [18] R. T. Ingwall, M. Troll, Opt. Eng. 28 (1989) 586.
- [19] W. J. Tomlinson, E. A. Chandross, H. P. Weber, G. D. Aumiller, Appl. Opt. 15 (1976) 534.
- [20] A. Bloom, R. Bartolini, H. A. Weakliem Opt. Eng 17 (1978) 446.
- [21] S. Calixto, Appl. Opt. 26 (1987) 3904.
- [22] S. Blaya, L. Carretero, R. Mallavia, A. Fimia, R. F. Madrigal, M. Libarrena, D. Levy, Appl. Opt. 37, (1998) 7604.
- [23] S. Martin, P. Leclere, Y. Renotte, V. Toal, Y. F. Lion, Opt. Eng 33 (1994) 3942.
- [24] V. Weiss, E. Millul,, A. A. Friesem, Proc. SPIE, 2688 (1996) 11.
- [25] S. Blaya, L. Carretero, A. Fimia, R. Mallavi, R. F. Madrigal, R. Sastre, F. Amat-Guerri, J. Mod. Opt. 45 (1998) 2573.
- [26] S, Blaya, R. Mallavia, L:Carretero, A. Fimia, R. F. Madrigal, Appl. Phys. Lett. 73 (1998) 1628.
- [27] L. Carretero, S. Blaya, R. Mallavia, R. F. Madrigal, A. Fimia, J. Mod. Opt. 45 (1998) 2345.
- [28] H. Kogelnik, Bell. Syst. Tech. J. 48 (1969) 2909.

# MATERIALES ORGÁNICOS ELECTROLUMINISCENTES

**José Luis Segura**

*Departamento de Química Orgánica,  
Facultad de Química, Universidad Complutense, E-28040 Madrid*

## Abstract

La electroluminiscencia ha sido objeto de interés durante varias décadas como consecuencia de sus numerosas aplicaciones en campos como el de las telecomunicaciones o el de los indicadores luminosos. Durante la última década, se ha desarrollado una enorme actividad en el área de la electroluminiscencia de los materiales orgánicos tanto en el ámbito académico como en el de la industria, estimulados por la posibilidad de fabricar dispositivos luminiscentes de tipo plástico. Este artículo presenta una revisión de los materiales orgánicos, tanto moleculares como poliméricos, utilizados en la fabricación de diodos emisores de luz así como de los principales logros alcanzados hasta el momento.

*Palabras clave:* Electroluminiscencia, polímeros conjugados, LEDs.

## 1. Introducción

Aunque durante los años setenta y ochenta el desarrollo de nuevos materiales luminiscentes fue escaso, en la década de los noventa este campo ha experimentado un importante empuje tanto en el ámbito académico como en el de la industria.

La necesidad de fabricar dispositivos luminiscentes cada vez más pequeños y flexibles para ser utilizados en una gran variedad de artículos de consumo tales como teléfonos móviles u ordenadores portátiles ha conducido al desarrollo de distintas tecnologías.

Estas nuevas tecnologías pueden clasificarse de acuerdo con la fuente de excitación necesaria para que se produzca la luminiscencia. Así, los materiales luminiscentes en los denominados dispositivos de plasma ("*plasma display panels*", PDPs) y en los dispositivos de emisión de campo ("*field emission displays*", FEDs) utilizan, respectivamente, la zona del espectro ultravioleta (UV) de alta energía y electrones de bajo voltaje. Materiales fosforescentes en diodos emisores de luz



("light emitting diodes", LEDs), y también en lámparas fluorescentes para determinadas aplicaciones se excitan mediante luz azul o de UV próximo.

De todas estas técnicas, posiblemente la más revolucionaria es la que consiste en la excitación directa de semiconductores mediante una corriente eléctrica en LEDs fabricados tanto con materiales orgánicos como inorgánicos que presentan un comportamiento electroluminiscente.

El aumento de la vida media de los dispositivos, la disminución del tamaño de los mismos así como el abaratamiento en los costes de fabricación son algunos de los factores que se han optimizado permitiendo que algunos materiales electroluminiscentes hayan pasado de ser una mera curiosidad científica a convertirse en el origen de nuevas tecnologías.

En el presente artículo, tras una breve introducción al fundamento físico de la electroluminiscencia, se estudiarán los distintos materiales orgánicos utilizados en la fabricación de LEDs así como sus distintas aplicaciones y perspectivas para el futuro.

## 2. Luminiscencia. Generalidades

Se pueden clasificar los distintos tipos de luminiscencia atendiendo a la fuente de excitación que posibilita la posterior emisión de radiación luminosa (Tabla).

Aunque la sono-, solvato-, quimi-, bio- y triboluminiscencia no se utilizan actualmente en la fabricación de dispositivos luminiscentes, se han desarrollado una gran variedad de materiales para las otras formas de luminiscencia.[1]

Tabla. *Tipos de luminiscencia*

Tipo de luminiscencia	Fuente de excitación
Catodoluminiscencia	Electrones
Fotoluminiscencia	Fotones (UV)
Luminiscencia de rayos X	Rayos X
Electroluminiscencia	Campo eléctrico
Sonoluminiscencia	Ultrasonidos
Solvatoluminiscencia	Fotones
Quimiluminiscencia	Energía de reacciones químicas
Bioluminiscencia	Energía de reacciones bioquímicas
Triboluminiscencia	Energía mecánica

Una segunda clasificación de los materiales luminiscentes puede llevarse a cabo atendiendo a su naturaleza orgánica o inorgánica.

En la actualidad, las mayores eficiencias de conversión (fotones emitidos por electrón inyectado) en LEDs de semiconductores inorgánicos convencionales (16 %) se han observado para los LEDs comerciales que emiten en la zona del rojo (650 a 660 nm) alcanzando valores de hasta el 75 % en lasers. Los LEDs basados en semiconductores convencionales con un mayor valor de flujo luminoso están basados en semiconductores de los grupos III-V del sistema periódico del tipo Al-GaAs, InGaAlP y InGaN. [2] Hasta 1994, las longitudes de onda de emisión de los LEDs comercialmente disponibles se encontraban entre los 450 y los 700 nm. La eficiencia externa de luminiscencia de estos LEDs se encuentra en el rango de 0.4 a 20 lm/W, dependiendo de la longitud de onda y del semiconductor utilizado, siendo estos valores apropiados para la utilización de los dispositivos en lámparas indicadoras y pantallas numéricas.

Muy recientemente, la investigación sobre los nitruros semiconductores ha conducido a importantes avances que culminaron en 1994 con la introducción comercial de LEDs fabricados con nitruros de galio que operan en el rango verde-ultravioleta, con eficiencias superiores a las de las lámparas incandescentes y comparables a las de los LEDs rojos y amarillos. [3]

Este importante avance tecnológico ha abierto dos importantes áreas de aplicación: (i) La capacidad de producir los tres colores primarios de la luz mediante LEDs abre el camino para su aplicación en señales de tráfico luminosas o en la fabricación de pantallas en color. (ii) La posibilidad de acceder a diodos-láser de menores longitudes de onda permite proyectar radiación coherente y focalizar el haz láser en puntos aún más pequeños. Este hecho es de vital importancia de cara al almacenamiento y lectura de información óptica de alta densidad. Por otro lado, la posibilidad de fabricar lasers que emitan en la zona verde-ultravioleta permitirá importantes avances en nuevas tecnologías como son la fabricación de impresoras a color con calidad fotográfica, impresión láser de alta resolución o proyectores de televisión a color que utilicen fuentes de tipo diodo láser.

Con este prometedor panorama en perspectiva, no es de extrañar que la fabricación de los primeros dispositivos electroluminiscentes, basados tanto en materiales orgánicos de bajo peso molecular como en materiales poliméricos, que se dieron a conocer a finales de la década de los noventa, despertara un enorme interés no sólo a nivel académico sino muy especialmente en el ámbito de la industria. Así, aunque durante más de tres décadas los materiales inorgánicos han dominado el campo de la electroluminiscencia, los esfuerzos realizados durante los últimos diez años tanto por químicos sintéticos, físicos e ingenieros de materiales han permitido que los materiales orgánicos electroluminiscentes se hayan convertido en una importante alternativa frente a los semiconductores inorgánicos convencionales para la fabricación de LEDs eficaces con importantes aplicaciones tecnológicas.

### 3. La electroluminiscencia en los materiales orgánicos

De una manera muy general se define la electroluminiscencia como la emisión de luz producida por determinados materiales cuando se someten a la acción de un campo eléctrico.



Mediante la introducción de cargas de distinto signo en el material electroluminiscente se genera un estado excitado desde el que se produce una desactivación radiativa con emisión de luz.

El estado excitado responsable de la emisión es el mismo que el observado en los fenómenos de fluorescencia si bien en este último caso la excitación se produce mediante irradiación del material con radiación de longitud de onda apropiada.

La estructura básica de un dispositivo electroluminiscente consiste en una o mas películas de material electroluminiscente depositadas entre dos electrodos, siendo al menos uno de ellos transparente. La configuración más sencilla para este tipo de dispositivos es la estructura de tipo sandwich electrodo/emisor/electrodo (Figura 1)

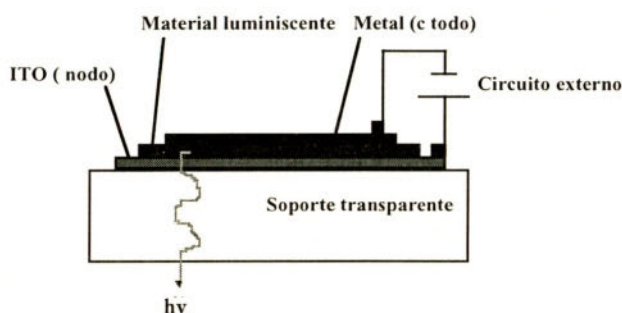


Figura 1. Estructura de un LED orgánico con una única capa de material emisor

Un material de alta función de trabajo  $\phi_w$ , habitualmente óxido de indio y estaño ("indium tin oxide", ITO,  $\phi_w \sim 4.6$  eV) u oro ( $\phi_w = 5.1$  eV), depositado sobre un soporte cristalino, actúa como ánodo y está diseñado para ser transparente de tal forma que la emisión procedente de la película orgánica pueda escapar del dispositivo. El material luminiscente se deposita en forma de una fina película sobre la superficie del electrodo utilizando distintas técnicas. Para los materiales poliméricos solubles en disolventes orgánicos la técnica más habitual consiste en la deposición y posterior evaporación de una disolución del material en un disolvente orgánico sobre el electrodo metálico ("spin coating") lo que permite la fabricación de películas flexibles y en grandes superficies de una manera rápida y económica. En el caso de los materiales moleculares o no solubles en disolventes orgánicos es necesario recurrir a técnicas más complejas como la evaporación a vacío ("chemical vapor deposition", CVD). Por último, utilizando nuevamente la evaporación a vacío se deposita sobre el material luminiscente una capa de un metal de baja función de trabajo como Al ( $\phi_w = 4.3$  eV), In ( $\phi_w = 4.1$  eV), Mg ( $\phi_w = 3.7$  eV) o Ca ( $\phi_w = 2.9$  eV).

Cuando se aplica una diferencia de potencial a los electrodos, se inyectan electrones desde el electrodo de baja función de trabajo (cátodo) al material luminiscente mientras que desde el electrodo de alta función de trabajo (ánodo) se inyectan huecos (o lo que es lo mismo, se ceden electrones desde el material luminiscente al ánodo generándose así los huecos) en el material orgánico. Por acción del campo eléctrico los electrones y los huecos se desplazan en sentidos opues-



tos a través del material luminiscente hasta que se encuentran. Los electrones con mayor contenido energético interactúan con los huecos cediendo el exceso de energía en forma de fotones de luz que escapan del dispositivo a través del electrodo transparente (Figura 2)

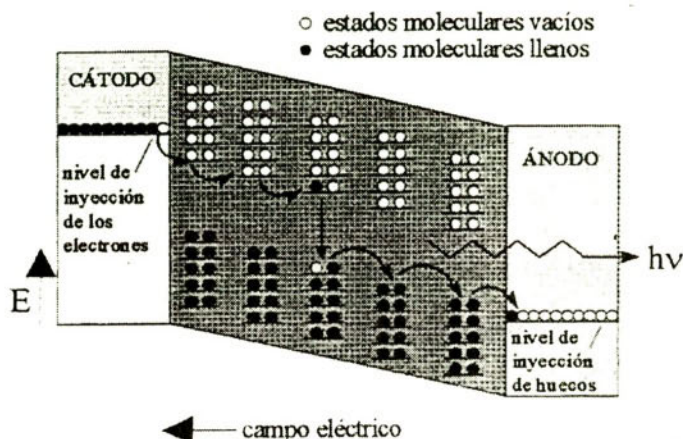


Figura 2. Representación esquemática del proceso de inyección de cargas, recombinación y emisión de radiación en un LED orgánico

De lo anteriormente expuesto puede concluirse que los requerimientos básicos para que un material orgánico pueda utilizarse de manera eficaz en la fabricación de LEDs son: (i) que tenga un alto rendimiento de luminiscencia (es decir que la emisión de radiación sea el principal mecanismo de desactivación del estado excitado) y (ii) que sea capaz de transferir electrones a un electrodo de manera eficaz.

En la mayor parte de los materiales orgánicos fotoluminiscentes la inyección de huecos y el transporte de carga se producen más fácilmente que la inyección de electrones como consecuencia de la baja afinidad electrónica de este tipo de materiales. Es por esto que habitualmente en los dispositivos con una sola película de material orgánico la inyección de cargas suele estar poco equilibrada. Así, en ocasiones, la mayor parte de las cargas positivas (huecos) migran a través de la película orgánica hasta el cátodo sin verse involucrados en ningún proceso de recombinación radiativa.

Por otro lado, cuando finalmente una carga positiva se recombina con una carga negativa para formar el correspondiente excitón, tan sólo un 25% de las especies formadas tienen un carácter singlete frente a un 75% que tienen un carácter triplete como consecuencia de la distribución estadística de espines. Dado que los excitones triplete experimentan fundamentalmente desactivaciones no radiativas e incluso reacciones fotoquímicas que pueden ser nocivas para la estabilidad de los dispositivos, la eficiencia de electroluminiscencia que exhiban los materiales orgánicos podrá alcanzar, como máximo, el 25% de la eficiencia de fotoluminiscencia observada para los mismos (Figura 3).

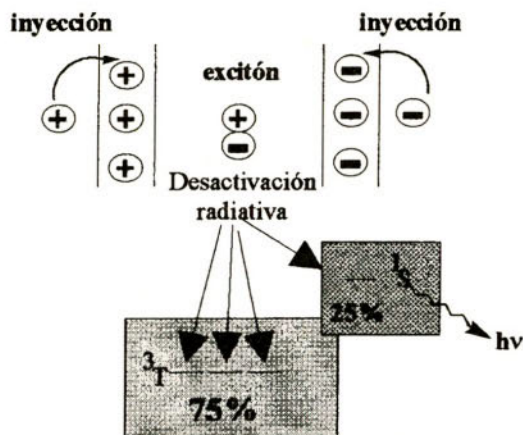


Figura 3. Distintas posibilidades de recombinación de las cargas

Así, la eficiencia interna de electroluminiscencia o rendimiento cuántico interno  $\eta_{\text{int}}$ , definido como la relación entre los fotones producidos en el dispositivo y los electrones que circulan por el circuito externo viene dado por la expresión:

$$\eta_{\text{int}} = \gamma r_{\text{is}} q$$

donde  $\gamma$  es la relación entre el número de excitones formados en el dispositivo y el número de electrones circulando por el circuito externo,  $r_{\text{is}}$  es la fracción de los excitones formados que tienen naturaleza singlete y  $q$  es la eficiencia de desactivación radiativa de estos singletes excitón (eficiencia de fotoluminiscencia).

La mejora de las prestaciones de los LEDs orgánicos se ha abordado siguiendo dos estrategias bien distintas aunque complementarias: (i) de un lado se encuentran los esfuerzos realizados por los físicos y los ingenieros de materiales encaminados hacia la preparación de dispositivos más complejos utilizando distintas capas emisoras y transportadoras de carga, el empleo de electrodos transparentes y flexibles o el uso de distintas técnicas que abaraten los costes de fabricación de los dispositivos. (ii) La segunda estrategia, que complementa la anterior, implica el trabajo de los químicos orgánicos sintéticos que han llevado a cabo la síntesis de una enorme variedad de materiales tanto poliméricos como de bajo peso molecular exhibiendo distintos colores de emisión, afinidades electrónicas, potenciales de ionización y eficiencias de luminiscencia.

De la confluencia entre las dos estrategias anteriormente expuestas ha surgido la posibilidad de investigar el comportamiento de diferentes materiales en dispositivos electroluminiscentes con distintas estructuras lo que ha conducido, en el corto espacio de una década, a un rápido proceso de optimización de las prestaciones de los LEDs orgánicos (OLEDs).

Aunque un estudio exhaustivo de las anteriores estrategias queda fuera del propósito del presente artículo (para una revisión en profundidad sobre el tema se recomienda la lectura de ex-



celentes artículos monográficos tanto sobre las principales modificaciones llevadas a cabo en la estructura de los OLEDs [4] como sobre los distintos tipos de materiales orgánicos utilizados en la fabricación de los mismos [5,6,7]), en las siguientes secciones se pretende dar una visión actual sobre los materiales orgánicos así como sobre la estructura de los dispositivos que han conducido a unas mejores prestaciones.

#### 4. Materiales orgánicos electroluminiscentes

La razón fundamental que despertó el interés por la utilización de materiales orgánicos en la fabricación de LEDs es la alta eficiencia en la fluorescencia de numerosas moléculas orgánicas. En particular, es bien conocida la intensa fluorescencia en la región del azul con eficiencias próximas a la unidad en moléculas como el antraceno, estilbenos o cumarinas.

No obstante, junto con las altas eficiencias en la fluorescencia, los materiales orgánicos presentan habitualmente una naturaleza aislante desde el punto de vista de la conductividad eléctrica lo que es un hándicap para su aplicación en dispositivos electroluminiscentes. Así, la posibilidad de obtener luminiscencia en LEDs fabricados con materiales orgánicos ha estado en numerosos casos limitada por la baja intensidad de corriente que es posible inyectar en estos materiales aislantes para un determinado campo eléctrico.

Para que los dispositivos luminiscentes puedan encontrar aplicaciones prácticas, es necesario que, como mínimo, presenten una emisión de  $100 \text{ cd/m}^2$ . Por tanto, la corriente mínima que habrá que inyectar en el LED será aquella que permita al menos este nivel de luminosidad. Esto significa, para un LED sencillo, como el representado en la figura 1, una corriente de aproximadamente  $1 \text{ mA/cm}^2$  que es muy alta para un aislante orgánico.

Por este motivo, aunque ya en 1965 se descubrió el primer dispositivo que emitía luz azul a partir de cristales de antraceno [8], durante casi 25 años la investigación sobre la posible aplicación de los materiales orgánicos en dispositivos electroluminiscentes se mantuvo en estado latente. Fue en 1987 cuando la actividad en el campo de la electroluminiscencia orgánica aumentó de manera espectacular. El motivo no fue otro que el trabajo de Tang y Van Slyke de la compañía Kodak en el que se demostraba que era posible obtener electroluminiscencia con una eficiencia razonable utilizando dispositivos con varias capas de moléculas orgánicas depositadas mediante sublimación. [9] El gran interés que despertó este descubrimiento se vio acrecentado en 1990 por la publicación, por parte del denominado "*grupo de Cambridge*", del comportamiento electroluminiscente de algunos polímeros conjugados semiconductores. [10]

Así, durante la última década se ha llevado a cabo la síntesis de una gran cantidad de materiales orgánicos electroluminiscentes con diferentes estructuras que pueden clasificarse según su naturaleza en cuatro grupos: (i) materiales electroluminiscentes de bajo peso molecular ; (ii) sistemas poliméricos conjugados ; (iii) polímeros con cromóforos aislados formando parte de la cadena principal y (iv) polímeros con cromóforos situados como cadenas laterales (Figura 4)



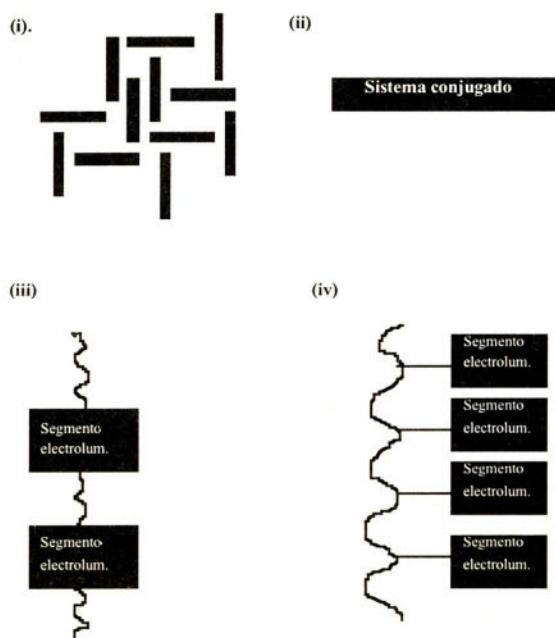


Figura 4. Tipos de materiales orgánicos electroluminiscentes

#### 4.1. Materiales de bajo peso molecular con aplicaciones en electroluminiscencia

Como se dijo anteriormente, Tang y colaboradores fabricaron el primer LED a partir del complejo metálico  $\text{Alq}_3$  (1) como material emisor, el cual presentaba una luminiscencia de  $100 \text{ cd/m}^2$  operando a un voltaje inferior a 10 V.[9] Para ello fue necesario introducir en el dispositivo una capa transportadora de huecos (CTH) además de la capa emisora (CEM) de  $\text{Alq}_3$  que también actúa como capa transportadora de electrones (CTE). Así, la utilización de compuestos orgánicos de bajo peso molecular para la fabricación de LEDs normalmente requiere el empleo de dispositivos en varias capas; cuando la capa emisora también actúa como CTE o CTH, se utilizan dispositivos con dos capas, mientras que cuando es necesario utilizar una CTH y una CTE además de la CEM, se fabrican dispositivos en tres capas.

Es por esto que en el campo de los materiales moleculares con aplicaciones en electroluminiscencia el desarrollo de materiales que puedan actuar como transportadores eficaces de huecos o de electrones ha sido tan importante como el desarrollo de materiales luminiscentes. En la figura 5 están recogidos algunos materiales representativos.

Para un estudio más profundo sobre el tema se recomienda la lectura de una reciente revisión de los materiales de bajo peso molecular con aplicaciones en electroluminiscencia que han llevado a cabo Chen y colaboradores de la compañía Kodak.[7]

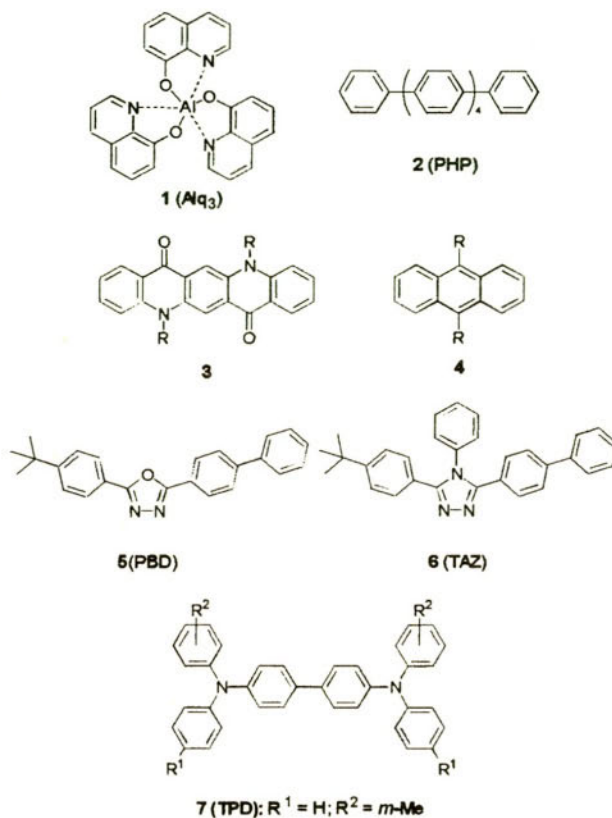


Figura 5. Estructuras de algunos materiales moleculares utilizados en dispositivos electroluminiscentes. Alq<sub>3</sub> (**1**) y PHP (**2**) se han utilizado frecuentemente en forma de películas emisoras. Derivados de quinacridona (**3**) y antraceno (**4**) se han utilizado frecuentemente como materiales dopantes en combinación con diferentes materiales transportadores de carga. Derivados de oxadiazol como el PBD (**5**) y de triazol como el TAZ (**6**) se utilizan como películas transportadoras de electrones en OLEDs. Por último, derivados de triarilaminas como el TPD se utilizan como películas transportadoras de huecos en OLEDs

#### 4.2 Polímeros conjugados electroluminiscentes

Los polímeros conjugados tienen un comportamiento semiconductor y que presentan electrones- $\pi$  deslocalizados a lo largo del sistema conjugado. Los orbitales  $\pi$  (enlazantes) y  $\pi^*$  (antienlazantes) forman bandas de valencia y bandas de conducción que permiten la movilidad de cargas. Las estructuras de algunos de los polímeros utilizados para la fabricación de OLEDs se encuentran recogidas en la figura 6.

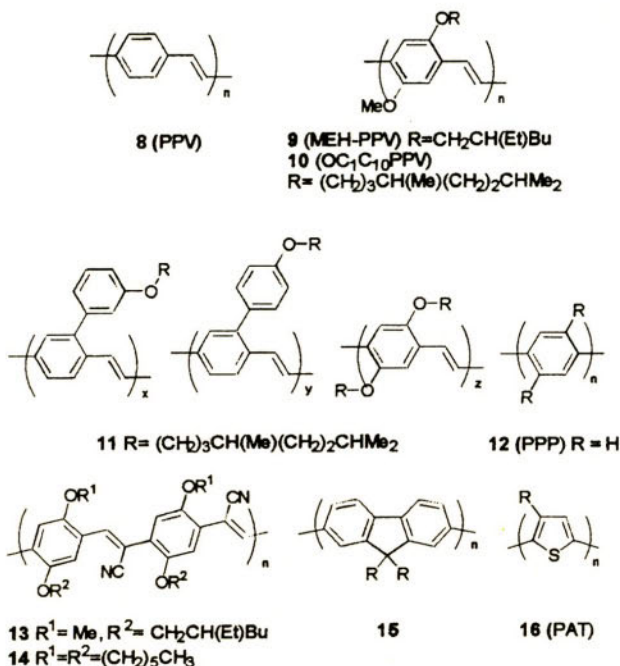


Figura 6. Polímeros conjugados utilizados en dispositivos electroluminiscentes. El polímero fluorescente prototipo es el poli(*p*-fenilenvinileno) **8** que emite en la zona verde del espectro visible. Se han conseguido mejoras en el procesamiento de los polímeros mediante la introducción de largas cadenas alquílicas en las unidades monoméricas aumentando substancialmente la solubilidad de los mismos en disolventes orgánicos. Ejemplos representativos (emitiendo en la zona rojo-naranja) son el MEH-PPV (**9**) y el " $\text{OC}_{10}$ "-PPV (**10**). La utilización de copolímeros como **11** ha sido frecuentemente utilizada con el fin de modular el color de la emisión. Algunos ciano-derivados del PPV como **13** y **14** que muestran mejoras en la afinidad electrónica se han utilizado como materiales transportadores de carga. [11] La sustitución de los anillos bencénicos por otros sistemas carbocíclicos como el dialquilfluoreno [12] (**15**) o heterocíclicos como el tiofeno [13] (**16**) también ha permitido la fabricación de LEDs con altas eficiencias

El primer dispositivo electroluminiscente fabricado con un polímero conjugado como película emisora utilizó poli(*p*-fenilenvinileno) (PPV, **8**) que se depositó en forma de película amorfa entre dos electrodos metálicos en una configuración como la representada en la figura 1. El PPV presenta una diferencia de energía ("gap") entre los estados  $\pi$  y  $\pi^*$  de 2.5 eV, y produce luminiscencia amarillo-verdosa con un espectro similar al que se observa mediante la fotoexcitación.

Se han utilizado distintas estrategias para modificar las propiedades de los polímeros conjugados mediante modificaciones en la estructura de los polímeros. Así, mediante la introducción de largas cadenas alquílicas (**9**, **10**) o grupos voluminosos como el colesterol se han sintetizado derivados del PPV altamente solubles. Dado que el propio PPV es un polímero altamente insoluble, en la fabricación de LEDs es necesario depositarlo en forma de un polímero precursor procesable y convertirlo después mediante calefacción a vacío. La posibilidad de sintetizar derivados del PPV solubles evita este paso y permite depositar los polímeros en forma de disoluciones que forman una película tras la evaporación del disolvente orgánico. Por otro lado, se ha modificado la



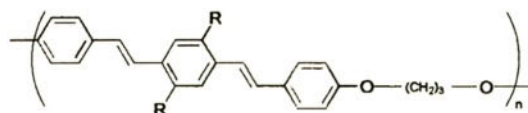
estructura del grupo arilo en el PPV utilizando distintas unidades carbo- y heterocíclicas lo que permite modular tanto la longitud de onda de emisión de los polímeros como la afinidad electrónica y el potencial de ionización de los mismos.

Una tercera estrategia supone la utilización de polímeros conjugados derivados del poli(*p*-fenileno) (PPP, **12**) que es un polímero análogo al PPV en el que se suprime la unidad de vinileno. En este tipo de polímeros es posible controlar su longitud de onda de emisión mediante un esquema de sustitución adecuado que permita modular el ángulo de torsión entre las unidades benzenicas y consiguientemente la conjugación entre las mismas. Por último, la combinación de todas las anteriores estrategias ha permitido llevar a cabo la síntesis de polímeros con eficiencias en la zona verde del espectro de hasta  $16 \text{ lmW}^{-1}$  para diodos utilizando copolímeros como **11** con una composición de  $x = y = 47\%$ ,  $z = 2\%$  [14] y de hasta  $22 \text{ lmW}^{-1}$  para polímeros emisores basados en polifluoreno **14**. [15]

Recientemente se han publicado dos amplias revisiones que abordan la modulación de las propiedades electroluminiscentes de los polímeros conjugados desde un punto de vista químico. [5,6] En dichas revisiones se abordan en profundidad las anteriores estrategias.

#### 4.3. Polímeros con fragmentos conjugados aislados

Una característica común a todos los polímeros conjugados es que contienen inevitablemente defectos (fragmentos no conjugados) distribuidos al azar lo que conduce a una distribución estadística de longitudes de conjugación. Aunque el uso de materiales electroluminiscentes de bajo peso molecular como los vistos anteriormente permite un control estricto de la longitud de conjugación, este tipo de materiales presentan otros problemas, como la recrystalización, que conduce a una rápida degradación de los dispositivos.



**17a:** R =  $-\text{CH}(\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$

**b:** R =  $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$

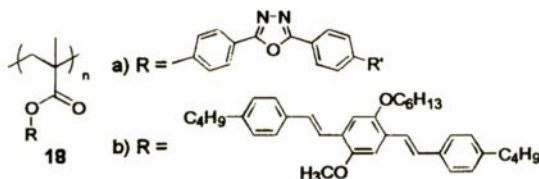


Figura 7. Estructuras representativas de materiales poliméricos que contienen fragmentos conjugados de longitud definida (a) formando parte de la cadena principal y (b) como cadena lateral

Con el fin de controlar la longitud de conjugación sin perder las excelentes propiedades que presentan los polímeros en cuanto a su facilidad de procesado y estabilidad, recientemente se ha llevado a cabo la síntesis de un gran número de polímeros que contienen fragmentos conjugados de longitud definida que se encuentran bien formando parte de la cadena principal del polímero (17) o bien como cadenas laterales (18). Dos ejemplos representativos de este tipo de polímeros se encuentran recogidos en la figura 7.

## 5. Avances recientes

Como ya se dijo anteriormente, en la mayor parte de los materiales orgánicos fotoluminiscentes la inyección de huecos y el transporte de carga se producen más fácilmente que la inyección de electrones como consecuencia de la baja afinidad electrónica de este tipo de materiales. Junto con las modificaciones llevadas a cabo desde el punto de vista químico para aumentar la afinidad electrónica de los materiales, se han utilizado distintas configuraciones de dispositivos electroluminiscentes que permiten paliar el problema de la inyección de cargas poco equilibrada. Así, se han fabricado dispositivos conteniendo, junto con la película de material emisor, películas con materiales transportadores de electrones de tal forma que la recombinación se produce en la interfase entre la película emisora y la película transportadora de electrones. De manera análoga, cuando en los materiales luminiscentes se encuentra dificultada la inyección de cargas positivas, se introducen capas transportadoras de huecos. De esta forma, se han descrito distintas configuraciones de LEDs habiendo alcanzado alguna de ellas la posibilidad de emitir radiación con los tres colores primarios del espectro visible. [16]

En las figuras 8 y 9 se encuentran representadas dos de estas configuraciones de LEDs con múltiples capas

La configuración representada en la figura 8 es una estructura con 12 capas fabricada por Shen y colaboradores que puede emitir los tres colores fundamentales del espectro visible. La emisión de cada color puede regularse de manera continua e independiente mediante el uso de fuentes de corriente externas. [17]

Una estrategia distinta que ha permitido la fabricación de LEDs que emiten radiación azul, verde y roja a partir de un único dispositivo está basada en la utilización de filtros que permiten la transformación del color (Figura 9). [18]

Junto con la utilización de dispositivos con diferentes configuraciones, se ha profundizado en el conocimiento de los procesos de inyección de cargas, recombinación y emisión lo que ha permitido optimizar los tres parámetros fundamentales que determinan la posible utilidad de los OLEDs como fuentes de luz: (i) la eficiencia de electroluminiscencia (de la que depende la luminosidad para una corriente dada), (ii) el umbral de potencial necesario para que se observe luminiscencia (directamente relacionado con el consumo del dispositivo) y (iii) la vida media (que debe ser superior a 10000 horas para la mayor parte de las aplicaciones comerciales). [16]

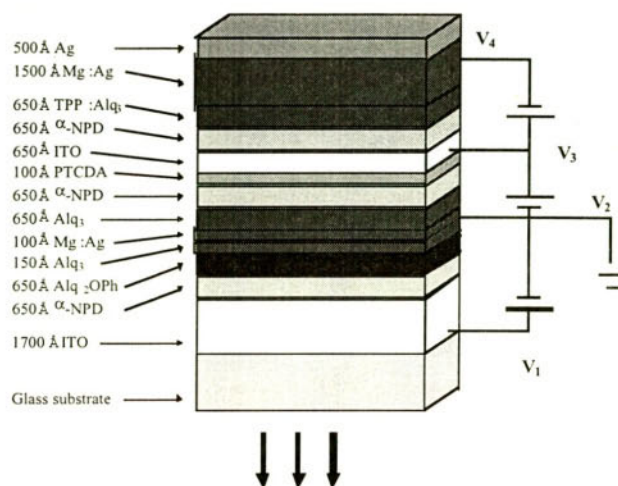


Figura 8. Estructura del LED fabricado por Shen y colaboradores [17] que emite radiación azul, verde y roja

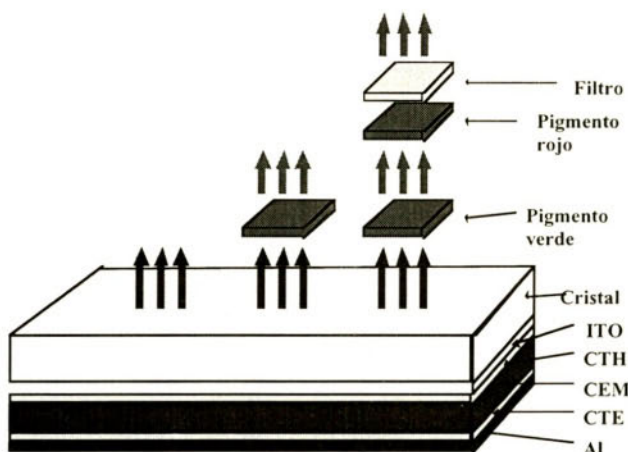


Figura 9. Construcción de un OLED que exhibe colores de emisión rojo, verde y azul basado en técnicas de transformación del color [18] utilizando exclusivamente materiales orgánicos

Algunos de los resultados más prometedores en la fabricación de OLEDs se han obtenido mediante (i) la fabricación de LEDs híbridos orgánicos-inorgánicos en los que es posible modular el color mediante la modificación del potencial aplicado; [19] (ii) la fabricación de LEDs transparentes [20] en los que se suprimen los fenómenos de autoabsorción de la luz emitida que es uno de los requisitos para la fabricación de dispositivos que emitan a color con alta definición; (iii) la fabricación de LEDs con varias capas que emiten radiación blanca [21] de intensidad similar a la



de un tubo fluorescente utilizando voltajes tan bajos como 15 o 16 V; (iv) la fabricación de LEDs que contienen pigmentos fosforescentes [22] que permiten aprovechar no sólo los estados excitados singlete sino también los estados excitados triplete conduciendo a valores de eficiencia de electroluminiscencia superiores al 20%; (v) la introducción de distintos grupos funcionales en los materiales luminiscentes que ha permitido utilizar técnicas de autoensamblado [23] conduciendo a una mejora en la procesabilidad y estabilidad de los materiales y (vi) la fabricación de estructuras de tipo microcavidad en las que se ha observado actividad láser. [24]

## 6. Aplicaciones

Se han propuesto distintas aplicaciones para los materiales orgánicos electroluminiscentes, entre las que cabe destacar su utilización en la fabricación de pantallas planas a color, en indicadores simples alfanuméricos, como luces de fondo en combinación con cristales líquidos o en la fabricación de impresoras.

Aún subsisten algunos problemas que deben solventarse para que los OLEDs resulten competitivos con las distintas fuentes de iluminación. Será necesario aumentar la estabilidad a largo plazo de los materiales luminiscentes especialmente cuando son sometidos a los campos eléctricos necesarios para el funcionamiento de los dispositivos. Dado que los materiales utilizados habitualmente como cátodo son altamente corrosivos, debe evitarse la presencia tanto de oxígeno como de agua durante la fabricación de los dispositivos por lo que es necesario desarrollar sistemas de encapsulado que eviten la degradación tanto de los materiales electroluminiscentes como de los electrodos.

No obstante, a pesar de estos problemas, algunos OLEDs han alcanzado ya las prestaciones necesarias para ser comercializados. [25] Así, en 1997, la empresa japonesa Pioneer introdujo el primer OLED monocromo (verde) como indicador de alta resolución en un equipo de radio para coche. El dispositivo muestra una eficiencia externa superior al 4%, una vida media superior a 10000 horas funcionando en continuo y un consumo de tan solo 0.5 W. TDK ha comercializado recientemente un dispositivo similar. Ambos dispositivos están basados en moléculas orgánicas de bajo peso molecular y presentan un rendimiento luminoso de hasta  $18 \text{ lmW}^{-1}$ , que es de 5 a 10 veces el de las pantallas de cristal líquido.

En 1995 TDK dio a conocer el primer dispositivo de matriz activa que emite radiaciones verde, azul y roja también basado en moléculas de bajo peso molecular.

A pesar del enorme interés despertado por la observación de electroluminiscencia en polímeros conjugados, los dispositivos fabricados con este tipo de materiales generalmente exhiben menores valores de eficiencia y de tiempos de vida.

Seiko-Epson y Cambridge Display Technology desarrollan en la actualidad nuevos métodos para la impresión a color basados en la deposición de polímeros que emitan en la zona del verde, azul y rojo sobre un sustrato apropiado.

Se espera que Philips comercialice este año el primer dispositivo basado en materiales poliméricos en el que actúe como luz de fondo para una matriz de cristal líquido. UNIAX ha dado a conocer recientemente una pantalla a color de alta resolución de dos pulgadas para ser utilizada en teléfonos móviles.

Otras aplicaciones para este tipo de materiales incluye su utilización en señales de tráfico o en indicadores luminosos. En particular, los dispositivos que emiten luz blanca presentan un especial interés para ser utilizados como fuentes de iluminación especialmente cuando es necesario economizar espacio (como en el interior de un automóvil).

Es importante destacar que los OLEDs, al contrario de las lámparas fluorescentes convencionales que contienen materiales tóxicos como el mercurio, son escasamente contaminantes.

Por todo lo anterior, y teniendo en cuenta la rápida evolución de la electroluminiscencia orgánica en los últimos diez años, si el progreso de la investigación en este campo continúa al ritmo actual, es posible pensar en tener una pantalla de televisión a color plegable en la pared de nuestros hogares. Aunque ésta y otras aplicaciones de los OLEDs aún parecen lejanas, son muchos los químicos, físicos e ingenieros de materiales que en la actualidad concentran sus esfuerzos para hacerlas realidad.

## 7. Agradecimientos

El autor desea expresar su agradecimiento al profesor Michael Hancak por introducirle en la Química de los materiales electroluminiscentes. Asimismo agradece a los profesores Nazario Martín y Carlos Seoane su constante apoyo a lo largo de ya casi una década y todas las facilidades dadas para la realización de la presente comunicación. Este trabajo ha sido realizado gracias a la financiación de la Universidad Complutense (Proyecto PR49/98-7805).

## 8. Referencias

- [1] T. Jüstel, H. Nikol, C. Ronda *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 3084.
- [2] H. Morkoc, S. N. Mohammad *Science* **1995**, *267*, 51.
- [3] F. A. Ponce, D. P. Bour *Nature* **1997**, *386*, 351.
- [4] L. J. Rothberg, A. J. Lovinger *J. Mater. Res.* **1996**, *11*, 3174.
- [5] J. L. Segura *Acta Polym* **1998**, *49*, 319.
- [6] A. Kraft, A. C. Grimsdale, A. B. Holmes *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 402.
- [7] C. H. Chen, J. Shi, C. W. Tang *Macromol. Symp.* **1997**, *125*, 1-48
- [8] W. Helfrich, W. G. Schneider *Phys. Rev. Lett.* **1965**, *14*, 229.
- [9] C. W. Tang, S. A. Van Slyke *Appl. Phys. Lett.* **1987**, *51*, 913.
- [10] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burn, A. B. Holmes *Nature* **1990**, *347*, 539.

- [11] N. C. Greenham, S. C. Moratti, D. D. C. Bradley, R. H. Friend, A. B. Holmes *Nature* **1993**, 365, 628.
- [12] S. Janietz *Appl. Phys. Lett.* **1998**, 73, 2453.
- [13] M. Fahlman, J. Birgersson, K. Kaeriyama, W. R. Salaneck *Synth. Met.* **1995**, 71, 2185.
- [14] H. Spreitzer, H. Becker, E. Kluge, W. Krender, H. Schenk, R. Demandt, H. Schoo *Adv. Mater.* **1998**, 10, 1340.
- [15] D. Lacey, 9<sup>th</sup> *International Workshop on Inorganic and Organic Electroluminescence*, Oregon, Bend, USA, September 13-17, 1998.
- [16] L. J. Rothberg, A. J. Lovinger *J. Mater. Res.* **1996**, 11, 3174.
- [17] Z. Shen, P. E. Burrows, V. Bulovic, S. R. Forrest, M. E. Thompson *Science* **1997**, 276, 2009.
- [18] G. Leising, F. Meghdadi, S. Tasch, C. Brandstätter, W. Graupner, G. Kranzelbinder *Synth. Met.* **1997**, 85, 1209.
- [19] V. L. Colvin, M. C. Schlamp, A. P. Alivisatos *Nature* **1994**, 370, 354.
- [20] V. Bulovic, G. Gu, P. E. Burrows, S. R. Forrest, M. E. Thomson *Nature* **1996**, 380, 29.
- [21] J. Kido, M. Kimura, K. Nagai *Science* **1995**, 267, 1332.
- [22] M. A. Baldo, D. F. O'Brien, Y. You, A. Shoustikov, S. Sibley, M. E. Thompson, S. R. Forrest *Nature* **1998**, 395, 151.
- [23] A. F. Thünemann *Adv. Mater.* **1999**, 11, 127.
- [24] N. Tessler, G. J. Denton, R. H. Friend *Nature* **1996**, 382, 695.
- [25] J. Kido *Physics World* **1999**, 12 (3), 27.



# **POLIAMIDAS AROMÁTICAS. POLÍMEROS FORMADORES DE FIBRAS Y MEMBRANAS**

**Javier de Abajo,  
José G. de la Campa  
y Ángel E. Lozano**

*Departamento de Química Macromolecular,  
Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros, CSIC,  
Juan de la Cierva 3, 28006 - Madrid*

En la búsqueda de nuevos materiales poliméricos con propiedades mejoradas que viene imponiendo el avance tecnológico, se han producido gran número de polímeros experimentales calificados como térmicamente estables, pero solo unas pocas familias han alcanzado importancia tecnológica. Es bien conocido que los polímeros, que como materiales han encontrado infinidad de aplicaciones, tienen la grave limitación de su comparativamente baja resistencia térmica. No hay que olvidar que la gran mayoría de los polímeros funden por debajo de 200 °C, y se descomponen incluso a temperaturas por debajo de 200 °C. Aunque se han descrito muchos polímeros experimentales con propiedades térmicas mejoradas, solo los polímeros perfluorados, los polifenilenos funcionalizados y algunos poliheterociclos cumplen las condiciones para ser considerados como térmicamente estables (temperatura de servicio de 240-260 °C por largos períodos).

Entre ellos se encuentran las poliamidas aromáticas, que fueron de los primeros polímeros lineales de alta temperatura, y sin duda son de los que mayor interés ofrecen, por la variedad de estructuras estudiadas y por la diversidad de aplicaciones.<sup>1</sup> Además están entre las familias de polímeros térmicamente estables con mayores cifras de producción,<sup>2</sup> como se muestra en la Fig. 1,

---

<sup>1</sup> E. Cassidy, *Thermally Stable Polymers*. Dekker, New York, 1980.

<sup>2</sup> P.W. Hergenrother, *Ang. Chem. Int. Ed.* **1990**, 29, 1962.

donde se ve que poliamidas aromáticas, poliimidas y poliamida-imidas suponen la mitad de todos los polímeros técnicos que se producen en la categoría de térmicamente estables.

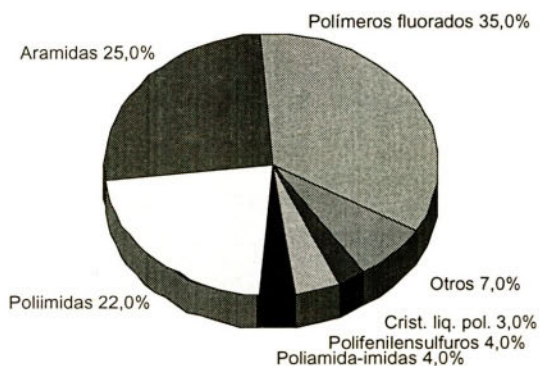


Figura 1. Mercado mundial de polímeros térmicamente estables

Lo que distingue a las poliamidas aromáticas de las poliamidas alifáticas y nylons convencionales, es naturalmente su composición química, que determina todas las propiedades físicas. A la vista de los valores recopilados en la Tabla 1.

Tabla 1. *Propiedades térmicas de poliamidas*

Polímero	Tg, °C	Tm, °C
Poli(hexametilenadipamida)	60	265
Poli(hexametilentereftalamida)	180	370
Poli(hexametilenisofotalamida)	142	220
Poli( <i>m</i> -fenilenisofotalamida)	275	> 400
Poli( <i>p</i> -fenilentereftalamida)	—	> 500

En la que se comparan las propiedades térmicas de poliamidas alifáticas y aromáticas, parece claro que, por su nivel de temperaturas de transición, las poliamidas aromáticas han de ser preferidas a las alifáticas para determinadas aplicaciones. Pero esto ya no es solo por la inferior resistencia térmica de las poliamidas alifáticas, que las descalifica para aplicaciones a alta temperatura, sino también porque las demás propiedades son mejores para las poliamidas aromáticas, en especial sus propiedades mecánicas, eléctricas, de resistencia química y de resistencia al fuego. Lo que retrasó el desarrollo de las poliamidas aromáticas respecto de las alifáticas fue la falta de métodos de síntesis adecuados hasta los años sesenta. A principio de la década de los sesenta se despertó un gran interés por este tipo de polímeros, fundamentalmente por la urgente demanda de materiales

ligeros de altas prestaciones para sustentar el rápido avance de la industria militar y de la industria eléctrica, electrónica y de automoción. Gracias a este impulso se pusieron a punto los métodos de policondensación adecuados, que con algunas mejoras siguen utilizándose actualmente. Se trata fundamentalmente de procedimientos en disolución a baja temperatura, utilizando disolventes apróticos polares y monómeros muy reactivos, en particular cloruros de ácido y diaminas aromáticas de un elevado grado de pureza ( $>99.9\%$ ). Mediante estas técnicas se han investigado un gran número de distintas poliamidas aromáticas, pero solo han alcanzado importancia tecnológica algunas poliisofталамidas y politereftalamidas, que son la clase de polímeros de esta familia que se vienen utilizando con fines prácticos.

Se han popularizado sobre todo como fibras térmicamente estables y de alta resistencia y alto módulo, filmes y recubrimientos, y más modernamente como membranas semipermeables.<sup>3,4</sup>



Politereftalamida, PPD-T

$T_m > 500^\circ\text{C}$

$T_d > 500^\circ\text{C}$



Poliisofталамida, PMD-I

$T_m > 400^\circ\text{C}$

$T_g = 275^\circ\text{C}$

$T_d > 400^\circ\text{C}$

Para su utilización en estas aplicaciones ha habido que resolver serios problemas de procesamiento porque estos polímeros no funden, y además son muy insolubles. De hecho, las poliamidas orientadas todo *para* (1,4-fenileno) son insolubles en disolventes orgánicos, y las orientadas todo *meta* (1,3-fenileno) son solubles solamente en disolventes apróticos polares conteniendo sales inorgánicas.<sup>5</sup> El hecho de contar con sistemas que pueden solubilizar a estos polímeros es de la mayor importancia, puesto que de otra forma sus excelentes propiedades como materiales no se habrían traducido en productos transformados (fibras preferentemente), ya que por su extrema

<sup>3</sup> H.H. Yang, *Aromatic High-Strength Fibers*, Wiley, New York, 1989.

<sup>4</sup> R. J. Petersen, *Desalination*, 1993, 83, 81.

<sup>5</sup> J. Preston, *Aromatic Polyamides*, en *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, vol. 11, p. 381. Wiley, New York, 1988.



resistencia térmica no es posible procesarlos de fundido por ningún método convencional de transformación.

Para la obtención de fibras especiales, de alta resistencia y alto módulo, es necesario partir de polímeros que, por su composición química y por su capacidad de orientación, puedan adoptar en el estado sólido una conformación *todo-trans* a lo largo de su cadena principal. Mientras que las poliamidas basadas en el ácido isoftálico presentan una dificultad conformacional para adoptar preferentemente la conformación de cadena extendida, las poliamidas del ácido tereftálico sí presentan esta cualidad cuando se combinan con diaminas aromáticas orientadas en *para*. La mayor dificultad, una vez vencidos los problemas de síntesis, ha sido poner a punto los procedimientos de hilado de estos materiales, que aparte de no fundir, son virtualmente insolubles en cualquier disolvente orgánico. Para dar una idea de las dificultades que ha habido que vencer ante el reto tecnológico que ha supuesto el procesado de estas poliamidas aromáticas de cadena extendida, baste decir que son hiladas de disoluciones *nemáticas* de ácido sulfúrico concentrado, y alcanzan sus mejores cualidades después de un templado bajo tensión a unos 300 °C.<sup>6</sup> De esta forma se obtienen fibras con resistencia a la tracción de 2,5 - 3 GPa y módulos del orden de 100 GPa o más, muy por encima de la resistencia de fibras de vidrio, acero u otros polímeros para ingeniería como poliésteres o *nylons*. Los polímeros que han dado los mejores resultados a este respecto son poli(*p*-benzamida), PPD-T (fibras KEVLAR y TWARON<sup>7</sup>), y una politereftalamida de ácido tereftálico y 3,4'-oxidianilina (fibra TECHNORA).<sup>7</sup> Este último polímero es un buen ejemplo de cómo se pueden obtener fibras de alta resistencia y alto módulo con un monómero asimétrico, pero que se combina favorablemente en una unidad estructural que puede adoptar una conformación lineal, como se ilustra en la Fig. 2.

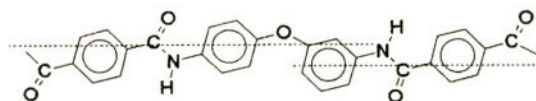


Figura 2. Conformación extendida de TECHNORA

Las excelentes propiedades de estas fibras se justifican además por el alto grado de cristalinidad que alcanzan una vez estiradas y templadas. Como es bien sabido, la transformación en fibras permite a muchos polímeros desarrollar su capacidad de orientación al máximo, y de esta forma pueden acomodarse sus cadenas en una red tridimensional cristalina. A este respecto, el polímero PPD-T es seguramente el más estudiado de entre las poliamidas aromáticas. Debido a las dificultades de transformación de las poliamidas aromáticas orientadas en *para*, en los últimos años el mayor esfuerzo innovador se está realizando en las especies orientadas en *meta*, para las que se están encontrando nuevas aplicaciones aparte de las fibras de alta resistencia térmica. Como se ha dicho, el polímero PMD-I es solo soluble, en concentraciones manejables, en disol-

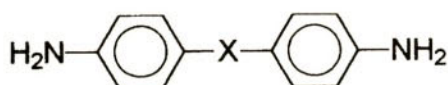
<sup>6</sup> D. Tanner, J. A. Fitzgerald y B. R. Philips, *Angew. Chem. Int.*, **1989**, 28, 649.

<sup>7</sup> S. Ozawa, *Polymer J.*, **1987**, 19, 119.

ventes muy polares conteniendo sales inorgánicas. Con el fin de mejorar las condiciones de procesamiento se han hecho numerosos intentos de modificar la composición química para mejorar la solubilidad (procesabilidad) sin perder las otras propiedades, y en particular sin menoscabo de la resistencia a la temperatura y las propiedades mecánicas. Para ello existen algunos recursos que se pueden aplicar de forma universal:

- Introducción de espaciadores flexibles que reducen la rigidez de cadena
- Introducción de sustituyentes voluminosos, que favorecen la separación de cadenas y dificultan el empaquetamiento molecular y la cristalización
- Utilización de monómeros "alargados" con enlaces de ángulo variable (pérdida de coplanaridad de ciclos)
- Utilización de monómeros orientados preferentemente en *meta* y no en *para*, y/o monómeros asimétricos, que rompan la regularidad y ordenación molecular
- Copolimerización a partir de varios monómeros bien diferenciados.

En el caso de poliisoftalamidas, si se usan diaminas aromáticas más o menos flexibles se puede ganar claramente en solubilidad. Por ejemplo, cuando se usan dianilinas del tipo:



se llega fácilmente a concentraciones del 15-20 % en disolventes apróticos, sin pérdida de propiedades térmicas. Incluso se produce ganancia en las T<sub>g</sub> si se usan diaminas del tipo sulfonildianilina o isopropilidendianilina.<sup>8,9</sup> La posibilidad de obtener poliisoftalamidas solubles ha permitido la aceptación de estos polímeros como materiales barrera para la preparación de membranas semipermeables, que han supuesto un considerable avance en algunos procesos de separación mediante membranas, como son ultrafiltración, nanofiltración, ósmosis inversa, e incluso separación de gases, como alternativa potencial a las poliimidas y otros polímeros para ingeniería que se vienen ensayando en distintas operaciones de separación, enriquecimiento y eliminación de gases industriales y gases tóxicos. Por su comparativamente alto grado de hidrofilia y sus parámetros de flujo frente a disoluciones acuosas, las poliamidas aromáticas han alcanzado un importante papel como membranas en la potabilización de aguas salobres y de agua de mar. Aunque son posibles membranas integrales asimétricas de poliamida aromática, la aplicación más eficaz supone la formación de membranas compuestas (TFCM, thin film composite membranas) utilizando una técnica de deposición de los polímeros soporte en disolución y la formación sobre su superficie de una capa de poliamida aromática entrecruzada mediante la utilización de monómeros difunciona-

<sup>8</sup> A. E. Lozano, J. G. de la Campa, J. de Abajo y J. Preston, *J. Polym. Sci. A, Polym. Chem.* **1993**, *31*, 1383.

<sup>9</sup> A. Morisato, K. Ghosal, B. D. Freeman, R. T. Chern, J. C. Alvarez, J. G. de la Campa, A. E. Lozano y J. de Abajo, *J. Membrane Sci.*, **1995**, *104*, 231.



les y trifuncionales, que reaccionan *in situ* por vía interfacial, dejando una capa activa de no más de 0,5 m, que asegura alto rechazo de sales y flujos muy competitivos.

En esta línea de búsqueda de nuevas propiedades en poliamidas aromáticas mediante la utilización de monómeros originales, durante los últimos años se viene investigando en nuestro grupo, poniendo el mayor énfasis en la preparación de monómeros derivados del ácido isoftálico sustituido en la posición 5, y su polimerización a poliisofalamidas solubles y con buenas prestaciones como polímeros especiales.<sup>10</sup>

La presencia del sustituyente en la posición 5 del anillo de isoftaloilo provoca una disminución de las fuerzas de atracción intermoleculares, como se esquematiza en la Fig. 3, lo que se manifiesta en una mejora de la solubilidad, y en definitiva de la procesabilidad.

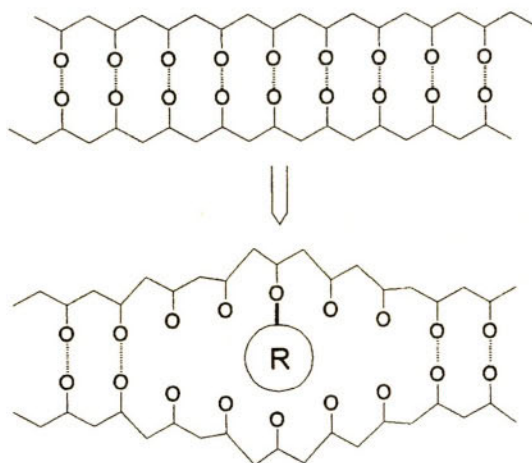
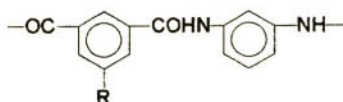


Figura 3. Pérdida de puentes de hidrógeno por introducción de sustituyentes voluminosos

El efecto sobre las temperaturas de transición y sobre la estabilidad térmica, así como las demás propiedades físicas depende de la naturaleza del sustituyente.

Tomando como referencia la poliisofalamida más sencilla, y técnicamente más importante (PMD-I) es posible un estudio del efecto de los distintos sustituyentes. Por ejemplo, cuando el sustituyente es un halógeno es posible encontrar una relación directa entre el tamaño del halógeno y la Tg de la poliamida modificada.<sup>11</sup> El efecto de distintos sustituyentes sobre la Tg se puede observar en la fig. 4, en la que se comparan la poliisofalamida patrón con las modificadas por sustitución en la posición 5 del resto de isoftaloilo.



<sup>10</sup> J. de Abajo, J. G. de la Campa, A.E. Lozano y J. C. Alvarez, *Adv. Mat.*, **1995**, 7, 148.

<sup>11</sup> J. C. Alvarez, J. M. García, J. G. de la Campa y J. de Abajo, *Macromol. Chem. Phys.*, **1997**, 198, 3293.



Se comprueba que la presencia de sustituyentes heterocíclicos mejora sensiblemente los valores de  $T_g$ , mientras que otros grupos como fenoxi, benzoato o fenilsulfuro tienen un efecto negativo.

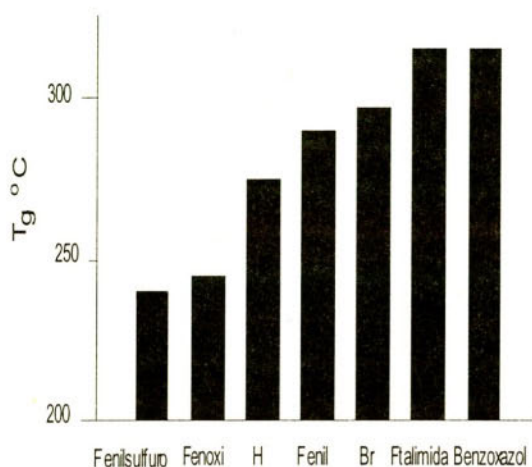


Figura 4. Variación de la  $T_g$  con el tipo de sustituyente en poliisofталамidas modificadas

En lo que se refiere a solubilidad, todas las poliisofталамidas con sustituyentes laterales han mostrado mejor solubilidad que las poliamidas de referencia. Prácticamente todas son solubles en disolventes apróticos polares sin adición de sales, lo que permite su procesamiento de disoluciones.

Otras propiedades investigadas han sido la absorción de agua y la resistencia mecánica, que son propiedades directamente relacionadas con un potencial uso de estos polímeros en forma de filmes o membranas semipermeables.

En relación con esta potencial aplicación como materiales barrera para el tratamiento de disoluciones acuosas, se observó que la absorción de agua es diferente para cada sustituyente (máxima absorción para restos benzamida e isonicotinamida, y mínima para restos fenoxi), y se confirmó que algunos de estos materiales son realmente prometedores puesto que muestran un alto grado de hidrofiliа, muy superior al de las poliamidas actualmente utilizadas para estos fines, y que podemos asimilar a la poliamida patrón utilizada en estos estudios.

Las propiedades mecánicas (módulo y carga de rotura en tracción, para filmes), aun siendo elevadas y del orden de las encontradas para termoplásticos de ingeniería, han resultado siempre un 10-20% inferiores que las de la poliamida patrón. Esta pérdida relativa se atribuye a la disminución de las fuerzas intermoleculares, y al menor grado de empaquetamiento molecular que originan los grupos laterales. A pesar de este efecto negativo, es evidente que algunas de estas poliamidas experimentales ofrecen un balance de propiedades claramente mejor que las poliamidas convencionales comercializadas hasta ahora.

En conclusión, todavía es posible por métodos químicos ampliar y mejorar el abanico de propiedades que ofrecen los polímeros especiales como las poliisotalamidas. Cabe esperar que un concienzudo estudio de la estructura química, en especial mediante la aplicación de los métodos de la química computacional, y una acertada selección de nuevos monómeros, permita seguir mejorando las prestaciones de estos materiales.

# BIOMATERIALES POLIMÉRICOS: UN RETO DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO PARA EL PRÓXIMO MILENIO

**Julio San Román**

*Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros, CSIC,  
Juan de la Cierva 3, 28006 - Madrid*

A pesar de que el desarrollo y aplicación de biomateriales (materiales en contacto con el organismo, diseñados para mejorar las condiciones de vida), gozan hoy día de un gran interés tanto desde un punto de vista social y económico, como desde el punto de vista académico y científico, su existencia es tan antigua como la medicina misma. La utilización de biomateriales con fines médico-quirúrgicos se remonta a unos cuatro mil años en que ya se utilizaban como elementos de sutura. Sin embargo, hasta la segunda mitad del presente siglo no se ha observado un interés apreciable por parte de la comunidad científica, quizás porque existe un paralelismo entre el desarrollo de nuevos materiales con propiedades y aplicaciones especiales y su utilización con fines biomédicos. A partir de 1930 comienza a producirse el gran desarrollo de las familias de polímeros que en relativamente poco tiempo llegaron a inundar todos los mercados y paralelamente se comenzaron a plantear diferentes proyectos en el ámbito sanitario, hasta que en la década de los 50 se materializaron en numerosas aplicaciones. Desde que Frankel realizara el primer implante de un material polimérico en 1894, mediante la inserción de un apósito de celuloide en el cráneo de un paciente, la utilización de polímeros con fines biomédicos ha evolucionado de forma espectacular, sobre todo en los últimos 30 años, de tal forma que hoy día puede considerarse que una gran variedad de polímeros sintéticos son utilizados en aplicaciones intracorpóreas, paracorpóreas y extracorpóreas, o productos hospitalarios de muy diversa etiología.

Los polímeros ya sean de origen natural o sintético representan el grupo más amplio y variado de biomateriales debido a su gran versatilidad, ya que mediante la adecuada combinación de estructuras e incluso dependiendo del método preparativo, pueden presentar una amplísima



gama de propiedades. Su morfología macromolecular y su microestructura pueden ser modificadas por medio de reacciones químicas bien establecidas como sustitución selectiva, copolimerización, injerto, entrecruzamiento etc., y mediante procesos de transformación adecuados adaptarse a formas geométricas y diseños de gran complejidad.

Esto ofrece amplias posibilidades ya que mediante una adecuada selección de estructuras pueden prepararse dispositivos biológicamente inertes o bien totalmente biodegradables, con excelente tolerancia debido a su biocompatibilidad como se indica en el esquema de la Figura 1.

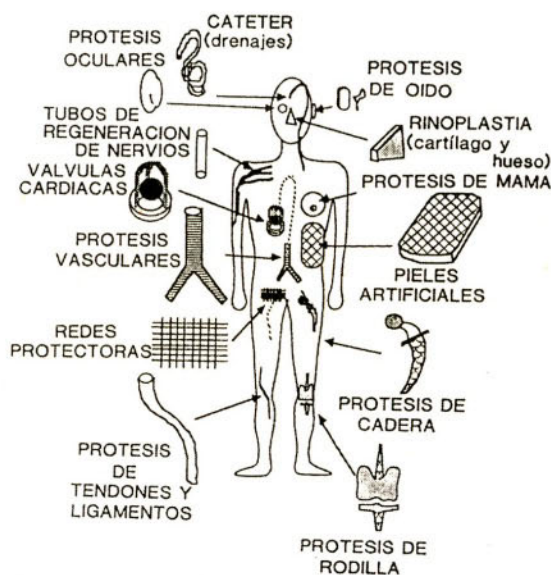


Figura 1. Representación esquemática de posibilidades de aplicación de polímeros en Cirugía

Sin embargo, su aplicación en Biomedicina y cirugía no se ha desarrollado de forma notable hasta la década de los 60 quizás por dos razones: La primera es la enorme necesidad de disponer de sistemas que puedan reemplazar total o parcialmente las funciones de un órgano o tejido dañado, y la segunda es el tremendo desarrollo científico y tecnológico producido en los últimos cuarenta años en este campo, gracias a la estrecha colaboración de cirujanos, ingenieros, físicos, químicos, biólogos y farmacéuticos.

El desarrollo de sistemas implantables no solo requiere la participación de equipos multidisciplinarios sino además, en general no es posible encontrar un solo material que reúna todas las propiedades que requiere la aplicación de los mismos, por lo que los sistemas mas avanzados están basados en el diseño de materiales compuestos o composites en los que la participación de dos o mas componentes proporciona sistemas con un conjunto de propiedades excepcionales. En la Figura 2 se representa esquemáticamente la variedad de componentes que pueden utilizarse

para la preparación de sistemas implantables, así como el amplio abanico de aplicaciones que estos ofrecen.

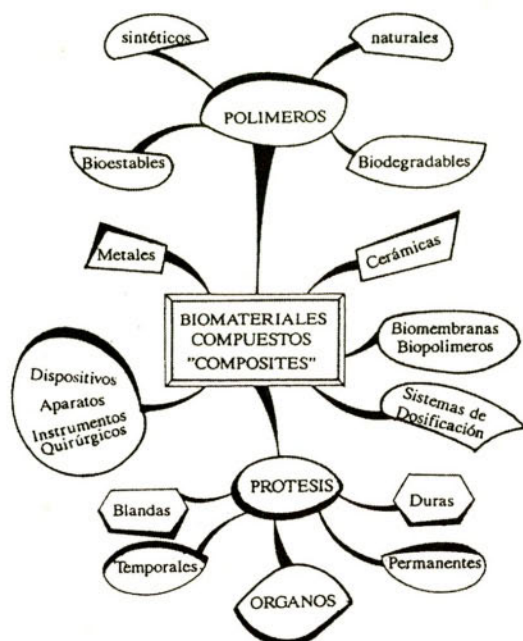


Figura 2. Componentes y Aplicaciones en Biomedicina y Cirugía de sistemas poliméricos naturales y sintéticos

Puesto que los biomateriales diseñados para implantes se aplican en el medio fisiológico, muy activo y con propiedades diferenciadas de unos individuos a otros o de una zona del organismo a otra, tan importante como la constitución química o la forma física y el diseño de los dispositivos, son las características estructurales y morfológicas de su superficie, ya que los fenómenos de interfase son responsables de la aceptación o rechazo de un biomaterial, la formación de cápsula fibrosa o la adhesión bacteriana o proteica, plaquetaria y en general celular. Por ello, un implante de aplicación en Biomedicina y cirugía debe poseer unas características superficiales que promuevan la adhesión celular del tejido, pero no la de bacterias, ya que de lo contrario daría lugar a un proceso infeccioso y en definitiva al rechazo de la prótesis. La integración ideal de un biomaterial implantado se lograría mediante el establecimiento de una unión íntima entre el implante y el tejido receptor; para lo cual sería necesario una adhesión tisular a la superficie incluso mediante puentes químicos a través de enlaces covalentes entre implante y tejido receptor. Para lograr estas características es conveniente utilizar sistemas con superficies rugosas o incluso porosas, que permitan el crecimiento celular y la integración tisular hacia el interior del implante.

Por el contrario, en otras aplicaciones (por ejemplo en cirugía vascular), es absolutamente necesario que la adhesión tanto bacteriana como plaquetaria a la superficie del biomaterial proté-



sico sea mínima, aunque en diversas aplicaciones es necesaria una adhesión adecuada de células endoteliales que precisamente previenen la activación de la cascada de coagulación sanguínea. En este tipo de aplicaciones es necesario recurrir a diseños de sistemas con características superficiales que por un lado eviten la adhesión, pero a la vez deben de mantener una capa íntima con células endoteliales para evitar el rechazo final del biomaterial. Es lógico pensar que ello requiere la asistencia de sistemas con varios componentes específicamente diseñados para lograr el conjunto de propiedades necesarias en cada aplicación.

En un concepto amplio, un biomaterial es un material diseñado y utilizado para confeccionar dispositivos biomédicos que interaccionan con el sistema biológico. Debido a su funcionalidad múltiple y dispar, los biomateriales deben poseer una combinación de propiedades químicas, físicas, mecánicas y biológicas, características para cada tipo de aplicación en el medio fisiológico interno. Así, los implantes de articulaciones de rodilla y cadera representan una de las innovaciones quirúrgicas de mayor trascendencia social del presente siglo. Cientos de miles de pacientes, una gran parte de ellos de edad avanzada, condenados a permanecer en una silla de ruedas durante el resto de su vida, son operados con éxito gracias a la colocación de una prótesis funcional que les permite desarrollar una actividad normal. En su diseño intervienen especialistas de muy diferente formación y dirección y materiales que van desde la combinación de aleaciones metálicas hasta los más recientes desarrollos de composites reforzados de alta tenacidad y resistencia, pasando por toda una serie de componentes cerámicos bioestables o bioactivos. En el otro extremo del amplio abanico de posibilidades y requerimientos está el diseño y desarrollo de un corazón artificial o en general de prótesis vasculares, para lo que se requiere disponer de biomateriales con unas características totalmente diferentes a las anteriores, ya que el organismo necesita materiales blandos, flexibles, con excelente resistencia a la fatiga, superficies poco adherentes y totalmente biocompatibles para evitar la adhesión plaquetaria y la activación de la cascada de coagulación. Entre estos dos extremos podemos encontrar aplicaciones muy diversas, como el desarrollo de prótesis intraoculares y lentes de contacto, sistemas de diálisis, prótesis maxilofacial, sistemas de dosificación controlada y drogas poliméricas, etc..

Las aplicaciones mas características de sistemas poliméricos en Biomedicina y Cirugía pueden agruparse en tres grandes apartados sin tener en cuenta la enorme difusión de ellos en la confección de dispositivos, aparatos, herramientas de uso hospitalario, así como de instrumentos quirúrgicos, que junto con los diseños ortopédicos constituyen un grupo de aplicaciones de enorme importancia socio-económica. Prestaremos atención a los sistemas utilizados fundamentalmente en el diseño y preparación de implantes quirúrgicos, Biomembranas protectoras o pieles artificiales, y al desarrollo de sistemas poliméricos con actividad farmacológica o drogas poliméricas, también utilizados como sistemas de liberación o dosificación controlada de compuestos farmacológicamente activos. Como muestra el esquema de la Figura 3, en todos los casos se puede recurrir a la utilización de polímeros naturales (polisacáridos como la celulosa, amilosa, amilopectina, quitina, quitosano, etc., polipéptidos y proteínas como colágeno, gelatina, albúmina, o polímeros sintéticos como Teflon, Polietileno, Polipropileno, Policloruro de vinilo, polímeros acríli-



cos, poliésteres, poliamidas, poliuretanos, polianhidridos, etc.), que pueden ser bioestables o biodegradables dependiendo del tipo de aplicación para la que son diseñados.

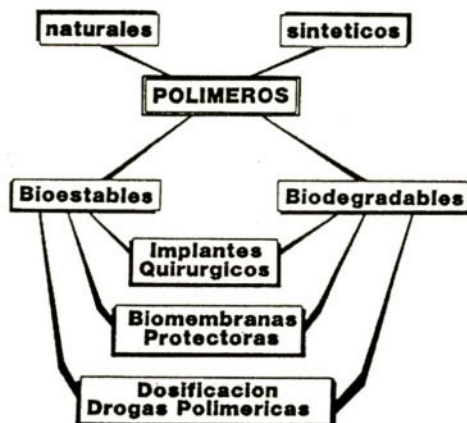


Figura 3. Campos de aplicación más importantes de los polímeros en Biomedicina y Cirugía

Una de las características más sobresalientes del Organismo Humano, es que gracias a su completa pero estructurada organización, tiene capacidad para identificar, rechazar o admitir cualquier cuerpo extraño introducido en él. Toda sustancia de origen natural o sintético que se introduce en el organismo humano es considerada por este como una sustancia o cuerpo extraño.

Sus interacciones con el medio fisiológico determinan el período necesario para su reconocimiento y la intensidad de la reacción del organismo para rechazar o asimilar el cuerpo extraño introducido y restablecer el equilibrio interno. Este tipo de interacciones constituyen una importante disciplina que conocemos como Biocompatibilidad.

La Biocompatibilidad constituye uno de los factores más complejos y decisivos a la hora de diseñar una aplicación funcional de biomateriales, independiente-mente de su origen natural o sintético, o de su textura física: cuerpo duro, rígido, blando, fibroso, gel, etc.. Esencialmente la biocompatibilidad es un proceso dinámico con dos vertientes, que comprenden los efectos que provoca el organismo receptor en el material implantado y los efectos provocados por el material implantado (o los productos de biodegradación) en los tejidos que rodean el implante y en definitiva en el organismo receptor. Desde este punto de vista es necesario valorar exhaustivamente todo tipo de interacciones y fenómenos asociados con la introducción de sustancias extrañas al organismo, de tal forma que la selección de un determinado compuesto macromolecular (de origen natural o sintético) para la preparación de órganos artificiales, dispositivos prostéticos con funciones bien definidas como suturas, elementos de fijación interna de fracturas, prótesis, sistemas de dosificación o pro-drogas poliméricas, etc., requiere un estudio completo de sus características y propiedades en el que se conjugan varias disciplinas como la química macromolecular, fisiología, farmacología, inmunología, bioquímica, etc..

## 1. Referencias

- Encyclopedic Handbook of Biomaterials and Bioengineering. Eds: D.L.Wise D.J.Trantolo, D.E.Altobelli, M.J. Yaszemski, J.D.Gresser, E.R.Schwartz. Marcel Dekker, N.Y. 1995
- Biomaterials Science. An Introduction to Materials in Medicine. Eds: B.D.Ratner, A.S.Hoffman, F.J.Schoen, J.E.Lemons. Academic Press , San Diego, California 1996.
- Frontiers in Biomedical Polymers. Ed. R.M.Ottenbrite. Technomic Pbl. AG. Basilea, 1998
- Concise Encyclopedia of Medical and Dental Materuials. Ed. D. Williams . Pergamon Press, Oxford, UK. 1990
- "Handbook of Biomaterials Evaluation; Scientifics Technical and Clinical Testing of Implant Materials". Ed. A.F. von Recum. MacMillan Publ.Co.New York (1986).
- High Performance Biomaterials, A. Comprehensive Guide to Medical and Pharmaceutical Applications. Ed. M. Szycher. Technomic Publ. Co., Lancaster, Pennsylvania (1991)
- Advances in Biomedical Polymers. Ed. C.G. Gebelein. Plenum. Press, New York. (1987)
- Biocompatible Polymers, Metals and Composites. Ed. M. Szycher. Technomic Publ. Co., Lancaster Pennsylvania (1983)

# APLICACIONES DE LA RESONANCIA PARAMAGNÉTICA ELECTRÓNICA EN EL ESTUDIO DE LOS MATERIALES MOLECULARES

**José Vidal-Gancedo**

*Instituto de Ciencia de Materiales de Barcelona (CSIC),  
Campus Universitario, 08193 Bellaterra, Barcelona*

## Abstract

La Resonancia paramagnética electrónica (RPE) es una técnica muy útil en la caracterización de materiales moleculares, especialmente aquellos que presentan propiedades eléctricas o magnéticas y que suelen estar constituidos por especies de capa electrónica abierta: Radicales orgánicos, metales de transición, etc., es decir, que poseen en su estructura electrones desapareados. Aquí se ofrece una introducción a la RPE y su aplicación en el estudio de este tipo de compuestos mediante una serie de ejemplos, procurando poner énfasis en la explicación de los resultados y su utilidad más que en el desarrollo formal de la técnica.

*Palabras clave:* Resonancia Paramagnética electrónica, resonancia de espín electrónico, materiales moleculares, química supramolecular, magnetismo, conductores orgánicos.

## 1. Introducción

El diseño, síntesis y estudio de los materiales moleculares es una área de la ciencia que ha crecido de forma exponencial en las últimas décadas gracias, sobre todo, al desarrollo de la química supramolecular [1]. La menor estabilidad de las especies supramoleculares, debido a la menor energía de las interacciones no covalentes, si las comparamos con la de las propias moléculas, hizo más difícil su caracterización que éstas, por lo que no es extraño que el desarrollo de los materiales moleculares empiece a consolidarse en la misma época en que se desarrollaron y/o mejoraron sensiblemente los potentes métodos de análisis que poseemos hoy en día: La difracción de rayos X, las espectroscopías de UV-Vis, IR, y especialmente las de Resonancia Magnética Nuclear, Resonancia Paramagnética Electrónica y Masas.



En esta charla se pretende mostrar la importancia de la RPE en el estudio de los materiales moleculares por lo que se describirá sucintamente el fenómeno de la resonancia en sí, haciendo hincapié en la diferente información que puede proporcionar la técnica y sólo nos referiremos a la formulación general cuando sea estrictamente necesario, utilizando muchas veces expresiones más sencillas, que sólo son válidas en casos particulares pero que aportan claridad a las explicaciones. Para profundizar en los fundamentos espectroscópicos sugiero al lector bibliografía especializada [2 - 4].

La Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE) es una potente herramienta a la hora de determinar la estructura electrónica de radicales orgánicos y complejos de metales de transición, proporcionando diferentes tipos de información en función del diseño del experimento y de las características de la muestra: disolución, sistemas rígidos no orientados (polvo microcristalino, disolución congelada), sólidos orientados (monocristales), etc. Así, un espectro de RPE en disolución diluida y en condiciones de alta resolución, proporciona, por medio de las constantes de acoplamiento hiperfino isotropas, una medida de la densidad de espín en muchos de los núcleos que forman el radical. La RPE en estado sólido (en especial en monocristal orientado) proporciona datos sobre la anisotropía magnética de los radicales que lo componen así como de la dimensionalidad y tipo de las interacciones magnéticas intermoleculares en los cristales. En sistemas que presenten propiedades conductoras la RPE puede dar información sobre la anisotropía de la conductividad eléctrica en el cristal, y en general, también se puede obtener información sobre transiciones estructurales, cambios de fase, etc..

## 2. Descripción de la RPE

Las resonancias magnéticas son espectroscopías, en las que un campo magnético oscilante induce transiciones dipolares magnéticas entre niveles de energía de un sistema paramagnético, al desdoblarse estos por la aplicación de un campo magnético estático. En particular, la Resonancia Paramagnética Electrónica estudia los dipolos magnéticos de origen electrónico y, dado que la magnitud que los gobierna es el magnetón de Bohr, habitualmente se manifiesta en el rango de las microondas ( $10^9 - 10^{11}$  Hz, para la banda X), mientras que para la Resonancia Magnética Nuclear, que se focaliza en espines de origen nuclear, las diferencias de energías está en el rango de las radiofrecuencias ( $10^6 - 10^9$  Hz).

Para describir el comportamiento de un sistema paramagnético aislado (espín localizado) sometido a un campo magnético  $\mathbf{B}$ , en lo que a su espectro de RPE se refiere, se hace uso del formalismo del Hamiltoniano de Espín. Si tenemos en cuenta la existencia de núcleos con un momento angular  $I \neq 0$  además del electrón desapareado en el sistema paramagnético, el hamiltoniano de espín puede escribirse como:

$$H = \mu_B \overline{B} g \overline{S} - \mu_N \overline{B} g_N \overline{I} + \overline{I} \overline{A} \overline{S} + \overline{S} \overline{D} \overline{S}$$

Expresión en la que figuran las cuatro interacciones más importantes: La interacción Zeeman electrónica entre el electrón desapareado y el campo magnético, la interacción Zeeman nuclear entre los núcleos con  $I \neq 0$  y el campo magnético, la interacción hiperfina entre el espín electrónico y los núcleos con  $I \neq 0$  y la interacción dipolar o desdoblamiento a campo cero entre dos o más electrones desapareados entre sí.

## 2.1. Espectros de RPE en disolución. Estructura hiperfina

Los espectros de RPE de radicales en disolución, en especial los de radicales orgánicos, son los más sencillos de interpretar por lo que comenzaremos con su estudio. En el caso de un radical con un electrón desapareado y en condiciones isotropas, la expresión del hamiltoniano de espín queda reducida a:

$$H = \mu_B g \bar{S}$$

y puesto que la energía  $E$ , es proporcional al momento magnético, la cuantización del momento angular de espín ( $M_s = \pm 1/2$ ) determina la cuantización de los niveles de energía del electrón en un campo magnético, obteniéndose en este caso dos niveles:

$$E_\alpha = + \frac{1}{2} g \mu_B$$

$$E_\beta = - \frac{1}{2} g \mu_B$$

siendo la ecuación de resonancia correspondiente a la transición entre estados  $\beta$  y  $\alpha$  (ver figura 1) la siguiente:

$$\Delta E = E_\alpha - E_\beta = g \mu_B B = h \nu$$

por lo que aparecerá en el espectro una única línea centrada en el campo de resonancia correspondiente con un factor  $g$  y una anchura de línea características de radical. Por razones técnicas, los espectros de RPE se representan siempre como primera derivada de la señal de absorción.

En el caso de que en el sistema paramagnético, por ejemplo un radical orgánico, haya núcleos con  $I \neq 0$ , habrá que tener en cuenta también la interacción hiperfina, que en disolución, o lo que es lo mismo, cuando el radical está girando con respecto al campo magnético lo suficientemente rápido como para observar sólo el promedio, ésta interacción es isotropa. Un radical que tenga un núcleo con  $I = 1/2$ , como es el caso del hidrógeno manifestará un desdoblamiento hiperfino,  $a$ , que será proporcional a la densidad de espín del electrón sobre dicho átomo. Un núcleo con  $I = 1$ , como el caso del nitrógeno presentaría un diagrama de energías y un espectro como el de la figura 2 en el que aparecen tres señales con la misma intensidad. En general, las reglas para calcular el número de señales y su intensidad relativa son similares a las utilizadas en RMN.

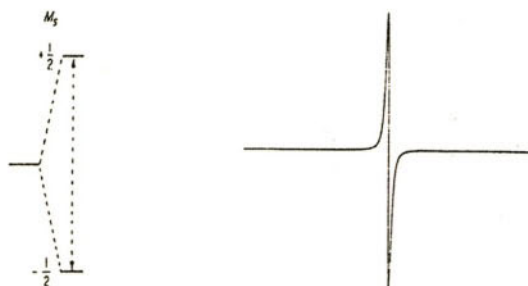


Figura 1. Representación de la separación energética de un espín electrónico sometido a un campo magnético  $B$  y el espectro de RPE correspondiente

Puede haber en un radical átomos del mismo tipo con diferente desdoblamiento hiperfino en función de su diferente posición en la molécula y grupos de átomos que presenten la misma  $a$  (núcleos equivalentes). También puede haber átomos con el mismo valor de espín nuclear ( $I = 1/2$ : H, F) o con  $I$  diferente ( $I = 1$ : N) e incluso que el isótopo activo en RPE de un tipo de átomo dado, se presente en estado natural con una abundancia inferior al 100 % ( $^{13}\text{C}$  ( $1/2$ ): 1,1 %;  $^{33}\text{S}$  ( $3/2$ ): 0,75 %), lo que determina que el espectro de un radical permita, en muchos casos una buena caracterización de éste.

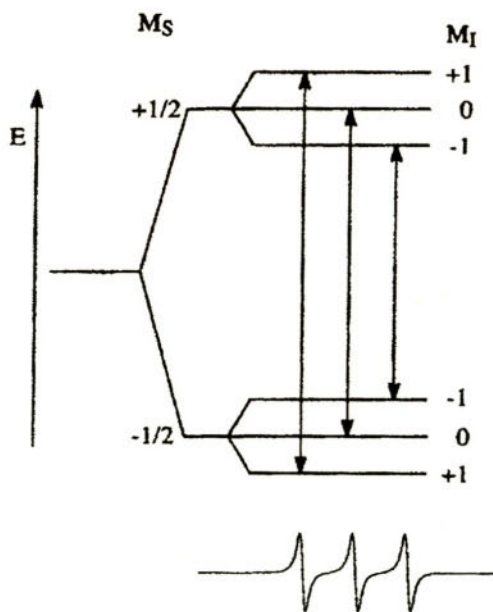


Figura 2



En general, existen unas reglas de interpretación de espectros de RPE en disolución, y se cumplen siempre que haya condiciones isotrópicas y desdoblamientos de primer orden. Las más importantes son las siguientes:

1. El espectro debe ser simétrico con respecto a un punto central.
2. La falta de señal central indica un número de núcleos equivalentes impar.
3. La separación entre las dos líneas exteriores, siempre da el valor de desdoblamiento hiperfino más pequeño.
4. Cuando sólo hay núcleos con  $I = 1/2$ , la suma  $\sum n_i |a_i|$  es igual a la extensión total del espectro. Donde  $n_i$  es el número de núcleos con desdoblamiento hiperfino.
5. El número máximo de líneas posible viene dado por la expresión:  $2N_i I_i + 1$ . Donde  $N_i$  es el número de núcleos equivalentes con espín  $I_i$ .
6. La mejor prueba de una correcta interpretación es la simulación del espectro.

La reorientación rápida de los radicales en disolución promedia cualquier anisotropía en el factor  $g$  y en las constantes de acoplamiento hiperfino. Esto, junto con la simetría y la alta resolución del espectro así obtenido, facilita la identificación del radical, mientras que la interpretación del espectro, permite asignar las constantes de acoplamiento hiperfino y conocer así la densidad de espín del electrón desapareado por toda la molécula.

## 2.2. Espectros de RPE de sistemas rígidos no orientados

En el caso de que tengamos un polvo microcristalino o una disolución congelada, los cristales o las moléculas están fijos y orientados al azar, y tanto el factor  $g$  como las constantes de acoplamiento hiperfino reflejan su anisotropía con respecto al campo magnético manifestando su naturaleza tensorial. El factor  $g$  es un tensor de rango dos caracterizado por nueve componentes que se descomponen en sus partes simétrica y asimétrica. Puesto que la parte asimétrica no suele ser detectada, la parte simétrica es diagonalizable en su sistema de tres ejes principales. Lo mismo le ocurre al tensor hiperfino, por lo que con este tipo de espectros obtenemos información sobre la simetría local del sistema paramagnético.

Por ejemplo, para una muestra que presente simetría axial, dos de los tres elementos de la diagonal de la matriz del tensor  $g$  son iguales y el espectro presentará señales de absorción entre dos valores de campo magnético, denominados  $B_{\perp}$  y  $B_{\parallel}$ . La mayor intensidad del espectro a valores próximos a  $B_{\perp}$  es debido a la mayor probabilidad estadística de encontrar especies paramagnéticas orientadas perpendicularmente y no paralelamente al campo magnético exterior. La Figura 3 muestra un espectro simulado de una muestra rígida amorfa de una especie con un tensor  $g$  axial junto con la matriz que lo define.

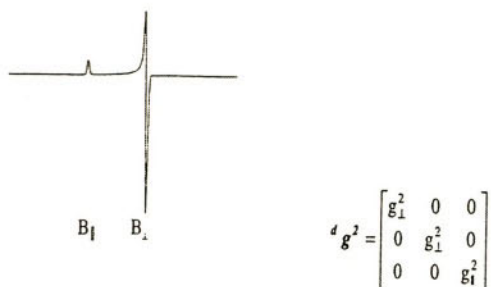


Figura 3. Espectro correspondiente a un tensor  $g$  axial

### 2.3. Desdoblamientos a campo cero. Estructura fina

Estas contribuciones pueden aparecer en sistemas con  $S > 1/2$  y dan cuenta de los desdoblamientos en energía entre los distintos niveles que tienen lugar en ausencia de campo magnético aplicado, como un efecto combinado, en ordenes de perturbación superiores, de la interacción espín-órbita y electrostática, de la interacción espín-espín etc. En general pueden expresarse como formas multilineales, de orden par, de los operadores de espín. El más simple corresponde a una forma bilineal, y puede aparecer en sistemas con  $S > 1/2$ .

Cuando un sistema posee dos electrones desapareados que interaccionan entre sí, aparecen dos estados de distinta energía: uno simétrico (estado triplete,  $S = 1$ ) y otro antisimétrico (estado singlete,  $S = 0$ ) con respecto al intercambio de electrones. Estos dos estados presentarán unas energías relativas y una separación energética entre ellos que dependerá del signo y la magnitud de la integral de canje  $J$ . Las tres configuraciones distintas o subniveles del estado triplete presentan energías diferentes incluso en ausencia del campo magnético externo debido al campo magnético que genera cada electrón sobre el otro (desdoblamiento a campo cero). Ver un ejemplo en la Figura:

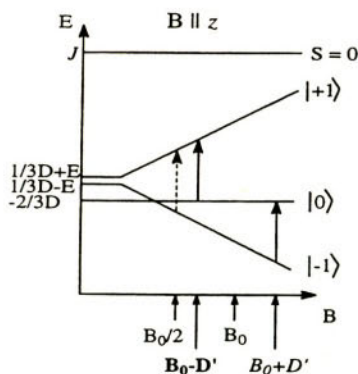


Figura 4. Estados de energías y transiciones electrónicas permitidas correspondientes a  $\Delta M = 1$ , para un sistema  $S = 1$  con  $J > 0$  y  $D > 3E$  en la orientación canónica  $B \parallel z$

Podemos decir que, en el caso más sencillo de un estado  $S = 1$ , la componente de desdoblamiento a campo cero del hamiltoniano de espín será:

$$H_{fs} = \overline{SDS}$$

Donde  $\overline{D}$  es un tensor simétrico de traza nula. La resolución del determinante secular correspondiente demuestra que se puede escribir la solución en función de dos únicos parámetros,  $\mathbf{D}$  y  $\mathbf{E}$  que definen totalmente el sistema. Es importante destacar que el parámetro  $\mathbf{D}$  depende de la distancia promedio que hay entre los dos electrones que interactúan, mientras que el parámetro  $\mathbf{E}$  sólo depende de la simetría de la función de onda.

Como se puede observar en la Figura 4, el espectro de RPE de un sistema birradicalario presenta dos líneas (flecha sólida) correspondientes a las transiciones  $\Delta M = 1$ , cuya posición es función de la orientación individual de cada molécula o microcristal con respecto al campo aplicado. Además también es diferente la posición en las otras dos orientaciones canónicas del estado triplete (no representadas en la Figura 4), por lo que la forma de los espectros de RPE de soluciones amorfas rígidas o de muestras policristalinas resulta una envoltente de los espectros de todas las orientaciones posibles respecto al campo aplicado  $\mathbf{B}$ . El espectro de RPE consistirá en una zona ancha de adsorciones centrada en la región de  $g = 2$ . Los puntos singulares que presenten estos espectros corresponden a las orientaciones canónicas del birradical respecto al tensor  $\mathbf{D}$ . También se puede apreciar una transición a un valor de campo magnético aproximado de  $B/2$  (flecha de puntos), que corresponde a una transición semi-prohibida que implica un cambio del número cuántico magnético total  $\Delta M = 2$ . Esta transición se denomina *transición a campo mitad*, es una señal que aparece en la zona de  $g = 4$  y que será idéntica para todas las moléculas independientemente de sus orientaciones.

En la Figura 5 se muestra el espectro típico de una especie triplete con simetría axial ( $E = 0$ ), en el que se puede ver que identificando los puntos singulares y midiendo los valores de campo magnético que los separan se pueden determinar los valores absolutos de los parámetros  $\mathbf{D}$  y  $\mathbf{E}$ .

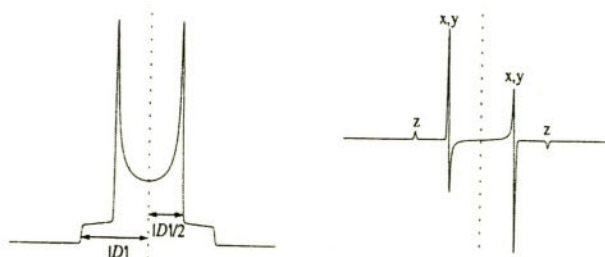


Figura 5. Forma típica de un espectro correspondiente a una especie triplete. A la izquierda se muestra el espectro de absorción calculado y a la derecha la primera derivada



A partir del valor de  $D$  se puede calcular la distancia promedio que separa los dos electrones desapareados del birradical mientras que de  $E$  se obtendrá información sobre la geometría del sistema.

### 2.3.1. VARIACIÓN DE LA INTENSIDAD DE LA SEÑAL DE RPE CON LA TEMPERATURA

Una especie paramagnética ideal, aquella en la que cada radical no experimenta ninguna interacción magnética con otros radicales adyacentes, sigue la ley de Curie. Puesto que la señal de RPE es directamente proporcional a la susceptibilidad magnética estática, el producto  $IT$  se mantiene constante para este tipo de sistemas.  $IT$  es independiente de  $T$ .

La desviación de la intensidad de la señal de RPE de la ley de Curie, puede ser debido a causas muy diversas aunque la principal es la presencia de interacciones magnéticas entre electrones desapareados, ya sea intramoleculares en el caso de poliradicales o intermoleculares en el caso de sistemas moleculares con agregación (dímeros, trímeros, etc.), por lo tanto, la dependencia de la intensidad de la señal con la temperatura en un material, vendrá gobernada, en muchos casos, por la naturaleza y magnitud de la interacción magnética y podrá ser descrita por la ecuación correspondiente en cada caso. Esto nos permite determinar muchas veces el tipo de interacción e incluso, en casos sencillos, calcular la diferencia de energías entre los diferentes estados del sistema. En el caso de un birradical, en el que estado singlete y estado triplete estén próximos energéticamente hablando y accesibles térmicamente, se cumple la ecuación de Bleany Bowers:

$$IT \propto \frac{1}{1 + \frac{1}{3} \exp\left(\frac{-2J}{k_B T}\right)}$$

Un estudio de este tipo nos permite conocer cual es el estado fundamental y también la energía de separación entre singlete y triplete.

### 2.4. Espectros de RPE en sólidos orientados

Los espectros de RPE de sólidos moleculares cristalinos constituidos por especies paramagnéticas constan, normalmente de una sola línea que se caracteriza por su posición, anchura y forma. El tensor  $g$  que se mide experimentalmente en este caso, no es el tensor molecular si no el de la malla cristalina y corresponde, en una primera aproximación a la media de todos los tensores moleculares de las moléculas presentes en el cristal o lo que es lo mismo dada la simetría cristalina, a la media de los tensores de las  $N$  moléculas presentes en la celda unitaria. Para determinar experimentalmente  $g$ , se rota el cristal alrededor de tres ejes perpendiculares y se mide el valor de

$g$  a diferentes orientaciones. A partir de estos datos se puede construir el tensor  $\mathbf{g}$ , que puede ser diagonalizado y obtener así sus valores principales  $g_x$ ,  $g_y$  y  $g_z$ .

En la Figura 6 se representan los espectros de un monocristal del radical 2-nitro-5-hidroxifenil nitronil nitróxido girado alrededor del eje  $c^*$  de  $0^\circ$  a  $180^\circ$ . Se puede apreciar la variación tanto de la posición de la señal (factor  $g$ ) como de la anchura de ésta en función del ángulo que forma el cristal con el campo magnético externo [5].

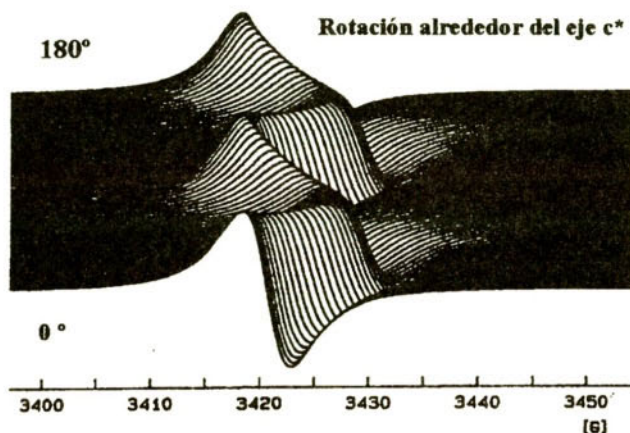


Figura 6. Espectros de RPE de un monocristal del radical 2-nitro-5-hidroxifenil nitronil nitróxido girado alrededor del eje  $c^*$

Mientras que la posición de la señal viene caracterizada por el factor  $g$ , la anchura de línea en sólidos moleculares depende, en un material paramagnético, de lo que se llama *ensanchamiento secular* que depende de variaciones en el campo magnético local. La variación en el campo local pueden ser dinámica o espacial. En el primer caso cada espín, individualmente, está sometido a un campo magnético que varía con el tiempo, mientras que en el segundo caso el campo local presenta pequeñas diferencias a lo largo de toda la muestra. El primer tipo se denomina *ensanchamiento homogéneo*, y da lugar a una línea Lorentziana mientras que el segundo, denominado *ensanchamiento no homogéneo*, da lugar a líneas Gausianas que no son más que la convolución de muchas líneas Lorentzianas.

Si el sistema estudiado no es un paramagneto ideal, es decir, si los espines no son del todo independientes como suele ocurrir en materiales moleculares basados en radicales orgánicos, se pueden considerar fundamentalmente otros dos mecanismos que tienen influencia en la anchura de la señal y que dependen del tipo de interacción magnética que se establece entre espines vecinos. Si la interacción es *dipolar*, su efecto es un ensanchamiento de la señal. Esto se puede entender intuitivamente como que el campo magnético que actúa sobre cada espín, es la superposición del campo exterior aplicado  $\mathbf{B}_0$ , y aquél debido al resto de dipolos magnéticos,  $\mathbf{B}_i$ . Como existe una distribución de las configuraciones de éstos dipolos, se produce una distribución de los campos aplicados a los que aparece la resonancia, dando así lugar a un ensanchamiento de la línea.

Si la interacción es de *intercambio electrónico*, se produce un estrechamiento de la señal. En el límite de intercambio fuerte se provoca, en todos los casos, un colapso a cero del desdoblamiento debido a la interacción hiperfina, y si las entidades paramagnéticas individuales (radicales porejemplo), son equivalentes, como suele ser en el caso de un monocristal, poseerán los mismos tensores  $g$  con ejes principales idénticos y se producirá un estrechamiento de línea.

Puesto que tanto la interacción dipolar como la de canje son de naturaleza anisótropa, la anchura de línea de un monocristal también se comportará de manera anisótropa por lo que su estudio angular y térmico revelará información sobre las interacciones magnéticas, dipolares o de intercambio electrónico existentes en el material. Un ejemplo de lo dicho es la Figura 7, en la que se muestra que la anchura de la señal presenta comportamientos diferentes en función de la dimensionalidad de las interacciones magnéticas del sistema.

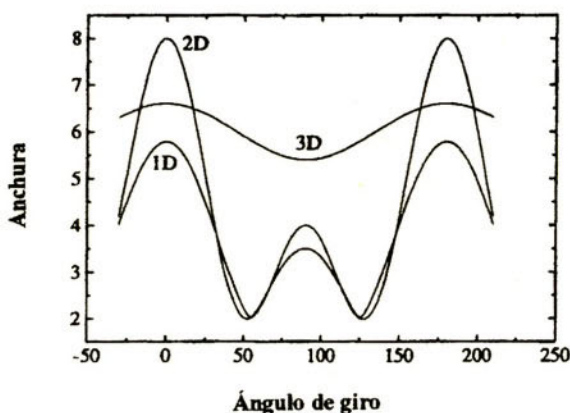


Figura 7. Anisotropías típicas de sólidos moleculares en función de su dimensionalidad magnética

Por último, el estudio de la variación del factor  $g$  o de la anchura de línea del cristal con la temperatura, permite detectar transiciones de fase o estructurales en el material. Estos datos son de particular importancia en los materiales moleculares que suelen presentar un alto grado de polimorfismo por la gran influencia de éste en las propiedades del compuesto.

### 3. Conclusiones

La Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE) es una potente herramienta para determinar la estructura electrónica de radicales orgánicos y complejos de metales de transición, proporcionando diferentes tipos de información en función del diseño del experimento y de las características de la muestra: disolución, sistemas rígidos no orientados (polvo microcristalino, disolución congelada), sólidos orientados (monocristales), etc. Así, un espectro de RPE en disolución diluida



y en condiciones de alta resolución, proporciona, por medio de las constantes de acoplamiento hiperfino isotropas, una medida de la densidad de espín en muchos de los núcleos que forman el radical. La RPE en estado sólido (en especial en monocristal orientado) proporciona datos sobre la anisotropía magnética de los radicales que lo componen, así como de la dimensionalidad y tipo de las interacciones magnéticas intermoleculares en los cristales. En sistemas que presenten propiedades conductoras la RPE puede dar información sobre la anisotropía de la conductividad eléctrica en el cristal y en general también se puede obtener información sobre transiciones estructurales, cambios de fase etc.

#### 4. Referencias

- [1] Cito textualmente: "Just as there is a field of molecular chemistry based on the covalent bond, there is a field of supramolecular chemistry, the chemistry of molecular assemblies and of the intermolecular bond". M. Lehn, *Pure Appl. Chem.* 50 (1978) 871. Y también, "Crystal of an organic compound is the perfect supermolecule". G. R. Desiraju, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 324 (1995) 2311.
- [2] A. Abragan, *The Principles of Nuclear Magnetism*. Oxford University Press. Oxford, 1961.
- [3] J. A. Weil, J. R. Bolton, J. E. Wertz, *Electron Paramagnetic Resonance*, John Wiley & Sons, New York, 1994.
- [4] N. M. Atherton, *Principles of Electron Resonance*, Ellis Horwood Limited, London, 1993.
- [5] J. Cirujeda, Tesis Doctoral, Universidad de Barcelona, 1997.



# LOS IONES PSEUDOHALURO COMO HERRAMIENTAS PARA EL DISEÑO DE MATERIALES MOLECULARES DE ELEVADA DIMENSIONALIDAD

R. Cortés<sup>a,\*</sup>, L. Lezama<sup>b</sup> y T. Rojo<sup>b</sup>

Dept. Química Inorgánica, <sup>a</sup>Aptdo. 450, 01080 Vitoria,

<sup>b</sup>Aptdo. 644, 48080 Bilbao, Spain

## Abstract

Los ligandos pseudohaluro han demostrado, durante los últimos años, poseer una gran versatilidad en sus modos de coordinación y por lo tanto en las arquitecturas estructurales por ellos presentadas. Este hecho ha permitido la obtención de sistemas de dimensionalidad creciente y la aparición de comportamientos magnéticos que muchas veces han resultado inusuales.

*Keywords:* Sistemas moleculares, Estructura, Pseudohaluros, Magnetismo

## 1. Introducción

El diseño de nuevos sistemas magnéticos moleculares de dimensionalidad elevada, a partir de compuestos de coordinación, ha representado un foco de atención durante los últimos años para los químicos inorgánicos. La variedad de la química de coordinación suministra a los químicos sintéticos una elevada cantidad de herramientas para la construcción de arquitecturas moleculares magnéticas, interesantes por sus propiedades, las cuales provienen de la interacción entre sus diferentes subunidades. Las estrategias basadas en la reacción de ligandos terminales y puente

---

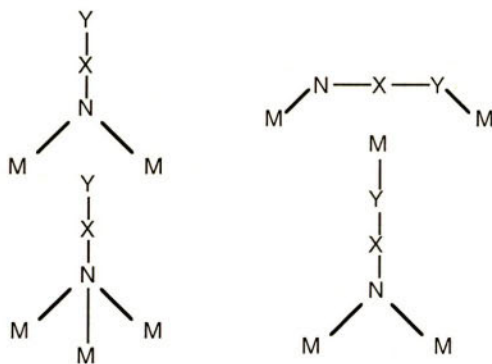
\* Corresponding author, Phone: +34-(9)45-183088; Fax: +34-(9)45-134762; e-mail: qipcomor@lg.ehu.es. Los autores agradecen la financiación del Gobierno Vasco (PI96/39) y del Ministerio de Educación y Cultura, DGES (PB97-0637).



apropiados con iones metálicos paramagnéticos permite la preparación de especies poliméricas cuya nuclearidad y propiedades magnéticas puede, de alguna manera, ser diseñada [1].

Mediante el empleo de grupos puente capaces de generar una interacción de canje significativa, como los iones oxalato y cianuro, se han obtenido redes extendidas de sistemas tanto anti-ferromagnéticos como ferromagnéticos, los cuales muestran orden magnético a bajas temperaturas [2,3]. En este sentido, los ligandos pseudohaluro representan una buena elección para el diseño y obtención de nuevos sistemas magnéticos moleculares.

Estos ligandos son capaces de promover interacciones de canje ferromagnético (puentes cianato, tiocianato y azida en coordinación 1,1 y tiocianato en coordinación 1,3 asimétrica) así como antiferromagnético (grupo azida puente 1,3 y tiocianato 1,3 simétrico). Además, debe destacarse la gran versatilidad en los modos de coordinación que presentan este tipo de iones, dando lugar a la obtención de sistemas de elevada nuclearidad (ver esquema).



Uno de los primeros objetivos fijados para este tipo de iones consistió en la obtención de sistemas dinucleares que presentaran interacciones de carácter ferromagnético. Como se ha indicado, este tipo de interacciones aparecía en sistemas con puentes pseudohaluro en disposición 1,1, los cuales eran bastante inusuales. Nuestro primer trabajo dentro de este campo se realizó con el objetivo de obtener compuestos que presentaran este tipo de puente. A partir de estos primeros estudios, nuestra búsqueda se dirigió hacia la obtención de sistemas de dimensionalidad creciente y que presentaran un carácter inusual, en orden a estudiar sus correlaciones magneto-estructurales. En este trabajo se exponen los resultados estructurales y magnéticos más significativos obtenidos para sistemas dinucleares, así como mono-, bi- y tridimensionales.

## 2. Sistemas Ferromagnéticos

El trabajo llevado a cabo sobre sistemas dinucleares del ion cobre(II) con ligandos haluro nos permitió observar que el empleo de ligandos aromáticos aminados tridentados, de carácter rígido,

favorecía una coordinación en disposición *cis* de los grupos puente alrededor del átomo metálico. Utilizando los halocompuestos de diferentes iones metálicos como precursores, se desarrolló una vía de síntesis encaminada a la obtención de sistemas dinucleares con grupos pseudohaluro puente en posición *cis*. Estos compuestos poseían como fórmula general  $[M(\text{pseudohaluro})_2(L_m)]$  y presentaban grupos puente 1,1 en el caso de los iones aziduro [4] y cianato [5] y grupos puente 1,3 en el caso del ligando tiocianato [6]. La estructura general mostrada por este tipo de sistemas puede observarse en la figura 1.

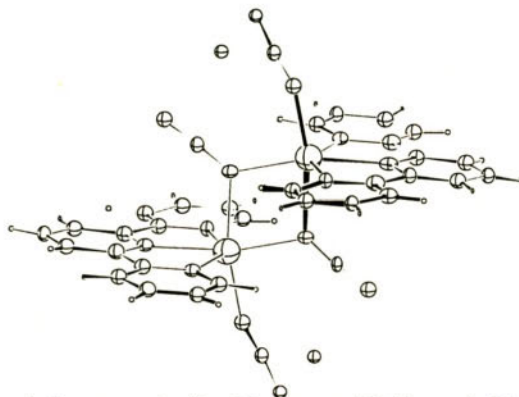


Figura 1. Estructura cristalina del compuesto  $[Mn(N_3)_2\text{terpy}] \cdot 2H_2O$

Todos ellos mostraban acoplamiento de canje de carácter ferromagnético. Los resultados obtenidos para el compuesto de níquel pueden observarse en la figura 2.

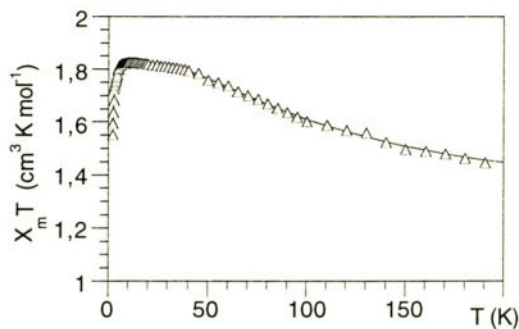


Figura 2. Medidas magnéticas del  $[Ni(N_3)_2\text{terpy}] \cdot H_2O$

El estudio de correlaciones magneto-estructurales para estos compuestos indicaba un aumento del acoplamiento ferromagnético a medida que aumentaba el valor del ángulo puente.

### 3. Sistemas de dimensionalidad creciente

Mediante el empleo de una estrategia de síntesis basada en el aumento de vacantes alrededor del átomo central que pudieran ser ocupadas por los ligandos pseudohaluro, conseguimos incrementar la dimensionalidad y rareza de los compuestos obtenidos. Este aumento de vacantes se lograba sustituyendo los ligandos tridentados empleados inicialmente por bi- y monodentados respectivamente.

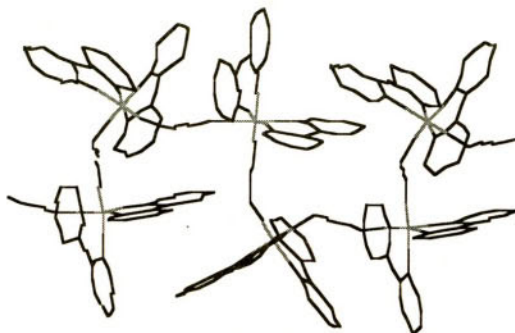


Figura 3. Estructura del compuesto  $[\text{Ni}(\text{N}_3)(\text{bpy})] \cdot (\text{ClO}_4)$

#### 3.1. Sistemas *cis* monodimensionales

La configuración *cis*, favorecida por los ligandos tridentados, puede también obtenerse mediante el empleo de dos ligandos bidentados rígidos y voluminosos que estéricamente impidan la configuración *trans*. Un ejemplo de estos ligandos es la 2,2'-bipiridina, con la cual se pudieron obtener las primeras cadenas *cis* del ligando azida [7].

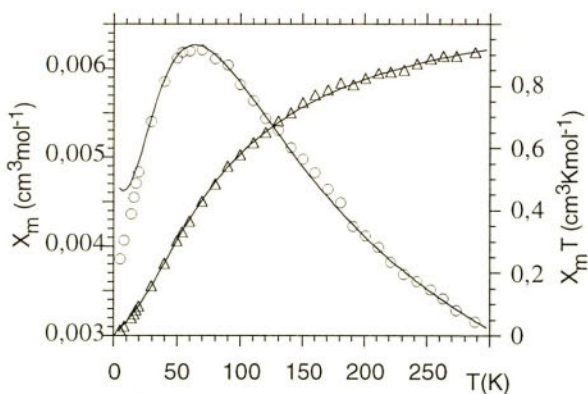


Figura 4. Medidas magnéticas del  $[\text{Ni}(\text{N}_3)(\text{bpy})] \cdot (\text{ClO}_4)$



Dado que estas cadenas poseen puentes azida de tipo 1,3, sus interacciones magnéticas presentan carácter antiferromagnético como puede observarse en la figura 4. El valor obtenido para el parámetro de canje es de  $J = -33.0 \text{ cm}^{-1}$ .

### 3.2. Sistemas monodimensionales alternados

Los sistemas monodimensionales alternados presentan una cierta rareza, y más aún los alternados en el signo. Dentro de los ligandos pseudohaluro, el grupo aziduro muestra una gran habilidad para actuar tanto en coordinación 1,1 como 1,3, dando lugar a interacciones ferromagnéticas y antiferromagnéticas respectivamente. Este hecho permitía prever la posible obtención de sistemas magnéticamente alternados para este grupo puente.

Empleando el ligando bidentado 2,2'-bipiridina como bloqueante y partiendo del ion  $\text{Mn(II)}$  obtuvimos el sistema  $[\text{Mn}(\text{N}_3)_2\text{bipy}]$  [8] que posee la estructura mostrada en la figura 5.

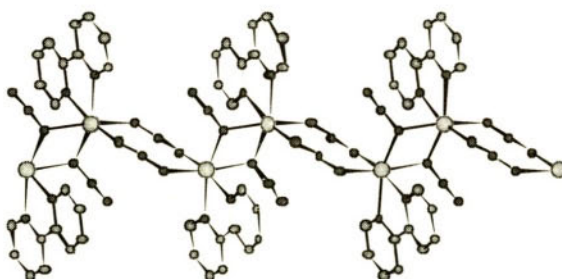


Figura 5. Estructura del compuesto  $[\text{Mn}(\text{N}_3)_2\text{bipy}]$

Las medidas de susceptibilidad magnética para este compuesto se muestran en la figura 6, siendo los valores correspondientes al mejor ajuste del sistema  $J_F = +15.1 \text{ cm}^{-1}$  y  $J_A = -20.5 \text{ cm}^{-1}$ .

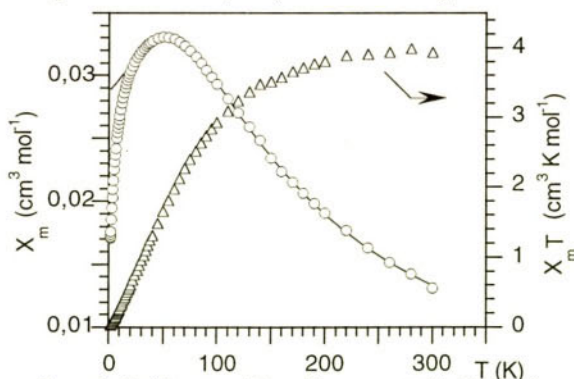


Figura 6. Medidas magnéticas del compuesto  $[\text{Mn}(\text{N}_3)_2\text{bipy}]$

### 3.3. Sistemas bidimensionales alternados

La sustitución del ligando 2,2'-bipiridina por la 2,2'-bipirimidina en el complejo  $[\text{Mn}(\text{N}_3)_2\text{bipy}]$  permitió obtener un sistema bidimensional totalmente novedoso:  $[\text{Mn}(\text{N}_3)_2\text{bipym}]$  [9] (figura 7).

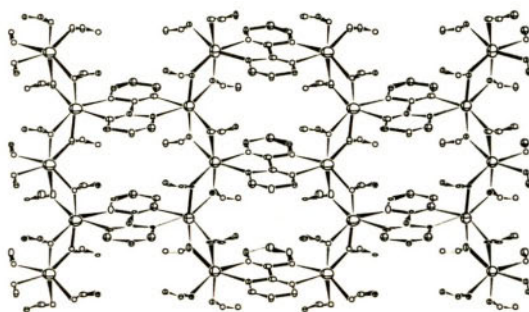


Figura 7. Estructura del compuesto  $[\text{Mn}(\text{N}_3)_2\text{bipym}]$

Este sistema 2D presenta alternancia magnética, dado que los puentes azida 1,1 transmiten interacción de carácter ferromagnético, en tanto que los debidos a la bipirimidina muestran interacción antiferromagnética. Las medidas de susceptibilidad para el mismo se muestran en la figura 8.

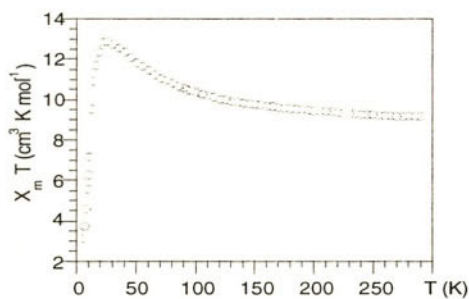


Figura 8. Medidas magnéticas del compuesto  $[\text{Mn}(\text{N}_3)_2\text{bipym}]$

La ausencia de un modelo teórico para el ajuste de los datos magnéticos de este tipo de sistema nos inhabilita para cuantificar numéricamente el valor de los parámetros de canje. No obstante, puede observarse que la interacción predominante posee carácter ferromagnético (incremento del valor de  $\chi_m T$  desde temperatura ambiente hasta 20 K).

### 3.4. *Sistemas tridimensionales*

Finalmente, para lograr un incremento de dimensionalidad, decidimos emplear ligandos monodentados (que permitiesen crear al menos cuatro vacantes alrededor del átomo metálico), e incluso suprimir los ligandos bloqueantes. En este último caso utilizando contracciones adecuadas que permitiesen la entrada de nuevos grupos pseudohaluro.

En el primero de los casos decidimos utilizar ligandos del tipo 4,4'-bipiridina y derivados por su capacidad para actuar como puentes intermetálicos a través de sus extremos opuestos, lo cual posibilitaría un aumento de su nuclearidad.

El primer compuesto obtenido para este tipo de sistemas fue el  $[\text{Mn}(\text{N}_3)_2(4,4'\text{-bipy})]$  [10], cuya estructura puede observarse en la figura 9.

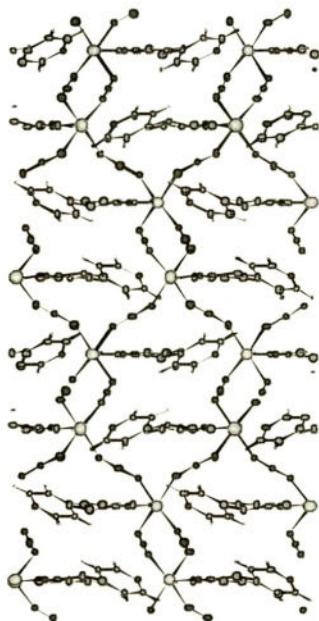


Figura 9. Estructura del compuesto  $[\text{Mn}(\text{N}_3)_2(4,4'\text{-bipy})]$

El compuesto muestra un complejo entramado tridimensional en el que los iones  $\text{Mn}(\text{II})$  presentan una disposición diamantoide, situándose los ligandos bipiridina uniendo vértices opuestos en los huecos de tipo adamanteno.

Las medidas magnéticas de este compuesto se hallan en curso de realización.

Finalmente, con una ausencia total de ligandos bloqueantes, se obtuvo el compuesto  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{Mn}(\text{N}_3)_2]$  [11]. Este compuesto muestra una estructura tridimensional en la cual los iones  $\text{Mn}(\text{II})$  presentan una red de tipo "perovskita", ocupando los cationes tetrametilamonio los



huecos de dicha red (ver figura 10). El compuesto muestra además una transición de fase desde una estructura monoclinica (baja temperatura) hacia una estructura pseudocúbica (alta temperatura).

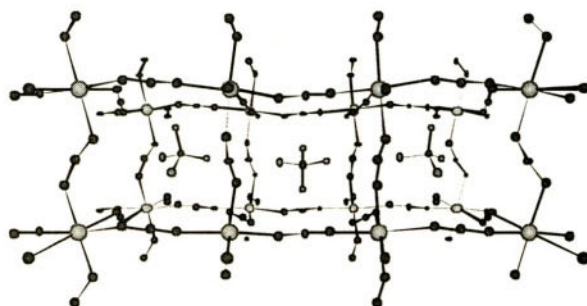


Figura 10. Estructura del compuesto  $[N(CH_3)_4][Mn(N_3)_2]$

Las medidas magnéticas de este compuesto muestran una clara interacción antiferromagnética entre los iones  $Mn(II)$ , en buen acuerdo con la existencia de puentes azida 1,3 uniendo los mismos (figura 11).

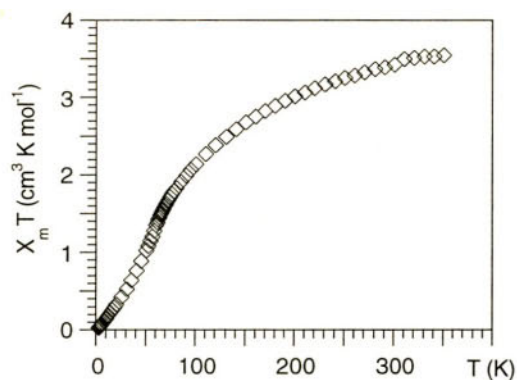


Figura 11. Medidas magnéticas del compuesto  $[N(CH_3)_4][Mn(N_3)_2]$

#### 4. Referencias

- [1] W.R. Entley, G.S. Girolami, *Science*, 268 (1995) 397; S.L. Castro, Z. Sun, C.M. Grant, J.C. Bellinger, D.N. Hendrickson, G.J. Christou, *J. Amer. Chem. Soc.*, 120 (1998) 2365; O. Kahn, *Molecular Magnetism*; VCH Publishers New York, 1993.
- [2] J.S. Miller, J.A. Epstein, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 33 (1994) 385.
- [3] W.R. Entley, G.S. Girolami, *Inorg. Chem.* 33 (1994) 5165 and references therein.
- [4] M.I. Arriortua, R. Cortés, L. Lezama, T. Rojo, X. Solans, M. Font-Bardia, *Inorg. Chim. Acta* 174 (1990) 263; R. Cortés, J.L. Pizarro, L. Lezama, M.I. Arriortua, T. Rojo, *Inorg. Chem.* 33 (1994) 2697.
- [5] M.I. Arriortua, R. Cortés, J.L. Mesa, L. Lezama, T. Rojo, G. Villeneuve, *Trans. Metal Chem.* 13 (1988) 371.
- [6] T. Rojo, R. Cortés, L. Lezama, M.I. Arriortua, K. Urriaga, G. Villeneuve, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1991) 1779.
- [7] R. Cortés, K. Urriaga, L. Lezama, J.L. Pizarro, A. Goñi, M.I. Arriortua, T. Rojo, *Inorg. Chem.* 33 (1994) 4009.
- [8] R. Cortés, L. Lezama, J.L. Pizarro, M.I. Arriortua, X. Solans, T. Rojo, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 33 (1994) 2488.
- [9] R. Cortés, L. Lezama, J.L. Pizarro, M.I. Arriortua, T. Rojo, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 35 (1996) 1810; R. Cortés, M.K. Urriaga, L. Lezama, J.L. Pizarro, M.I. Arriortua, T. Rojo, *Inorg. Chem.* 36 (1997) 5016.
- [10] S. Martin, L. Lezama, M.G. Barandika, J.L. Pizarro, M.I. Arriortua, T. Rojo, R. Cortés, *Chem. Commun. Sometida*.
- [11] F.A. Mautner, R. Cortés, L. Lezama, T. Rojo, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 35 (1996) 78.





# CIANOMETALATOS COMO PRECURSORES DE MATERIALES MAGNÉTICOS MOLECULARES

**E. Colacio**

*Departamento de Química Inorgánica.*

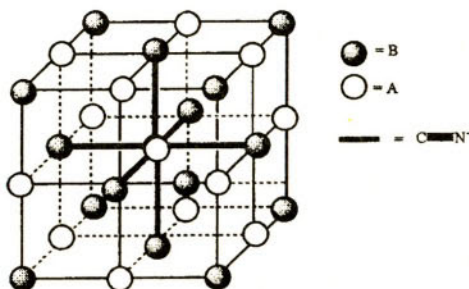
*Facultad de Ciencias. Universidad de Granada. 18071-Granada.*

En esta contribución se da una visión general de las propiedades estructurales y magnéticas de nuevos materiales 1D, 2D y 3D preparados a partir de precursores cianometalatos. Se abordan, en primer lugar, los resultados para los análogos del azul de Prusia, compuestos que se obtienen al ensamblar bloques hexacianometalatos y acuocomplejos de iones de metales de transición, analizando los factores de los que dependen la naturaleza de la interacción magnética y Tc. Posteriormente, se discuten sistemas con menor simetría, preparados a partir de complejos con ligandos inertes al desplazamiento por los bloques hexacianometalatos. Se analizan las posibles estructuras en función de la naturaleza del precursor utilizado y se extraen algunas conclusiones generales acerca de sus propiedades magnéticas.

Uno de los temas de investigación que ha despertado mayor interés en los últimos años, es el diseño de nuevos materiales moleculares polimetálicos con estructuras extendidas y propiedades electrónicas o catalíticas deseadas; principalmente imanes moleculares [1] y materiales inorgánicos con cavidades internas o canales que mimeticen las zeolitas [2]. El método más apropiado, y a veces el único, para preparar dichos sistemas consiste en ensamblar dos bloques precursores, que generalmente son complejos mononucleares de iones de metales de transición; uno de ellos con ligandos terminales, que son capaces de actuar también como ligandos puente, y otro con posiciones de coordinación vacantes o accesibles para los átomos dadores de los ligandos puente.

Uno de los ejemplos más típicos de bloques precursores que se pueden utilizar para dicho fin, lo constituye la familia de los cianometalatos. Su gran diversidad estructural, junto a la capacidad del ligando cianuro para transmitir los efectos electrónicos, hacen de estos materiales una buena elección para una amplia espectro de potenciales aplicaciones por sus interesantes propiedades magnéticas, ópticas, eléctricas, catalíticas, de inclusión, almacenamiento de oxígeno, médicas, etc. [3].

Los bloques hexacianometalato se pueden ensamblar con iones metálicos en disolución acuosa, o sea con acuocomplejos, para dar lugar a compuestos bimetalicos de fórmula general  $A_p[B(CN)_q] \cdot nH_2O$ , que pertenecen a la amplia familia del azul de Prusia  $Fe^{III}_4[Fe^{II}(CN)_6]_3 \cdot 15H_2O$ , un compuesto con estructura FCC, en la que los aniones hexacianometalato y los cationes metálicos ocupan posiciones alternadas en los vértices de los cubos, y en la que la distancia A-CN-B es de alrededor de 5 Å [4].



El azul de Prusia presenta un ordenamiento ferromagnético de largo alcance a una temperatura crítica  $T_c$  de 5.5 K. En este caso, la temperatura crítica es baja, como consecuencia de que sólo los iones  $Fe(III)$  son paramagnéticos y de que la interacción entre ellos, que tiene lugar a través de un puente diamagnético extendido  $NC-Fe(II)-CN$  a 10.6 Å, es débil. Cuando ambos iones metálicos, A y B, son paramagnéticos  $T_c$  aumenta. Ésta ha sido la estrategia que han seguido en los últimos años, primero el grupo de Babel [5], y después los grupos de Verdaguer [6] y Girolami [7], para obtener análogos al azul de Prusia, con temperaturas de Curie cada vez más altas. La investigación sistemática de este tipo de sistemas, cambiando la naturaleza de A y B, permitió al grupo de Verdaguer sobrepasar la barrera de la temperatura ambiente, a finales de 1995, al preparar el compuesto  $V^{II}_{0.4}V^{III}_{0.6}[Cr^{III}(CN)_6]_{0.86} \cdot 2.8H_2O$  con  $T_c = 315$  K, un imán a temperatura ambiente [6].

En los análogos del azul de Prusia los iones metálicos se encuentran en un entorno de coordinación octaédrico, en el que los orbitales d de valencia se encuentran desdoblados en dos conjuntos degenerados, uno  $t_{2g}$ , a más baja energía, y otro  $e_g$ , a energía más alta. Como el ligando cianuro es de campo fuerte y desdobra en gran medida los orbitales d, el ion B es de bajo espín y en consecuencia sólo se ocupan los orbitales  $t_{2g}$ . El comportamiento magnético global del compuesto dependerá del ion metálico A, que es de alto espín y en el que se pueden ocupar tanto los orbitales  $t_{2g}$  como los  $e_g$ . Así, si todos los electrones desapareados de A se encuentran en orbitales  $t_{2g}$ , la contribución  $t_{2g}t_{2g}$  es antiferromagnética y, como consecuencia de su estructura tridimensional, el compuesto será un ferri-imán, siempre y cuando no haya compensación de los espines locales de A y B. Si los electrones desapareados de A ocupan algunos orbitales  $t_{2g}$  y algunos  $e_g$ , la interacción global será también antiferromagnética, pero menos pronunciada que en el caso anterior, y el compuesto será un ferri-imán con una temperatura crítica más baja que en el caso an-



terior. Finalmente, cuando los electrones desapareados de A sólo ocupan orbitales  $e_g$ , la interacción será ferromagnética, y el compuesto será un ferro-imán [8]. Hay que señalar que todos los análogos de azul de Prusia que se conocen hasta ahora siguen estas predicciones, siendo los de tipo ferrimagnético los que presentan  $T_c$  más altas [3].

Para los análogos del azul de Prusia del tipo  $M_A[M_B(CN)_6]_y$ ,  $T_c$  aumenta a medida que lo hacen: (i) la estequiometría  $y$  (ii) el valor absoluto del parámetro de canje entre los iones A y B de  $J_{AB}$  y (iii) el número de electrones desapareados de los iones metálicos  $n_A$  y  $n_B$  [9]. No es de extrañar en vista de ello que los análogos del azul de Prusia que tienen: (a) una relación estequiométrica  $y$  cercana a 1, (b) iones metálicos de bajo peso atómico, como Cr(III), V(II) V(III), que dan lugar a interacciones mayores al tener orbitales  $t_{2g}$  difusos y cercanos entre si y con los orbitales  $\pi$  antienlazantes del  $CN^-$  y (c) con dos o tres electrones desapareados en los orbitales  $t_{2g}$  (el mayor número posible es tres) sean los que presenten mayores  $T_c$  [6,10].

Aunque estos materiales pueden ser considerados como imanes moleculares porque se sintetizan a temperatura ambiente a partir de disoluciones de precursores cianometalatos muy bien caracterizados, o sea utilizando métodos de Química Molecular, sin embargo, son más parecidos a los imanes iónicos en lo que respecta a la posibilidad de modular sus propiedades magnéticas. Por ello, estos materiales se encuentran en la frontera entre la Química Molecular y la de Estado Sólido.

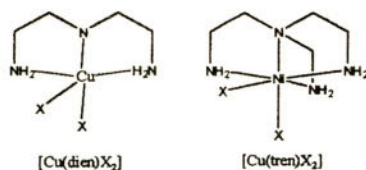
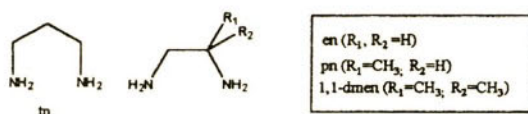
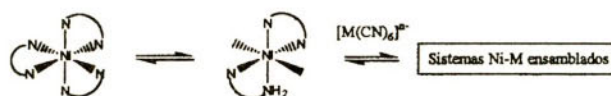
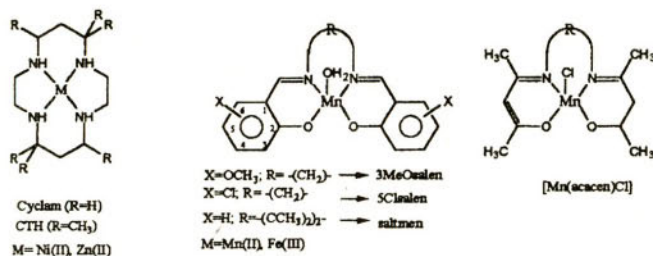
Cuando se utiliza como contraión del hexacianometalato un catión más voluminoso que el  $K^+$ , que no puede ser albergado en los huecos tetraédricos de la estructura cúbica centrada en las caras, o bien se utiliza un bloque heptacianometalato, se obtienen compuestos de menor simetría que los análogos del azul de Prusia y más fácilmente cristalizables (Tabla 1). Un aspecto muy interesante de los compuestos obtenidos a partir del bloque  $[Mo(CN)_7]^{+}$  es que se pudieron realizar sobre ellos medidas magnéticas de monocristal, las cuales mostraron que en la fase ordenada los compuestos son muy anisotrópicos, como consecuencia de la anisotropía estructural y de la anisotropía local del ion  $Mo^{III}$  de bajo espín.

Para obtener sistemas bimetalicos extendidos moleculares con ligandos puente cianuro, en los que la modulación de las propiedades magnéticas pueda llevarse a cabo al variar la parte orgánica de la molécula, permitiendo, asimismo, la introducción de otras propiedades físicas en el sistema, además de las magnéticas, la mejor estrategia es utilizar en lugar de un acuocomplejo, complejos de iones metálicos con ligandos que no puedan ser desplazados por el bloque cianometalato y con posiciones de coordinación vacantes y/o accesibles al ligando cianuro. Siguiendo este procedimiento híbrido se han preparado una gran variedad de estos nuevos sistemas con simetría más baja que los análogos del azul de Prusia, pero con estructuras fascinantes e interesantes propiedades magnéticas. Los complejos con dos posiciones de coordinación vacantes o accesibles que se han utilizado como bloques precursores se recogen en el esquema:

Los átomos de nitrógeno de los grupos cianuro pueden entrar en las posiciones vacantes en el caso de los complejos con macrociclos, o bien puede desplazar a moléculas de agua o ligandos cloruro en el resto de los complejos. Los datos magneto-estructurales más relevantes para los com-



puestos obtenidos al ensamblar estos complejos precursores y bloques hexacianometalato se recogen en las tablas 2 a 5.



Hay que señalar que, en general, la naturaleza de la interacción magnética entre dos iones metálicos vecinos a través de ligandos cianuro puente en estos sistemas extendidos sigue las reglas de simetría que se aplican en los análogos del azul de Prusia y que afectan a los orbitales que contienen electrones desapareados. Sin embargo, como la simetría local de los iones metálicos disminuye y los fragmentos M-CN-M se desvían de la linealidad, la aplicabilidad de las reglas de simetría para explicar la naturaleza de la interacción se reduce. Por ejemplo, los compuestos **7** y **11**, en los que los iones metálicos, que en una geometría octaédrica ideal, sólo tienen electrones desapareados en los orbitales  $t_{2g}$ , deberían presentar un comportamiento global antiferromagnético y, sin embargo, la interacción es de naturaleza ferromagnética. Por otra parte, si comparamos los compuestos **13** y **14**, que tienen el mismo tipo de estructura e involucran a los mismos iones metálicos, el primero presenta una interacción ferromagnética, mientras que en el segundo es ferromagnética. En cada caso el comportamiento observado es un sutil compromiso entre contribuciones opuestas ferro- y antiferromagnéticas, de modo que pequeños cambios en la geometría local de

los iones metálicos o en la geometría del fragmento M-CN-M pueden conducir a cambios significativos o incluso a la inversión del acoplamiento, como ocurre en **13** y **14**.

Un análisis detallado de las tablas 1 a 5 muestra que, al igual que en los análogos del azul de Prusia, el ordenamiento magnético tiene lugar a mayor temperatura a medida que aumenta la dimensionalidad y a medida que el ion metálico de bajo espín tiene menor número atómico. Además, se observa una tendencia en los compuestos bidimensionales, que tienen interacciones antiferromagnéticas apreciables entre capas, a comportarse como meta-ímanes, compuestos que presentan una transición inducida por el campo desde un estado antiferromagnético a uno ferromagnético. Sólo en los compuestos de tipo I, cuando la separación entre capas es suficiente como para que las interacciones antiferromagnéticas desaparezcan, se observan ordenamientos ferromagnéticos.

Cuando se utilizan complejos precursores que sólo tienen una posición de coordinación accesible para ensamblarlos con los bloques cianometalato se obtienen compuestos polinucleares dimensión cero. Estas entidades discretas, que tienen estados fundamentales con un alto espín, espín de hasta 27/2 [32], pertenecen a una nueva clase de materiales (nanomateriales), que presentan unas propiedades magnéticas muy originales.

Finalmente, hay que señalar que la investigación en el campo de los imanes moleculares basados en bloques cianometalato no está dirigida a reemplazar los imanes existentes, sino a concebir nuevos sistemas con nuevos tipos de funcionalidad, materiales que se conocen como de segunda generación. Por ejemplo, se han preparado materiales en los que se puedan controlar las propiedades magnéticas a través de un estímulo externo de tipo electroquímico u óptico [33]. Otros sistemas de gran interés serían los materiales híbridos orgánicos-inorgánicos, en los que la parte inorgánica es un sistema extendido con puentes cianuro y la parte orgánica moléculas con interesantes propiedades físicas. Los primeros pasos en esta dirección han mostrado que es posible, por ejemplo, sustituir en el compuesto **12** el ion tetraetilamonio un éter corona que encapsula un ion potasio.

Tabla 1. *Datos magneto-estructurales para sistemas cianometalato/acuocomplejo*

Compuesto	Estructura	Inter.	Orden/Tc	Ref.
<b>1</b> $\text{NMe}_4[\text{MnFe}(\text{CN})_6] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	1D (tipo A)	AF	FI/Tc = 9.3 K	11
<b>2</b> $\text{NMe}_4[\text{MnMn}(\text{CN})_6] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	1D (tipo A)	AF	FI/Tc = 29 K	5
<b>3</b> $\text{NMe}_4[\text{MnCr}(\text{CN})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	2D (tipo B)	AF	FI/Tc = 59 K	5
<b>4</b> $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Mo}(\text{CN})_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ( $n = 4$ ó $4.75$ )	3D 7 CN puente unidades $\text{Mo}_2\text{Mn}_2$	F	F/Tc = 51 K Anisotrópico	12
<b>5</b> $\text{K}_2\text{Mn}_3(\text{H}_2\text{O})_6[\text{Mo}(\text{CN})_6]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	2D doble capa (tipo C)	F	F/Tc = 39 K / Anisotrópico	13

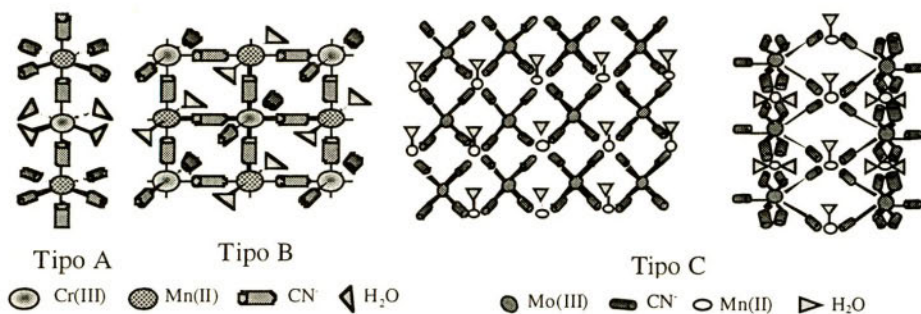


Tabla 2. Datos magnetoestructurales para sistemas cianometalato/complejos macrociclo

Compuesto	Estructura	Int.	Ordenamiento	Ref.
6 [Ni(cyclam)] <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sub>2</sub> ·12H <sub>2</sub> O	2D (tipo E)	F	AF/T <sub>N</sub> = 7.7 K M/SC	14
7 [Fe(cyclam)][Fe(CN) <sub>6</sub> ]·6H <sub>2</sub> O	1D (tipo D)	F	AF/T <sub>N</sub> = 5.5 K M/SC	15
8 [Ni(cyclam)] <sub>3</sub> [Mn(CN) <sub>6</sub> ] <sub>2</sub> ·12H <sub>2</sub> O	2D (tipo E)	F	AF/T <sub>N</sub> = 17 K/M	16
9 [Ni(CTH)] <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sub>2</sub> ·12H <sub>2</sub> O	2D (tipo E)	F	No	16
10 [Ni(cyclam)] <sub>3</sub> [Cr(CN) <sub>6</sub> ] <sub>2</sub> ·20H <sub>2</sub> O	2D (tipo E)	F	No	17
11K [Cu(cyclam)][Fe(CN) <sub>6</sub> ]·4H <sub>2</sub> O	1D (tipo D)	F	No	16
12 {Fe(CN) <sub>6</sub> [Zn(cyclam)] <sub>2</sub> } [Zn(cyclam)][Fe(CN) <sub>6</sub> ]	1D (tipo D)	—	—	16

M = Metaimán; F = Ferromagnético; SC = Spin canting.

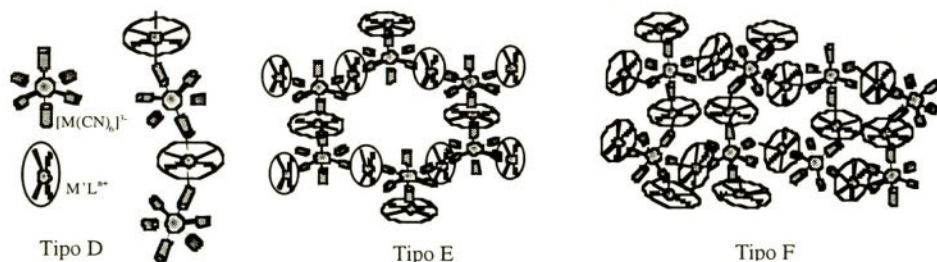
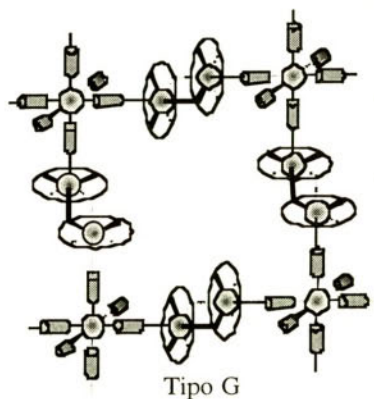




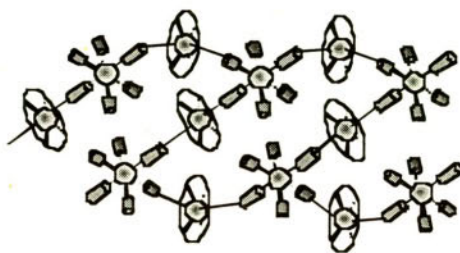
Tabla 3. Datos Magnetoestructurales de compuestos cianometalato/complejos base Schiff

Compuesto	Estructura	Int.	Ordenamiento	Ref
11 $K[Mn(3-MeO-salen)]_2 [Fe(CN)_6] \cdot 2DMF$	2D (tipo F)	F	$AF/T_N = 9.2 \text{ K/M}$	18
12 $[Net_4][Mn(5-Cl-salen)]_2 [Fe(CN)_6]$	2D (tipo F)	AF	$AF/T_N = 4.0 \text{ K/M}$	19
13 $\{Mn(saltmen)\}_4 \{Fe(CN)_6\} ClO_4 \cdot 2H_2O$	2D (tipo G)	F	$F/T_c = 4.5 \text{ K}$	18
14 $[(NEt_4)\{Fe(salen)\}_2 \{Fe(CN)_6\}]$	2D (tipo F) $Fe_4(BS)Fe_4(AS)$	F	$AF/T_N = 6.0 \text{ K/M}$	20
15 $\{Fe(salen)\}_3 \{Fe(CN)_6\} (MeOH)_2 \cdot 3H_2O$	2D (tipo F) $Fe_4(BS)Fe_4(AS)$	F	No	20
16 $[NEt_4]_2[Mn(acen)][Fe(CN)_6]$	1D (tipo D)	F	$F/T_c = 1.9 \text{ K}$	21

AS = Alto Spin; BS = Bajo Spin.



Tipo G



Tipo H

Tabla 4. Datos magnetoestructurales para los sistemas cianometalato/complejos diamina

Compuesto	Estructura	Inter.	Ordenamiento	Ref
17 $[Ni(en)_2]_3 [Fe(CN)_6] \cdot 2H_2O$	1D (tipo H)	F	$AF/T_N = 18.6 \text{ K}$ Meta-imán	22
18 $[Ni(en)_2]_3 [Co(CN)_6] \cdot 2H_2O$	1D (tipo H)	No	No	23
19 $[Ni(pn)_2]_2 [Fe(CN)_6] ClO_4 \cdot 2H_2O$	2D (tipo I)	F	$AF/T_N = 9.9 \text{ K/M}$	24
20 $[Ni(1,1-dmen)_2]_2 [Fe(CN)_6] \cdot OCF_3SO_3 \cdot 2H_2O$	2D (tipo I)	F	$F/T_c = 9.5 \text{ K}$	25
21 $[Ni(1,1-dmen)_2]_2 [Fe(CN)_6] \cdot OBzO \cdot 6H_2O$	2D (tipo I)	F	$F/T_c = 9.3 \text{ K}$	25
22 $[Ni(1,1-dmen)_2]_2 [Fe(CN)_6] N_3 \cdot 4H_2O$	2D (tipo I)	F	$F/T_c = 9.7 \text{ K}$	25
23 $[PPh_4][Ni(pn)_2][Cr(CN)_6] \cdot H_2O$	1D (tipo A)	F	No	26
24 $[PPh_4][Ni(pn)_2][Fe(CN)_6] \cdot H_2O$	1D (tipo A)	F	No	26
25 $[PPh_4][Ni(pn)_2][Co(CN)_6] \cdot H_2O$	1D (tipo A)	No	No	26
26 $[Ni(en)_2]_3 [Fe^{II}(CN)_6] \cdot (PF_6)_2$	3D (tipo I)	F	No	27
27-28 $[Ni(tn)_2]_3 [Fe^{II}(CN)_6] \cdot X_2$ ( $X = PF_6, ClO_4$ )	3D (tipo I)	F	No	27

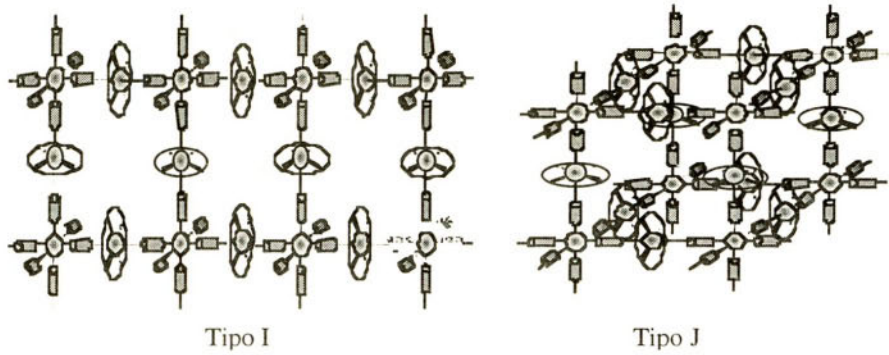
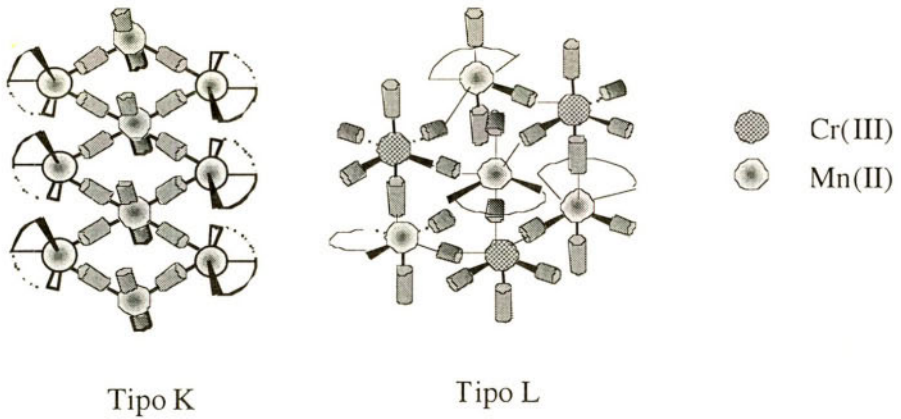


Tabla 5. *Datos magnetoestructurales para los sistemas cianometalato/ complejos de triaminas y tetraminas acíclicas*

Compuesto	Estructura	Inter.	Ordenam.	Ref
29 $[\text{Cu}(\text{dien})]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1D (tipo K)	F	No	28
30 $[\text{Cu}(\text{dien})]_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1D (tipo K)	F	No	29
31 $[\text{Ni}(\text{tren})]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	3D	F	$\text{FI/Tc}=8\text{ K}$	30
32 $[\text{Mn}(\text{en})]_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	3D (tipo L)	AF	$\text{FI}/69\text{K}$	31



## 1. Referencias

- [1] a) *Magnetic Molecular Materials*; D. Gatteschi, O. Kahn, J.S. Miller, F. Palacio, Eds.; NATO ASI Series E198, Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, The Netherlands, 1991. b) *Magnetism: A Supramolecular Function*; O. Kahn, Ed.; NATO ASI Series C484, Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, The Netherlands, 1996. c) *Molecular Magnetism: From the Molecular Assemblies to the Devices*; E. Coronado, P. Delhaés, D. Gatteschi, J.S. Miller, J.S., Eds.; NATO ASI Series E321, Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, The Netherlands, 1996. d) *Research Frontiers in Magnetochemistry*; C.J. O' Connor, Ed.; World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd.: Singapore, 1993. e) O. Kahn, *Adv. Inorg. Chem.* 1995, **43**, 179. f) Kahn O. *Molecular Magnetism*. VCH. New York, 1993.
- [2] F.B. Hoskins, R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.* 1990, **112**, 1546. B. Abrahams, B.F. Hoskins, D.M. Michail, R. Robson, *Nature*, 1994, **369**, 727. S.R. Batten, B.F. Hoskins, R. Robson, *Angew. Chem. Int. De. Engl.* 1995, **34**, 820. O.M. Yaghi, G. Li, H. Li, *Nature* 1995, **378**, 703. M.O. Yaghi, G. Li, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1995, **34**, 207.
- [3] K. R. Dumbar, R. A. Heintz, *Prog. Inorg. Chem.*, 1997, **45**, 283.
- [4] A. Ludi, H.U. Güdel, *Struct. Bonding*, 1973, **14**, 21.
- [5] D. Babel, Comments, *Inorg. Chem.*, 1986, **5**, 285.
- [6] S. Ferlay, T. Mallah, R. Ouahes, P. Veillet, M. Verdaguer, *Nature*, 1995, **378**, 701.
- [7] W. Entley and G. S. Girolami, *Science*, 1995, **268**, 397.
- [8] O. Kahn, *Nature*, 1995, **378**, 667.
- [9] S. Ferlay, T. Mallah, R. Ouahes, P. Veillet, M. Verdaguer, *Inorg. Chem.* 1999, **38**, 229.
- [10] E. Dujardin, S. Ferlay, X. Phan, C. Desplanches, C. Cartier dit Moulin, P. Saintavit, F. Baudet, E. Dartyge, P. Veillet, M. Verdaguer, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**, 11347.
- [11] H. Heinkel, D. Babel, *Z. Naturforsch.*, 1984, **39b**, 880.
- [12] J. Larionova, R. Clerac, J. Sanchiz, O. Kahn, S. Golhen and L. Ouahab, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**, 13088.
- [13] J. Larionova, O. Kahn, S. Gohlen, L. Ouahab, R. Clérac, *J. Am. Chem. Soc.* 1999, **121**, 3349.
- [14] E. Colacio, J. M. Domínguez-Vera, M. Ghazi, R. Kivekäs, F. Lloret, J. M. Moreno, H. Stoeckli-Evans, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* En prensa.
- [15] E. Colacio, J. M. Domínguez-Vera, M. Ghazi, R. Kivekas, M. Klinga and J. M. Moreno, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1998, 1071.
- [16] E. Colacio, J. M. Domínguez-Vera, M. Ghazi, R. Kivekäs, F. Lloret, J. M. Moreno, H. Stoeckli-Evans, manuscrito en preparación.
- [17] S. Ferlay, T. Mallah, J. Vaisserman, F. Bartolomé, P. Veillet and M. Verdaguer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1996, 2481.
- [18] H. Miyasaka, N. Matsumoto, H. Okawa, N. Re, E. Gallo, C. Floriani, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**, 981.
- [19] H. Miyasaka, N. Matsumoto, N. Re, E. Gallo, C. Floriani, *Inorg. Chem.*, 1997, **36**, 670.
- [20] N. Re, R. Crescenzi, C. Floriani, H. Miyasaka, N. Matsumoto, *Inorg. Chem.*, 1998, **37**, 2717.



- [21] N. Re, E. Gallo, C. Floriani, H. Miyasaka, N. Matsumoto, *Inorg. Chem.*, 1996, **35**, 6004.
- [22] M. Ohba, N. Maruono, H. Okawa, T. Enoki, J.M. Latour, *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, **116**, 11566.
- [23] M. Ohba, N. Fukita, H. Okawa, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1997, 1733.
- [24] M. Ohba, H. Okawa, T. Ito, A. Ohta, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1995, 1545.
- [25] M. Ohba, H. Okawa, N. Fukita, Y. Hashimoto, *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, **119**, 1011.
- [26] M. Ohba, N. Usuki, N. Fukita, H. Okawa, *Inorg. Chem.*, 1998, **37**, 3349.
- [27] N. Fukita, M. Ohba, H. Okawa, K. Matsuda, H. Iwamura, *Inorg. Chem.*, 1998, **37**, 842.
- [28] H.-Z. Kou, D.-Z. Liao, P. Cheng, Z.-H. Jiang, S.-P. Yan, G.L. Wang, X.-K. Yao, H.-G. Wang, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1997, 1503.
- [29] D.G. Fu, J. Chen, X.S. Tan, L. J. Jiang, S. W. Zhang, P.J. Zheng, W.X. Tang, *Inorg. Chem.* 1997, **36**, 220.
- [30] M. Salah El Fallah, E. Rentschler, A. Caneschi, R. Sessoli and D. Gatteschi, *Angew. Chem., Int. Ed. Eng.*, 1996, **35**, 9047.
- [31] M. Ohba, N. Usuki, N. Fukita, H. Okawa, *Angew. Chem. Int. Ed.* 1999, **38**, 12.
- [32] T. Mallah, C. Auburger, M. Verdaguer and P. Veillet, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1995, 61; A. Sculler, T. Mallah, M. Verdaguer, A. Nivorozhkin, J. Tholence and P. Veillet, *New J. Chem.*, 1996.
- [33] O. Sato, T. Iyoda, A. Fujishina and K. Hashimoto, *Science*, 1996, **271**, 46; O. Sato, T. Iyoda, A. Fujishina and K. Hashimoto, *Science*, 1996, **272**, 704.
- [34] H. Miyasaka, H. Okawa, A. Miyazaka, T. Enoki, *Inorg. Chem.* 1998, **37**, 4878.

# **Comunicaciones**





# SENSORES BASADOS EN PELÍCULAS DE LANGMUIR-BLODGETT DE BISPHTHALOCIANINAS DE LANTÁNIDOS PARA LA DETECCIÓN DEL AROMA DEL ACEITE DE OLIVA

N. Gutiérrez<sup>a</sup> y M.L. Rodríguez-Méndez<sup>b</sup>

<sup>a</sup>*Dpto. Física de la Materia Condensada.*

*Facultad de Ciencias. Universidad de Valladolid.*

*Prado de la Magdalena s/n. 47011 Valladolid. Spain*

<sup>b</sup>*Dpto. Química Inorgánica E.T.S. Ingenieros Industriales.*

*Universidad de Valladolid. Pº del Cauce s/n. 47011 Valladolid. Spain.*

*Tlf.34-983-423540. FAX:34-983-423310.e-mail:mluz@dali.eis.uva.es*

## Abstract

En este trabajo se ha estudiado la posible aplicación de las películas Langmuir-Blodgett (LB) de diferentes ftalocianinas de lantánidos como sensores para la detección de los componentes orgánicos volátiles (VOCs) responsables del aroma del aceite de oliva. Para ello se han analizado los cambios de conductividad que sufren estas películas cuando son expuestas al aroma procedente de diferentes tipos de aceite de oliva extra virgen. También se ha estudiado la importancia de la matriz en la liberación de los VOCs responsables del aroma. Con este fin se han comparado las respuestas obtenidas al exponer los sensores a VOCs puros y a VOCs disueltos en una matriz de aceite de oliva desodorizado.

**Palabras clave:** Ftalocianina, Bisftalocianina, Películas de Langmuir-Blodgett, aceite de oliva, nariz electrónica.

## 1. Introducción

Las ftalocianinas han sido objeto de numerosos estudios durante los últimos años debido a sus interesantes propiedades [1]. Es bien conocido el hecho de que las ftalocianinas son sensibles a gases oxidantes o reductores como NO<sub>x</sub> o NH<sub>3</sub> [2]. Esta reactividad es de especial interés en el caso de Bisftalocianinas de Lantánidos (LnPc<sub>2</sub>), que son compuestos tipo sandwich

donde el átomo de metal lantánido está coordinado con dos anillos de ftalocianina. Estas moléculas tienen una conductividad intrínseca particularmente alta [3] y su reactividad frente a gases aceptores o dadores de electrones es especialmente intensa [3]. En los últimos trabajos realizados por nuestro grupo, se apuntó la posibilidad de utilizar sensores basados en películas delgadas de LnPc2 para la detección de los compuestos orgánicos volátiles, que son los responsables de los aromas [4]. En particular nuestro grupo está interesado en la posible aplicación de películas delgadas de LnPc2 como sensores de aroma de aceite de oliva.

La industria del aceite de oliva es muy importante sobre todo en los países mediterráneos y el estudio del aroma del aceite de oliva es un problema muy complejo debido a que un aceite de oliva contiene más de 100 componentes volátiles [5]. La percepción aromática del aceite depende de la interacción mutua de todos estos componentes pues los aromas no tienen por qué ser aditivos sino que pueden tener lugar efectos sinérgicos.

En este trabajo se han utilizado películas LB para la detección de los VOCs presentes en el aroma del aceite de oliva. También se han empleado para estudiar el efecto de una matriz en la liberación del aroma de los compuestos individuales. Para esto se ha empleado como matriz un aceite de oliva desodorizado al que denominamos 'aceite plano' al que se han añadido diferentes VOCs.

Se han estudiado los cambios en la conductividad de las películas LB de diferentes LnPc<sub>2</sub> frente a la composición del espacio en cabeza del aceite plano enriquecido con compuestos orgánicos (alcoholes, ácidos y aldehídos) y también la influencia de distintos parámetros como la proporción de ácido araquídico utilizado en la preparación de las películas LB, el efecto en la selectividad de los substituyentes (grupos terbutilo), la naturaleza del átomo central, el número de monocapas LB empleado en la realización de los sensores etc.

## 2. Experimental

Todas las películas LB se prepararon a partir de disoluciones  $10^{-4}$  M de LnPc<sub>2</sub> en triclorometano estabilizado con amileno mezcladas con ácido araquídico en proporción 1:1. La disolución se deposita en una subfase acuosa y tras la evaporación del disolvente, se comprime la monocapa hasta que alcanza una presión de 22mN/m. La transferencia se realizó a una velocidad de 10mm/min sobre sustratos de vidrio con electrodos interdigitados de ITO. Se han empleado ftalocianinas de distintos lantánidos (Lu, Pr y Eu) y ftalocianinas con substituyentes terbutílicos (Pc<sub>2</sub><sup>t</sup>Pr).

El aceite de oliva desodorizado se obtuvo extrayendo los componentes volátiles calentando la muestra a 230° y arrastrándolos con un flujo de vapor de agua. A este aceite, que se emplea como matriz, se le añadieron diferentes volátiles orgánicos pertenecientes a los principales grupos de moléculas responsables del aroma, en disoluciones 0.2M en aceite plano.

De cada una de las muestras se introdujeron 100μl en viales de 11 ml y se hicieron llegar a los sensores mediante un flujo de aire seco de 100ml/min.

Los sensores se expusieron a los vapores de VOCs puros y de las disoluciones de VOCs en la matriz de aceite plano y se midió la variación de conductividad que presentaban los sensores frente a los diferentes aromas.

### 3. Resultados

La interacción de las películas delgadas de  $\text{LnPc}_2$  con el espacio en cabeza de las disoluciones de VOCs puros disueltos en aceite plano, produce una fuerte variación en la resistividad de las películas.

La Figura 1 muestra una respuesta típica de una película de  $\text{LnPc}_2$  cuando se la expone al aroma de una matriz de aceite plano enriquecida con diferentes VOCs. El cambio en la resistividad causado por la disolución de n-butil-acetato en la película delgada es menos intenso que el cambio producido por la disolución de hexanol o hexanal en aceite plano. El cambio relativo de la resistencia de las películas expuestas al espacio en cabeza producido por la disolución de hexanal es mayor que el observado para la disolución de hexanol. El cambio es mucho mayor cuando el espacio en cabeza estudiado es el de la disolución de ácido acético.

La figura 2 muestra una respuesta típica de una película de  $\text{LnPc}_2$  cuando se la expone a diferentes VOCs puros. Teniendo en cuenta la figura 1 y la figura 2 podemos observar que la diferencia de comportamiento se debe al efecto de la matriz.

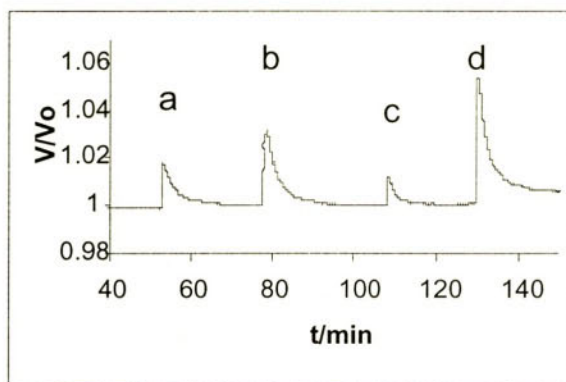


Figura 1. Respuesta de un sensor de bisftalocianina de Praseodimio ( $\text{PrPc}_2$ ) al espacio en cabeza de disoluciones 0.2M en aceite plano de (a) hexanol, (b) hexanal, (c) aceite plano sin aditivos, (d) ácido acético, en términos de voltaje.

También se realizó el estudio de la influencia de la proporción de ácido araquídico en la señal de respuesta. Se observa que a medida que aumentamos la proporción de dicho ácido, la diferencia entre las señales debidas a la distinta composición de los espacios en cabeza introducidos, se hace cada vez menor; por lo tanto como es necesaria la utilización de este ácido, se optó por emplear siempre la misma proporción de ácido araquídico que de Bisftalocianina de Lantánidos.



#### 4. Conclusiones

Las películas L.B. de  $\text{LnPc}_2$  cambian su conductividad cuando se las expone al espacio en cabeza del aceite plano enriquecido con los compuestos orgánicos (alcoholes, ácidos y aldehídos) responsables del aroma del aceite de oliva. El papel de la matriz es muy importante en la liberación de los distintos aromas. Como se puede apreciar en este trabajo, el comportamiento de las películas LB cuando las exponemos al espacio en cabeza de VOCs puros es distinto del comportamiento de dichas películas cuando el espacio encabeza es de VOCs disueltos en una matriz de aceite plano.

También se ha comprobado que cantidades crecientes de ácido araquídico en el proceso de formación de las monocapas LB provocan una selectividad menor de dichas monocapas ante la presencia de volátiles orgánicos.

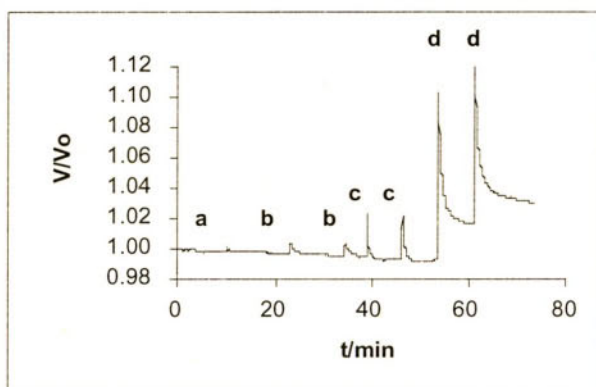


Figura 2. Respuesta de un sensor de bisftalocianina de Praseodimio ( $\text{PrPc}_2$ ) debido al espacio en cabeza de (a) aceite plano (b) hexanal, (c) hexanol, (d) ácido acético

#### Agradecimientos

Estamos muy agradecidos a CICYT (Grant nº OLI-96-2172) por el soporte económico.

#### Referencias

- [1] C.C. Leznoff, A.B.P. Lever, Phthalocianinas. Properties and Applications, Vols. 1-4. VCH Publishers, New York 1989-1996.
- [2] A.W. Snow and W.R. Barger, in C.C. Leznoff and A.B.P. Lever (eds.), Phthalocyanine. Properties and Applications, Vol.1. VCH, New York 1989 pp.341-392.



- [3] CH. Ziegler, J. Buler, D. Martin, W. Göpel, Electronic structure and electrical properties of monomeric LuPc2 and polymeric (PcGaF)<sub>n</sub> phthalocyanine, *Synthetic Metals*, 55-57, 1993, pp91-96.
- [4] Rodríguez-Méndez, J. Souto, J.A. de Saja, Crown ether lutetium bisphthalocyanine as gas sensors, *Sensors and Actuators B* 31, 1996, pp.1-5.
- [5] Olías-Jimenez, F. Gutierrez, Volatile constituents in the aroma of Virgin Olive oil IV Grasas y aceites 31, 1980, pp.391.



# SÍNTESIS DE SISTEMAS FTALOCIANINA-FERROCENO Y FTALOCIANINA-BIPIRIDINA

Ana González Cabello, Purificación Vázquez  
y Tomás Torres

Departamento de Química Orgánica (C-I),  
Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma de Madrid,  
28049-Madrid, Spain

## Abstract

Se han preparado diadas y triadas metalofalocianina-ferroceno y metalofalocianina-bipiridina. Las triadas Pc-Fc-Pc muestran una conformación eclipsada en disolución según estudios preliminares por espectroscopía ultravioleta-visible.

**Palabras clave:** Metalofalocianina, ferroceno, 2,2'-bipiridina

## 1. Introducción

Las ftalocianinas<sup>1</sup> han constituido durante los últimos años un área de gran interés debido fundamentalmente a su potencial aplicabilidad en gran variedad de campos, tales como semiconductores,<sup>2</sup> óptica no lineal,<sup>3</sup> cristales líquidos, sensores de gases, etc. Su versatilidad química y su estabilidad permiten el diseño y construcción de moléculas adecuadas para cada propiedad. Asimismo, su intenso color y sus propiedades redox<sup>4</sup> son la base de muchas de estas aplicaciones.

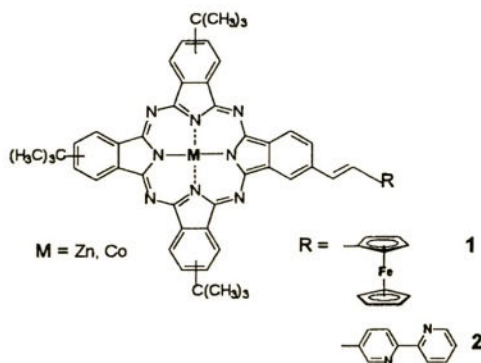
<sup>1</sup> *Phtthalocyanines: Properties and Applications*; Leznoff, C. C.; Lever, A. B. P., editors. Weinheim: VCH, 1989, 1993, 1996; Vols. 1-4.

<sup>2</sup> Simon, J.; Toupance, T. *Intrinsic Molecular Semiconductors: Electronics and Ionoelectronics Finalities* in *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Vol. 10. Supramolecular Technology, ed. D. N. Reinhoudt, Pergamon, Exeter, 1996.

<sup>3</sup> De la Torre, G.; Vázquez, P.; Agulló-López, F.; Torres, T. *J. Mater. Chem.*, **1998**, 822, 1671. *Nonlinear Optics of Organic Molecules and Polymers*; Nalwa, H. S.; Miyata, S. editors. CRC Press, Boca Raton, FL 1997.

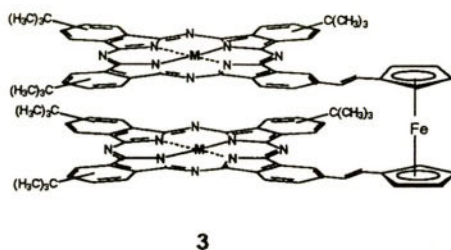
<sup>4</sup> Lever, A. B. P.; Milaeva, E. R.; Speier, G. in *Phtthalocyanines: Properties and Applications*, Leznoff, C. C.; Lever, A. B. P., editors. Weinheim: VCH, 1996; Vol. 3, p. 1. Isago, H.; Leznoff, C.; Ryan, M. F.; Metcalfe, R. A.; Davids, R.; Lever, A. B. P., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1998**, 71, 1039.

La unión de estos sistemas, que presentan un gran número de electrones  $\pi$  deslocalizados, a derivados de ferroceno y polipiridinas, han servido para diseñar diadas y triadas con características electrónicas de gran interés en procesos de transferencia electrónica.



Son numerosos los trabajos publicados en los últimos años sobre este tipo de sistemas.<sup>5</sup> Sin embargo, se conocen muy pocos ejemplos de diadas basadas en ftalocianinas-ferroceno **1** y ftalocianina-polipiridina **2**.<sup>6</sup> De hecho, triadas ftalocianina-ferroceno-ftalocianina **3** y ftalocianina-bipiridina-ftalocianina **4** no habían sido aun descritas.

Inicialmente se sintetizaron los dos tipos de diadas, ftalocianina-ferroceno y ftalocianina-2,2'-bipiridina, unidas covalentemente por medio de un doble enlace, estableciendo así un sistema conjugado.

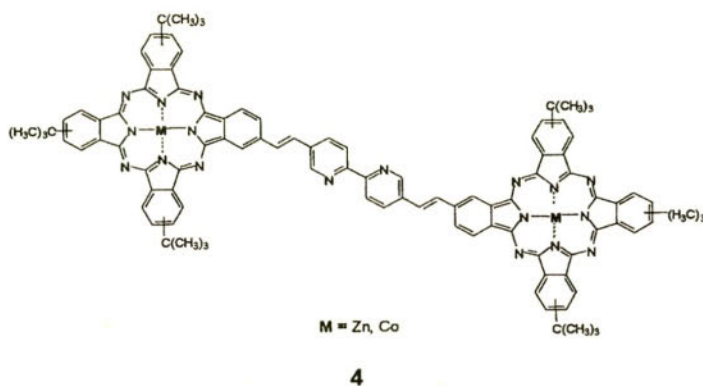


<sup>5</sup> Burrell, A. K.; Campbell, W.; Officer, D. L. *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 1249. Collin, J. P.; Harriman, A.; Heitz, V.; Odobel, F.; Sauvage, J. P. *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 5679. Maiya, G. B.; Barbe, J. M.; Kadish, K. M. *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 2524.

<sup>6</sup> Jin, Z.; Nolan, K.; McArthur, C. R.; Lever, A. B. P.; Leznoff, C. C. *J. Organomet. Chem.* **1994**, 468, 205. Cook, M. J.; Cooke, G.; Jafari-Fini, A. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1715. Dabak, S.; Bekaroglu, O.; *New J. Chem.* **1997**, 21, 267. Silver, J.; Sosa-Sanchez, J. L.; Frampton, C. S. *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 411. Ng, D. K. P. Poster 27. Proceedings of the 2<sup>nd</sup> International Symposium in Phthalocyanines, Edinburgh, 1998. Kimura, M.; T. Hamakawa, T.; Muto, T.; Hanabusa, K.; Shirai, H.; Kobayashi, N. *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 8471.

Posteriormente, se han preparado triadas ftalocianina-ferroceno-ftalocianina, aprovechando que la distancia entre los dos anillos de ciclopentadienilo (ca. 3.3 Å) permite una excelente situación para el solapamiento cofacial de los metalomacrociclos, lo cual facilita una potencial cooperación de las dos subunidades de la ftalocianina en lo que a propiedades redox y magnéticas se refiere.

Por otro lado la formación de una triada ftalocianina-bipiridina-ftalocianina, permitiría, además de extender la conjugación, fijar la distancia y la disposición relativa de los dos macrociclos, lo que unido a la posibilidad de formar los complejos de Ru (II), conduciría al diseño de sistemas no sólo con interesantes propiedades electroquímicas, sino también con gran interés en procesos de transferencia electrónica y de energía, debido a las excepcionales propiedades fotofísicas que presentan los complejos de Ru (II) de bipiridinas como aceptores y sensibilizadores.<sup>7</sup>



La síntesis de las diadas y triadas se ha realizado utilizando los procedimientos habituales en la síntesis de ftalocianinas, como la condensación estadística de los correspondientes ftalonitrilos precursores adecuadamente funcionalizados, en presencia de la sal metálica apropiada en *N,N*-dimetilaminoetanol como disolvente. De esta manera, se han obtenido los derivados de zinc y de cobalto, tanto las diadas como las triadas, con rendimientos moderados.

El espaciador elegido para la conexión entre las unidades ha sido un doble enlace obtenido por reacción de Wittig-Horner entre el 1,2-diciano-4-(dietoxifosforil)metilbenceno con los formil derivados adecuados (formilferroceno, 1,1'-diformilferroceno, 5-formil-2,2'-bipiridina y 5,5'-diformil-2,2'-bipiridina). Se ensayaron diversas condiciones para obtener la estereoquímica deseada (*trans*) en el ftalonitrilo precursor.

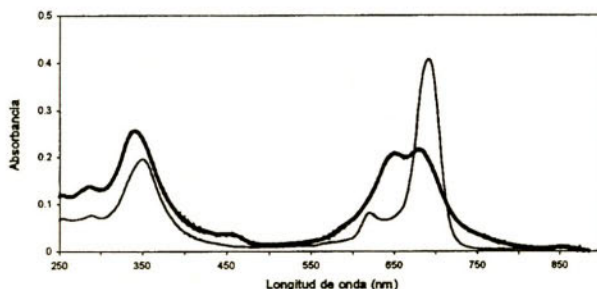
Solamente en el caso del bisftalonitriloderivado del ferroceno, se observaron mezclas de los isómeros *trans-trans*, *cis-cis* y *cis-trans*. La mezcla de isómeros fue fácilmente isomerizada al isómero (*E,E*) por tratamiento con yodo a reflujo de tolueno. La asignación estructural, tanto de <sup>1</sup>H

<sup>7</sup> Balzani, V.; Scandola, F., *Supramolecular Photochemistry*, Ellis Horwood, London, 1991. Juris, A.; Balzani, V.; Barigelli, F.; Campagna, S.; Belser, P.; Zelewsky, A. *Coord. Chem. Rev.*, **1988**, 84, 85.



como de  $^{13}\text{C}$ -RMN de los dicianos precursores se realizó mediante espectros de correlación próton-carbono.

Los espectros de ultravioleta-visible de las diadas **1** y **2** son los característicos de una ftalocianina metalada con una única banda Q entre 690-700 nm. En ninguna de las diadas sintetizadas se ha observado desdoblamiento de esta banda, lo cual si ha sido detectado en otro tipo de alquenilftalocianinas, sintetizadas anteriormente en nuestro laboratorio.<sup>8</sup>



Espectro de ultravioleta-visible de la diada **1** (—) y triada **3** (· · ·) ftalocianina-ferroceno

El espectro de ultravioleta-visible de las triadas **3** sintetizadas es bastante diferente al observado para las diadas **1**. En el caso de las triadas ftalocianina-ferroceno-ftalocianina, se observa un ligero desplazamiento de la banda B hacia menores longitudes de onda (azul), mientras que la banda Q aparece desdoblada y también presenta un desplazamiento ipsocrómico. Este efecto puede ser atribuido a una disposición cofacial de los metalomacrociclos ya que es conocido que fenómenos de agregación en ftalocianinas conducen a espectros similares al observado.<sup>9</sup> En nuestro caso, este fenómeno de agregación parece ser intramolecular más que intermolecular ya que no se observan cambios en el espectro a diferentes concentraciones ( $10^{-5}$ – $10^{-6}$  M).

<sup>8</sup> Boyle, R. W.; van Lier, J. E.; Synlett **1993**, 351. de la Torre, G.; Torres, T.; J. *Porphyryns Phthalocyanines* **1997**, *1*, 221.

<sup>9</sup> Leznoff, C.; Marcuccio, S. M.; Greenberg, S.; Lever, A. B. P.; Tomer, K. B. *Can. J. Chem.* **1985**, *63*, 623. Marcuccio, S. M.; Svirskaya, P. I.; Greenberg, S.; Lever, A. B. P.; Leznoff, C.; Tomer, K. B. *Can. J. Chem.* **1985**, *63*, 3057.

# FTALOCIANINAS ASIMÉTRICAS "PUSH-PULL" CON CONJUGACIÓN EXTENDIDA

Eva M. Maya, Eva M. García, Concepción García  
Purificación Vázquez y Tomás Torres

Departamento de Química Orgánica (C-I),  
Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma de Madrid,  
28049-Madrid, Spain

## Abstract

Se han preparado mono- y dialquilhexabutoxiftalocianinas asimétricas mediante reacciones de acoplamiento cruzado entre ftalocianinas asimétricas convenientemente funcionalizadas y etinil- y o-dinitrobencenos. Las ftalocianinas sintetizadas se presentan como cantidades ideales para la generación de propiedades ópticas no lineales de segundo orden, debido a la presencia de grupos dadores de carga (butoxilo) y atractores (etinilnitrobenzeno) sobre un sistema de elevada deslocalización electrónica.

**Palabras clave:** alquilmetalofthalocianina, "push-pull", acoplamiento cruzado.

Debido a la deslocalización electrónica, su elevada estabilidad y su gran versatilidad, las ftalocianinas han emergido en los últimos años como "dianas" de gran interés para el estudio de sus propiedades ópticas no lineales.<sup>1</sup>

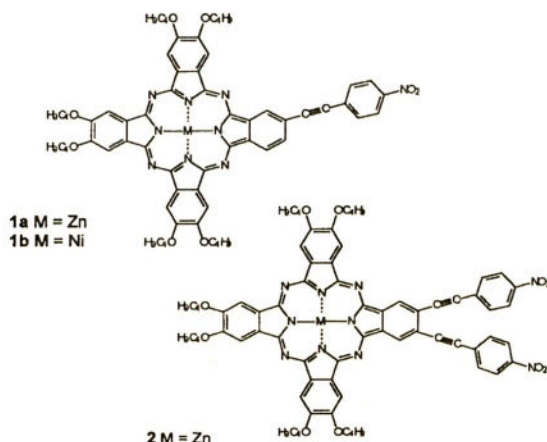
Entre los fenómenos ópticos no lineales más estudiados se encuentra la *generación del segundo armónico* o efecto de segundo orden. Cuando una onda de frecuencia  $\omega$ , incide sobre un material con propiedades de segundo orden, la interacción entre los fotones de la onda incidente produce nuevos fotones de frecuencia doble de la original ( $2\omega$ ). Entre los requisitos necesarios para desarrollar esta propiedad se precisa la presencia de grupos atractores y dadores de electrones ("push-pull") sobre un sistema  $\pi$ -deslocalizado.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> (a) G. de la Torre, P. Vázquez, F. Agulló-López, T. Torres, *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 1641 (b) *Nonlinear Optics of Organic Molecules and Polymers* (Eds.: H.S. Nalwa, S. Miyata), CRC Press, Boca Raton, FL **1997**. (c) G. de la Torre, T. Torres, F. Agulló-López, *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 265.

<sup>2</sup> S.A. Marder, C.B. Gorman, B.G. Tiemann, L.-T. Cheng, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3006.

Aunque no han sido muchas las ftalocianinas asimétricas de naturaleza “push-pull” estudiadas,<sup>3</sup> se ha puesto de manifiesto en algunos ejemplos, que la mayor separación del grupo atractor del anillo ftalocianínico a través de un sistema conjugado aumenta el valor de la polarizabilidad de segundo orden.<sup>4</sup>

Así, las alquinilftalocianinas **1** y **2** se presentan como candidatos ideales para la generación de respuestas ópticas no lineales de segundo orden.



Para acceder a las monoalquinilftalocianinas **1** se llevaron a cabo dos estrategias sintéticas. Por un lado se realizó la condensación estadística a partir de los dos ftalonitrilos precursores en las condiciones habituales para este tipo de reacciones, esto es, *N,N*-dimetilaminoetanol como disolvente en presencia de la sal metálica correspondiente,<sup>5</sup> aislándose los productos deseados con muy bajo rendimiento. Sin embargo, la reacción de acoplamiento cruzado entre la alquinilftalocianina **4a,b** y el *p*-nitroyodobenceno (esquema 1) utilizando  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$  y  $\text{AsPh}_3$  en trietilamina<sup>6</sup> recién destilada y degasificada como disolvente, permitió la obtención de los derivados **1a,b** con buen rendimiento. Se eligieron estas condiciones de acoplamiento frente a las habituales  $[\text{Cl}_2\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2]$  y  $\text{ICu}$  para evitar posibles reacciones laterales de homoacoplamiento de las etinilftalocianinas **4a,b**.

<sup>3</sup> (a) A. Sastre, M.A. Díaz-García, B. del Rey, C. Dhenaut, J. Zyss, I. Ledoux, F. Agulló-López, T. Torres, *J. Phys. Chem.* **1997**, *101*, 9773. (b) M.A. Díaz-García, F. Agulló-López, A. Sastre, B. del Rey, T. Torres, C. Dhenaut, I. Ledoux, J. Zyss, *MCLC S&T, Sect B.: Nonlinear. Opt.* **1996**, *15*, 251. (c) Y. Liu, Y. Xu, D. Zhu, X. Zhao, *Thin Solid Films* **1996**, *289*, 282.

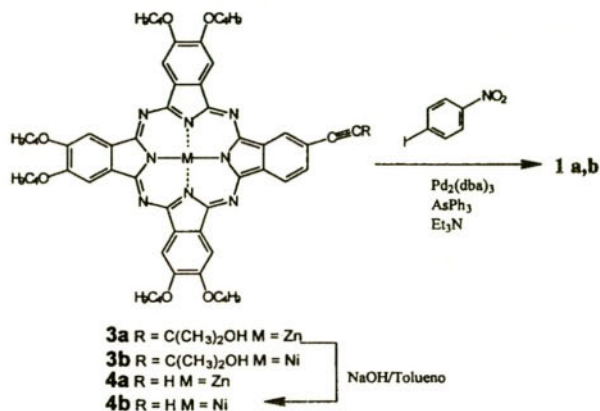
<sup>4</sup> (a) G. Rojo, G. de la Torre, J. García-Ruiz, I. Ledoux, T. Torres, J. Zyss, F. Agulló-López, *Chem. Phys.* **1999**, en prensa. (b) M. Tian, T. Wada, H. Kimura-Suda, H. Sasabe, *J. Mater. Chem.* **1997**, *7*, 861. (c) M. Tian, T. Wada, H. Kimura-Suda, H. Sasabe, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1997**, *294*, 271.

<sup>5</sup> *Phthalocyanines. Properties and Applications* (Eds.: C.C. Leznoff, A.P.P. Lever), VCH Publishers (LSK) Ltd., Cambridge, **1993**, vol.1

<sup>6</sup> R.W. Wagner, T.E. Johnson, F. Li, J.S. Lindsey, *J. Org. Chem.*, **1995**, *60*, 5266.

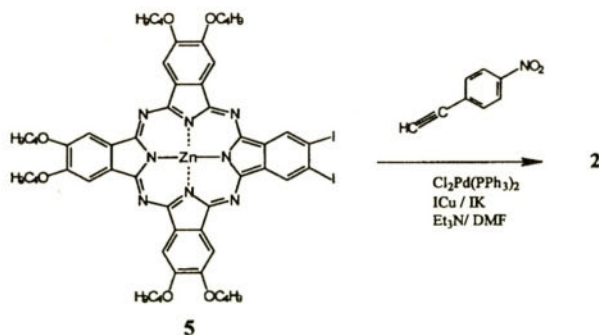


Para la obtención de los derivados **4a,b** fue necesaria la desprotección previa de los ftalocianinatos **3a,b** obtenidos por condensación estadística de los ftalonitrilos precursores.<sup>7</sup>



Esquema 1

En el caso de la dialquinilftalocianina de zinc(II) **2** se desarrolló igualmente una reacción de acoplamiento cruzado entre la diyodoftalocianina **5** sintetizada por condensación estadística entre los ftalonitrilos necesarios,<sup>8</sup> y el *p*-etinilnitrobenceno (esquema 2). La reacción en trietilamina/DMF (1:5) utilizando como catalizador Cl<sub>2</sub>Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> y ICu no condujo al producto **2** siendo necesaria la adición de un exceso de IK para activar la sustitución.<sup>9</sup> El nuevo derivado “push-pull” **2** se aisló como sólido verde con un rendimiento aceptable.



Esquema 2

<sup>7</sup> E.M. Maya, P. Vázquez, T. Torres, *Chem. Commun.*, **1997**, 1175.

<sup>8</sup> E.M. García, *Tesis de Licenciatura*, Universidad Autónoma de Madrid, **1998**.

<sup>9</sup> N.A. Powel, S.D. Rychnovsky, *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 7901.

Los derivados “push-pull” **1a** y **2** (gráfico 1) presentan espectros de UV-visible referibles (línea discontinua y continua respectivamente). En ambos casos la banda Q presenta un desdoblamiento importante, especialmente acusado en el dialquinil derivado, que además aparece mas desplazada hacia el rojo. La deslocalización electrónica inducida por el sustituyente conjugado es responsable de este comportamiento, que ya había sido observado para otras ftalocianinas “push-pull” sintetizadas en nuestro grupo de investigación.<sup>10</sup> Además, estos resultados están en concordancia con otros ejemplos descritos, donde la asimetría del sistema ftalocianínico provoca desdoblamiento por pérdidas de simetría.<sup>11</sup>

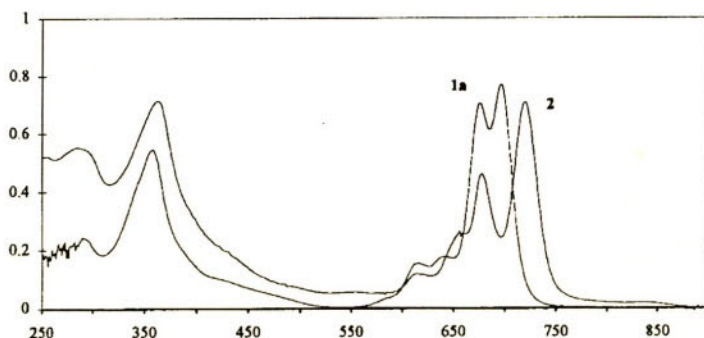


Gráfico 1

Las monoalquilftalocianinas **1a,b** han presentado valores de polarizabilidad de segundo orden elevados ( $220$  y  $73 \times 10^{-30}$  esu), en medidas preeliminares realizadas en disolución. Estos valores resultan ser superiores al de otras ftalocianinas referibles.

Asimismo se ha observado también una fuerte dependencia de la naturaleza del metal habiéndose encontrado un valor superior, tanto de la respuesta óptica como del momento dipolar, para el derivado de zinc.

Se están realizando medidas de polarizabilidad de segundo orden y del momento dipolar del derivado **2** con objeto de estudiar el efecto del segundo sustituyente etilnitrobenceno en la respuesta óptica.

<sup>10</sup> G. de la Torre, T. Torres, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **1997**, *1*, 221

<sup>11</sup> G. Golo, M. Hanack, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 2051.

# SÍNTESIS DE ANÁLOGOS EXPANDIDOS DE TRIAZOLOFTALOCIANINA

**Beatriz Cabezón, Sagrario Esperanza, Mónica Nicolau,  
M. Salomé Rodríguez-Morgade y Tomás Torres**

*Departamento de Química Orgánica (C-I),  
Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma de Madrid,  
28049-Madrid, Spain*

## Abstract

Se han sintetizado nuevos análogos expandidos de triazolofalocianinas constituidos por cuatro unidades de isoindol y dos unidades de triazol, capaces de albergar dos metales iguales en su cavidad interna. Estos macrociclos tienen carácter no aromático con 28 electrones  $\pi$ , y presentan una mayor conjugación que las triazolohemiporfirinas.

**Palabras clave:** Ftalocianina, triazol, triazolofalocianina, triazolohemiporfirina, macrociclo expandido.

En los últimos años se ha intensificado la búsqueda de nuevas porfirinas [1] y ftalocianinas [2] modificadas estructuralmente con el fin de desarrollar nuevos materiales moleculares [3] con aplicaciones como dispositivos electrónicos.

Nuestro interés en este tema nos ha llevado a la síntesis de diferentes sistemas azaporfirínicos no aromáticos [4,5] y al estudio de sus propiedades eléctricas, [4a] ópticas [6] y cristal líquido. [7]

Por otra parte, hemos descrito por primera vez la sustitución formal en la ftalocianina de un anillo de isoindol por 1,2,4-triazol, para dar lugar a un macrociclo con 18 electrones  $\pi$  completamente conjugado, que ha recibido el nombre de triazolofalocianina, [8] y hemos estudiado la organización supramolecular [9] y las propiedades eléctricas y ópticas [10] de derivados con diferentes tipos y grados de sustitución.

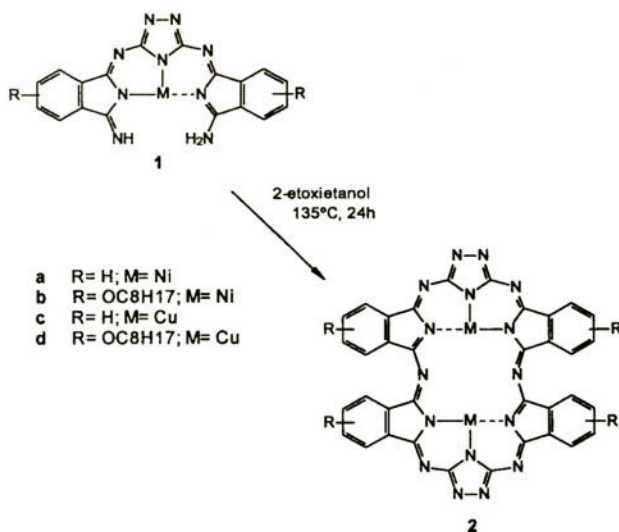
Otro tipo de modificación estructural de estos macrociclos la constituyen los análogos expandidos de los mismos, es decir, aquellos sistemas que presentan una cavidad interna mayor que éstos, a los cuales se accede de una manera formal por incremento, bien del número de subunidades heterocíclicas que forman el macrociclo, o bien del número de átomos puente de dichas



subunidades. Entre estos compuestos cabe destacar las superfalocianinas, formadas por cinco unidades de isoindol, que complejan en su cavidad interna al voluminoso catión uranilo [11] y la rubirina, análogo expandido de porfirina constituido por seis unidades de pirrol, [12] que permite la introducción en su cavidad interna de dos metales iguales o diferentes, lo cual le confiere interesantes propiedades magnéticas.

Como un apartado dentro del diseño y la síntesis de metalomacrociclos análogos de ftalocianina con subunidades de 1,2,4-triazol, nos propusimos la preparación de derivados que presentasen una mayor cavidad central mediante el aumento de unidades que forman la estructura macrocíclica. Estos compuestos, que habían sido detectados como impurezas en la preparación de los trímeros metalados de tipo **1**, [5] podrían presentar interesantes propiedades electroquímicas y electromagnéticas.

La preparación del análogo expandido de triazoloftalocianina **2a**, que contiene cuatro unidades de isoindol y dos anillos de triazol en su estructura, se llevó a cabo con un 75% de rendimiento por reacción de autocondensación del complejo metálico **1a** [5] a reflujo de 2-etoxietanol durante 24h. El derivado soluble **2b** se preparó utilizando el mismo procedimiento a partir del correspondiente trímero metalado, durante 36h. En estas condiciones se obtuvo un 40% de rendimiento.



Intentos de aislar los análogos de cobre **2c,d** resultaron infructuosos, recuperándose los compuestos de partida acompañados de trazas del correspondiente compuesto expandido, según se detectó por EM. Una posible explicación podría ser el diferente tipo de coordinación del cobre, que adoptaría una coordinación plano cuadrada, frente al níquel, que presenta coordinación octaédrica.

A diferencia de lo que ocurre en las superftalocianinas, cuyo espectro de UV-visible presenta un desplazamiento de la banda Q hacia el rojo, con respecto a las ftalocianinas, el compuesto **2b** presenta un desplazamiento hacia el azul, es decir, a menores longitudes de onda, comparado con la triazoloftalocianina **3**. Esto es lógico teniendo en cuenta el carácter no aromático de los compuestos **2**, que poseen 28 electrones  $\pi$ , a diferencia de las triazoloftalocianinas, que son compuestos aromáticos isoelectrónicos con las ftalocianinas ( $18 e-\pi$ ). Por otra parte, los compuestos **2** se pueden considerar análogos de las triazolohemiporfirinas, que también son sistemas conjugados no aromáticos. [4] Comparando el espectro de UV-vis de estos complejos con el de la triazolohemiporfirina **4** (véase Figura 1) se observa un desplazamiento de la banda correspondiente a la transición HOMO-LUMO hacia mayores longitudes de onda, indicativo de que estos nuevos compuestos expandidos presentan una mayor conjugación que las triazolohemiporfirinas.

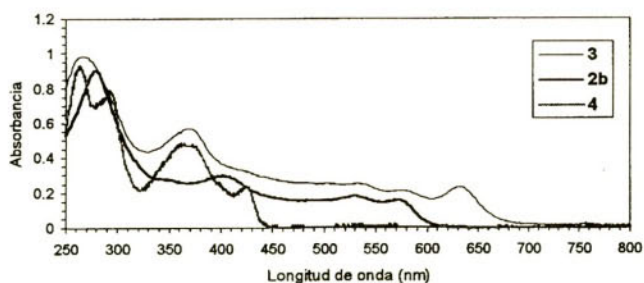
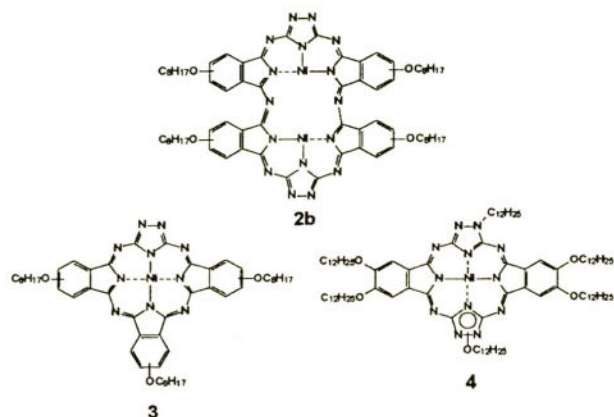


Figura 1. Espectros de UV-vis de las triazoloftalocianinas **2** y **3**, y de la triazolohemiporfirina **4**

Igualmente, se observan diferencias en el espectro de resonancia magnética nuclear de protón. Así, mientras el multiplete asignado a  $\text{OCH}_2$  en la triazoloftalocianina **3** aparece a 3.7 ppm, el del compuesto **2b** se encuentra a 3.9 ppm, más próximo a la señal correspondiente a los mismos

protones en la triazolohemiporfiracina **4** (3.96 ppm). Del mismo modo, las señales correspondientes a los protones aromáticos en el compuesto **2b** (6.6-7.8 ppm) aparecen a valores intermedios entre los de la triazolofalocianina **3** (6.2-7.4 ppm) y la triazolohemiporfiracina (6.9-7.8 ppm).

## Referencias

- [1] a) K. Berlin, E. Breitmaier *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 33 (1994) 219 y referencias allí citadas. b) J. L. Sessler, A. K. Burrell *Top. Curr. Chem.* 161 (1991) 177 y referencias allí citadas.
- [2] C. C. Leznoff, A. B. P. Lever (eds.) *Phthalocyanines, Properties and Applications*. VCH Publishers, Inc.: Weinheim, 1989, 1993, 1996. Vols. 1-4.
- [3] Véase, por ejemplo, a) S. Franssila, J. Paloheimo, P. Kuivalainen *Electronic Letters* 29 (1993) 713. b) J. Janata, en J. Janata y R. J. Huber (eds.) *Solid State Chemical Sensors*, Academic Press, New York, (1985) Ch. 2, p. 66. c) A. Sibbald, Recent Advances in Field-Effect Chemical Microsensors, *J. Mol. Electron.*, 2 (1986) 51.
- [4] a) F. Fernández-Lázaro, T. Torres, B. Hauschel, M. Hanack, *Chem. Rev.* 98 (1998) 563. b) G. de la Torre, M. V. Martínez-Díaz, T. Torres, *J. Org. Chem.* (1998) 8888. c) M. Nicolau, G. Rojo, T. Torres, F. Agulló-López, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 3 (1999) 703.
- [5] S. Rodríguez-Morgade, T. Torres, *Inorg. Chim. Acta*, 230 (1995), 153.
- [6] a) F. Fernández-Lázaro, M. A. Díaz-García, A. Sastre, P. Delhaès, C. Mingotaud, F. Agulló-López, T. Torres *Synth. Met.* 93 (1998) 213. b) M. A. Díaz-García, I. Ledoux, F. Fernández-Lázaro, A. Sastre, T. Torres, F. Agulló-López J. Zyss, *Nonlinear Optics* 10 (1995) 101.
- [7] O. Fernández, G. de la Torre, F. Fernández-Lázaro, J. Barberá, T. Torres, *Chem. Mater.* 9 (1997), 3017.
- [8] a) B. Cabezón, S. Rodríguez-Morgade, T. Torres, *J. Org. Chem.* 60 (1995) 1872. b) M. Nicolau, B. Cabezón, T. Torres, *Coord. Chem. Rev.* 190-192 (1999) 231.
- [9] a) F. Armand, M. V. Martínez-Díaz, B. Cabezón, P. A. Albouy, A. Ruaudel-Teixier, T. Torres *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1995) 1673. b) F. Armand, B. Cabezón, M. V. Martínez-Díaz, A. Ruaudel-Teixier, T. Torres *J. Mater. Chem.*, 7 (1997) 1741.
- [10] Véase, por ejemplo, F. Armand, B. Cabezón, O. Araspin, A. Barraud, T. Torres *Synth. Met.* 84 (1997) 879.
- [11] J. L. Sessler, T. D. Mody, V. Lynch *Inorg. Chem.* 31 (1992) 529.
- [12] P. J. van Konigsbruggen, J. W. van Hal, E. Müller, R. A. G. de Graaf, F. G. Haasnoot, J. Reedijk *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1993) 1371.
- [13] S. K. Mandal, L. K. Thompson, M. J. Newlands, E. J. Gabe *Inorg. Chem.* 28 (1989) 3707.



# SÍNTESIS BAJO IRRADIACIÓN MICROONDAS DE NUEVOS SISTEMAS C<sub>60</sub>-DADOR CON MEJOR CAPACIDAD ACEPTORA QUE EL [60]FULLERENO

P de la Cruz,<sup>a</sup> A. Díaz-Ortíz,<sup>b</sup> E. Espildora,<sup>a</sup> J.J. García,<sup>a</sup>  
M.J. Gómez-Escalonilla,<sup>b</sup> A. de la Hoz,<sup>b</sup> F. Langa,<sup>a</sup>  
N. Martín<sup>c</sup> y L. Sánchez<sup>c</sup>

<sup>a</sup>Departamento de Q. Orgánica,  
Facultad de CC del Medio Ambiente.

Universidad de Castilla-La Mancha, 45071, Toledo.

E-mail: pcruz@amb-to.uclm.es

<sup>b</sup>Departamento de Q. Orgánica, Facultad de CC Químicas,  
Universidad Castilla-La Mancha, 13071, Ciudad Real, Spain.

<sup>c</sup>Departamento Q. Orgánica, Facultad de Química,  
Universidad Complutense, 28040, Madrid, Spain.

## Abstract

Se ha estudiado la existencia de interacciones de transferencia de carga en nuevos sistemas derivados de [60]fullerenos sintetizados mediante cicloadiciones 1,3-dipolares de óxidos de nitrilo de pirazol y de pirazolil nitriliminas al C<sub>60</sub> bajo irradiación microondas. Dicho estudio se ha basado en las propiedades electroquímicas de los compuestos así como en sus datos espectroscópicos de <sup>1</sup>H-RMN e UV-Vis.

Es conocida la importancia que, actualmente, tiene la síntesis de nuevas moléculas que contengan un fragmento dador y otro aceptor por sus posibles aplicaciones fotoelectrónicas<sup>1</sup>; dado que el C<sub>60</sub> es un buen aceptor de electrones, ha sido posible la síntesis de organofullerenos con estructuras de tipo C<sub>60</sub>-σ-dador. Generalmente, el potencial de reducción de estos derivados es peor que el del propio C<sub>60</sub><sup>2</sup>, y solo en algunos casos se han conseguido moléculas con mejor capacidad aceptora<sup>3</sup>.

<sup>1</sup> N. Martín, L. Sánchez, B. Illescas, I. Pérez, Chem. Rev. 98 (1998) 2527.

<sup>2</sup> L. E. Echegoyen, L. Echegoyen, Acc. Chem. Res. 31 (1998) 593.

<sup>3</sup> N. Martín, L. Sánchez, B. Illescas, I. Pérez, M.A. Herranz, S. González, E. Ortí, P. M. Viruela, R. Viruela, "Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials", vol. 6, Eds. K. M. Kadish, R. S. Ruoff, 1998, p. 1127-1145.

Por otra parte, algunos de los derivados de [60]fullereno manifiestan interacciones de transferencia de carga (CT). La existencia de este tipo de interacciones se observó por primera vez en compuestos que contenían un anillo de pirazolina fusionado al  $C_{60}$ .<sup>4</sup>

De acuerdo con estos datos, en nuestro grupo hemos realizado un estudio sobre la influencia de la introducción de un heterociclo  $\pi$ -dador, así como de distintos grupos *N*-arilo, en el fenómeno de transferencia de carga en sistemas análogos a los descritos en la bibliografía<sup>5</sup>. También ha sido de nuestro interés el estudio del comportamiento que en este sentido manifiestan los sistemas de isoxazolina[4',5':1,2]fullereno con un heterociclo  $\pi$ -dador unido covalentemente al fragmento de isoxazolina<sup>6</sup>.

Los correspondientes derivados de [60]fullereno fueron sintetizados por tratamiento de las correspondientes hidrazonas y oximas con NBS y  $Et_3N$  y posterior reacción *in situ* con el  $C_{60}$  bajo irradiación microondas, en un reactor microondas focalizado (Maxidigest MX350, Prolabo). (Esquema 1 y 2)

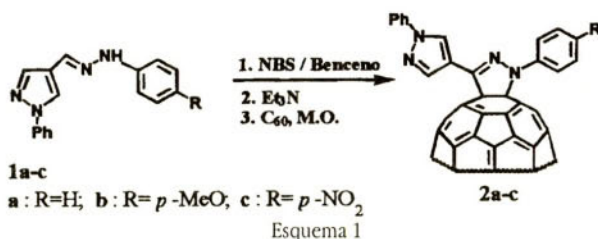
Las condiciones de reacción aplicadas en cada caso se encuentran detalladas en la tabla 1.

Tabla 1. Condiciones de reacción bajo irradiación microondas

Compuesto	Condiciones de Reacción	Rdto. (%) <sup>a</sup>
2a	Benceno, 30 min, 105 W	38 (55) <sup>b</sup>
2b	Benceno, 30 min, 105 W	24 (33) <sup>b</sup>
2c	Benceno, 5 min, 210 W	20 (43) <sup>b</sup>
4a	Benceno, 10 min, 210 W	22 (55) <sup>b</sup>
4b	Benceno, 10 min, 210 W	22 (65) <sup>b</sup>

<sup>a</sup> producto aislado; <sup>b</sup> rendimiento sobre  $C_{60}$  recuperado.

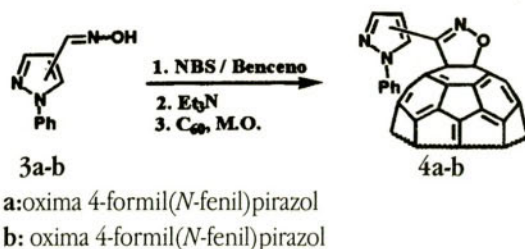
Todas las reacciones se llevaron a cabo tanto bajo irradiación microondas como por calefacción clásica. En todos los casos la irradiación microondas permitió disminuir notablemente el tiempo de reacción y mejorar ligeramente los rendimientos.



<sup>4</sup> Y. Matsubara, H. Tada, S. Nagase, Z. Yoshida, J. Org. Chem. 60 (1995) 5372.

<sup>5</sup> P. de la Cruz, A. Díaz-Ortiz, J. J. García, M. J. Gómez-Escalónilla, A. de la Hoz, F. Langa, Tetrahedron Lett., 40 (1999) 1587.

<sup>6</sup> P. de la Cruz, E. Espíldora, J. J. García, A. de la Hoz, F. Langa, N. Martín, L. Sánchez, Tetrahedron Lett., en prensa.



Esquema 2

Según la bibliografía [4], la magnitud de los desplazamientos a campos mas bajos en el espectro de <sup>1</sup>H-RMN de la unidad dadora fusionada al C<sub>60</sub> aporta información sobre las interacciones de transferencia de carga entre el fragmento dador y el C<sub>60</sub><sup>7</sup>. De acuerdo con los datos de RMN recogidos en la tabla 2 es posible que existan interacciones intramoleculares de transferencia de carga en los compuestos **2a-c** ya que tanto las señales correspondientes a los protones del anillo de pirazol como las de los protones *orto* de los grupos *N*-fenilo se encuentran desplazados con respecto a la correspondiente hidrazona de partida; este efecto se puede observar también en los compuestos **4a-b**.

En los espectros de UV-Vis de los citados compuestos se observa que la banda que aparece a 460 nm se desplaza a mayor longitud de onda cuando aumenta la polarizabilidad del disolvente. Este hecho apoya la idea de la existencia de interacciones de CT en este tipo de estructuras [4]. También se observa la banda típica de la unión [6,6] de 1,2-dihidrofullerenos a 425 nm.

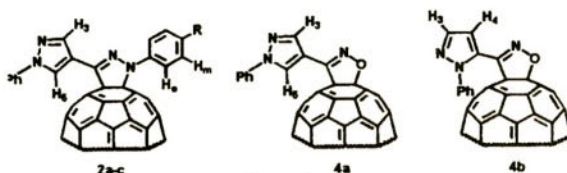


Figura 1

Tabla 2. Datos espectroscópicos de los productos sintetizados

	H <sub>3</sub>	H <sub>5</sub>	H <sub>6</sub> Ph-N	H <sub>m</sub> -N
<b>2a</b>	8.54 (+0.59) <sup>a</sup>	8.71 (+0.60) <sup>a</sup>	7.95 (+0.90) <sup>a</sup>	7.34 (+0.09) <sup>a</sup>
<b>2b</b>	8.53 (+0.60) <sup>a</sup>	8.71 (+0.62) <sup>a</sup>	7.81 (+0.80) <sup>a</sup>	7.02 (+0.19) <sup>a</sup>
<b>2c</b>	8.55 (+0.52) <sup>a</sup>	8.73 (+0.51) <sup>a</sup>	8.28 (+1.18) <sup>a</sup>	8.36 (+0.16) <sup>a</sup>
<b>4a</b>	8.52 (+0.49) <sup>a</sup>	8.73 (+0.09) <sup>a</sup>	----	----
<b>4b</b>	7.84 (+0.18) <sup>a</sup>	7.04(+0.28) <sup>ab</sup>	----	----

<sup>a</sup>incremento de los desplazamientos respecto a los productos de partida; <sup>b</sup>desplazamientos de los protones H<sub>4</sub>

<sup>7</sup> S. Talukdar, P. Pradhan, A. Banerji, Fullerene Sci. & Technol. 5 (1997) 547.



El estudio electroquímico se llevó a cabo mediante voltamperometría cíclica en las condiciones reflejadas en la tabla 3.

Tabla 3. *Potenciales Redox de los compuestos 2a-c, 4a-b*

Compuesto	$E^1_{\text{red}}$	$E^2_{\text{red}}$	$E^3_{\text{red}}$	$E^4_{\text{red}}$	$E_{\text{oxid}}$
<b>C<sub>60</sub></b>	-0.59	-0.99	-1.48	-2.95	---
<b>2a</b>	-0.55	-0.97	-1.46 (-1.71)	-2.22	0.33
<b>2b</b>	-0.57	-0.99	-1.44 (-1.74)	-2.23	0.31
<b>2c</b>	-0.51	-0.91	-1.19 (-1.73)	-2.21	0.42
<b>3a</b>	---	---	---	---	0.37
<b>3b</b>	---	---	---	---	0.37
<b>4a</b>	-0.52	-0.92	-1.42 (-1.73)	-2.22	0.38
<b>4b</b>	-0.54	-0.93	-1.40 (-1.64)	-2.21	0.31

Condiciones Experimentales: VvsSCE; Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup>Cl<sub>4</sub><sup>-</sup> (0.1M) como electrolito soporte; ODCB/MeCN (4/1) como disolvente; 200mV/s.

Los compuestos estudiados presentan un primer potencial de reducción desplazado anódicamente respecto al del propio C<sub>60</sub>, medido en las mismas condiciones, es decir, son mejores aceptores. Este efecto puede ser debido al carácter electronegativo del heteroátomo unido al C<sub>60</sub> y la deficiencia electrónica del carbono C-3 del anillo del correspondiente heterociclo.

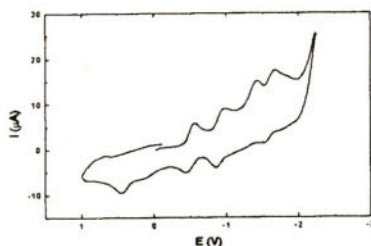


Figura 2. Voltamperograma del compuesto **4b**

Por otra parte, en los voltamperogramas de los compuestos estudiados se observa alrededor de 0.35 V una onda de oxidación irreversible que corresponde a la oxidación del anillo de pirazol. Este potencial de oxidación es menor que el potencial registrado para la *N,N*-dimetilaniлина, compuesto que puede formar complejos de transferencia de carga en solución con el C<sub>60</sub>. Por lo tanto, todos estos compuestos [**2a-c**, **4a-b**] pueden comportarse como estructuras del tipo C<sub>60</sub>-σ-dador.

Los valores de los niveles LUMO de los compuestos **4a-b**, calculados semiempíricamente a nivel PM3, resultaron estar a niveles de energía inferiores al LUMO del propio C<sub>60</sub>. (**4a** LUMO: -2.91 eV; **4b** LUMO: -3.00 eV; C<sub>60</sub> LUMO: -2.88 eV). En estos compuestos, el HOMO está localizado en

el fragmento fusionado al  $C_{60}$  y el LUMO se encuentra centrado en la esfera del  $C_{60}$  (figura 3). De la misma forma se calculó la distancia de enlace entre el átomo de carbono del anillo de pirazol mas próximo al  $C_{60}$  y éste en el compuesto **4a**. El valor obtenido fue de 3.29 Å, inferior a la suma del radio de Van der Waals para las interacciones C-C (3.40 Å) [<sup>8</sup> lo que puede estar de acuerdo con la existencia de una débil interacción electrónica entre los dos fragmentos del compuesto **4a**.



Figura 3. Orbitales frontera de **4a**: a) HOMO; b) LUMO

En conclusión, se han preparado unos nuevos derivados de [60] fullereno mediante cicloadiciones 1,3-dipolares bajo irradiación microondas y mediante calefacción clásica. Dichos compuestos presentan una capacidad aceptora mejor que la del propio  $C_{60}$ . También el estudio electroquímico muestra, en todos los casos estudiados, un potencial de oxidación bajo que esta de acuerdo con la presencia de una unidad fuertemente electrodadora como es el anillo heterociclo de *N*-fenilpirazol. Los datos espectroscópicos tanto de UV-Vis como de RMN parecen estar de acuerdo con la existencia de una interacción débil dador-aceptor. Para completar este estudio, actualmente se están realizando estudios fotofísicos de estas estructuras así como sintetizando otros derivados análogos a los descritos con el fin de tener nuevas evidencias espectrocópicas.

<sup>8</sup> A. Bondi, J. Phys. Chem. 64 (1964) 441.





# CRISTALES LÍQUIDOS REACTIVOS Y PREPARACIÓN DE PELÍCULAS MEDIANTE FOTOPOLIMERIZACIÓN IN-SITU: APLICACIÓN A LA PREPARACIÓN DE PELÍCULAS CON FOTOLUMINISCENCIA POLARIZADA

**C. Martínez<sup>a</sup> M. Pelegrín<sup>b</sup> y C. Sánchez<sup>a</sup>**

<sup>a</sup> Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón,  
Facultad de Ciencias, Universidad de Zaragoza-CSIC,  
Pedro Cerbuna 12, 50009, Zaragoza

<sup>b</sup> Escuela Universitaria Politécnica de Huesca,  
Ctra Zaragoza s/n, 22071, Huesca

## Abstract

En esta comunicación se presenta la síntesis, caracterización y estudio de la fotopolimerización in-situ de una familia de Cristales Líquidos foto-reactivos basados en los terfenilos. De las películas obtenidas se mostrarán los resultados del estudio de birrefringencia y fotoluminiscencia polarizada, así como el estudio de dichroísmo I.R.

*Keywords:* Cristales Líquidos, Fotopolimerización, Elastómeros, Fotoluminiscencia

Cuando se utilizan cristales líquidos reactivos mezclados con un fotoiniciador (en baja proporción), y la mezcla se calienta a la temperatura de mesofase y se hace incidir luz, el proceso de polimerización que tiene lugar se conoce como fotopolimerización "in situ". La generación de radicales por aplicación de radiación electromagnética para iniciar la polimerización presenta diversas ventajas frente a la polimerización térmica.

— En primer lugar, la polimerización se desacopla de la temperatura. Esto es importante ya que permite polimerizar en una mesofase determinada "congelando" la orientación de dicha fase. El comportamiento mesomorfo se exhibe en intervalos de temperatura limitados y normalmente a temperaturas elevadas; adicionando inhibidor térmico al material, se puede calentarlo hasta alcanzar la mesofase deseada, sin que se produzcan polimerizaciones antes de irradiar.

— El proceso de polimerización solo se produce en las zonas donde incide la radiación, hecho que tiene un alto interés en aplicaciones tecnológicas como la preparación de circuitos integrados, memorias ópticas o redes holográficas.

— La velocidad de polimerización es muy elevada, del orden de fracciones de segundo, lo que además de suponer ventajas económicas ayuda a prevenir la separación de fases que se produce cuando el polímero que se forma es insoluble en el monómero y que viene acompañada frecuentemente de pérdida de orientación.

Mediante esta técnica pueden obtenerse diferentes tipos de sistemas poliméricos en función de la formulación a fotopolimerizar. Así, si se emplean solo monómeros monorreactivos se obtienen polímeros CL de cadena lateral. Si se utilizan monómeros dirreactivos se obtienen redes anisótropas donde queda fijada químicamente la orientación de la mesofase monómera, mientras que si se emplean mezclas de monómeros mono y dirreactivos se consiguen sistemas con diferentes grados de entrecruzamiento; cuando este es bajo se denominan elastómeros CL.

En esta comunicación se presentará la síntesis, caracterización y fotopolimerización de C.L. reactivos así como el resultado del estudio de diversas propiedades ópticas de los materiales: respuestas ópticas no lineales, birrefringencia y luminiscencia polarizada.

Con este objetivo se han preparado una familia de derivados terfenílicos con estructura calamítica y los sustituyentes dador-aceptor que se presentan en la Figura 1.

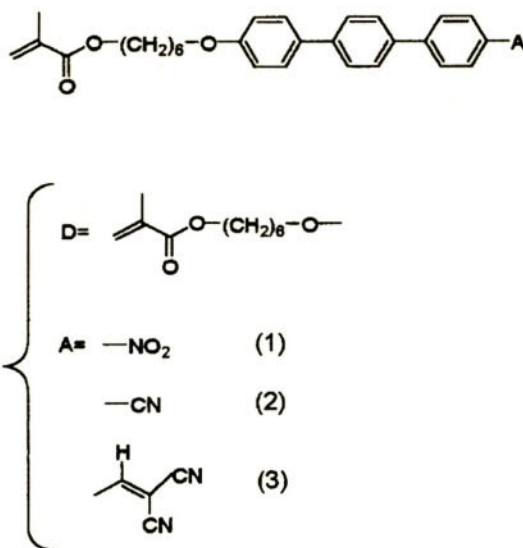


Figura 1. Estructura de los derivados terfenílicos preparados

El grupo dador D es un grupo alcoxi. El grupo aceptor A ha sido el que se ha variado dando lugar a la familia fruto del estudio. En todos los casos el grupo funcional polimerizable es un grupo metacrilato unido al grupo dador mediante un espaciador metilénico de 6 unidades. Las propiedades mesomorfas de estos productos se resumen en la Tabla 1 y los datos espectroscópicos de UV-visible y fluorescencia así como la evaluación de las propiedades ópticas no lineales se recogen en la Tabla 2.

Tabla 1. *Datos termodinámicos y temperaturas de transición de fase de los monómeros*

Monómero	Transición	T(°C)	$\Delta H(\text{kJ/mol})$	$\Delta S(\text{J/mol.K})$
(1) <sup>(a)</sup>	C-SA	124	6.5	16.4
(2) <sup>(b)</sup>	C-N	151	11.1	26.2
	N-I	180	0.4	1
(3) <sup>(c)</sup>	C-M <sup>(c)</sup>	138	—	—

(a) evidencias de polimerización a  $T > 1400^\circ\text{C}$ .(b) En MO se detecta polimerización a temperaturas cercanas a los  $180^\circ\text{C}$ .

(c) Dato óptico: Funde y polimeriza. La mesofase es asignable al polímero.

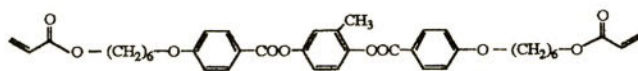
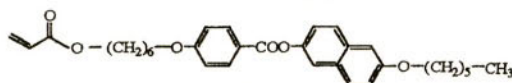
Tabla 2. *Resultados de luminiscencia en disolución y valores de  $\mu\beta$  determinados mediante la técnica EFISH*

Monómero	$\lambda_{\text{absorción}}$ (nm) <sup>(a)</sup>	$\lambda_{\text{excitación}}$ (nm) <sup>(b)</sup>	$\lambda_{\text{emisión}}$ (nm) <sup>(b)</sup>	$\mu\beta$ ( $\times 10^{-18}$ esu)
(1)	312	300	406	50
(2)	264	304	385	95
	344			
(3)	276	385	531	170
	378			

(a) Concentración aproximada de  $4 \times 10^{-5}$  M en THF(b) Concentración aproximada de  $4 \times 10^{-5}$  M en THF

Se elaboraron mezclas fotopolimerizables de estos compuestos con el monoacrilato JC11 y el agente reticulante C6M (Figura 2). Se utilizaron mezclas con un 5% de compuesto terfenílico y diversas proporciones de estos acrilatos según se quiso obtener redes o elastómeros. Para la preparación de películas con orientación controlada se fotopolimerizó utilizando vidrios tratados con poliimida. En la comunicación se presentaran los resultados del estudio de birrefringencia y fotoluminiscencia polarizada (Figura.3) de estas películas, así como el estudio de dicroísmo IR.



(a) C 30 S<sub>A</sub> 69 N 109 I

(b) C 86 N 116 I

Figura 2. Transiciones de fase de C6M (a) y JC11 (b)

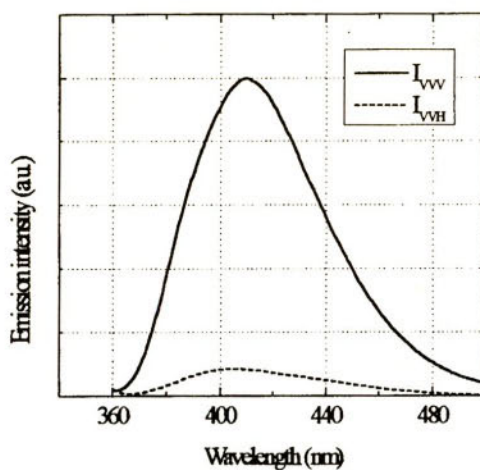


Figura 3. Espectro de fluorescencia polarizada del monómero (I) fotopolimerizado a 1000°C. VVV: polarizador de excitación en posición vertical, muestra en posición vertical y polarizador de emisión en posición vertical. VVH: polarizador de excitación en posición vertical, muestra en posición vertical y polarizador de emisión en posición horizontal

# INCORPORACIÓN DE PROPIEDADES FLUORESCENTES EN CRISTALES LÍQUIDOS

C. Hidalgo<sup>a</sup>, R. Giménez<sup>a</sup> y P. Gomollón<sup>a</sup>

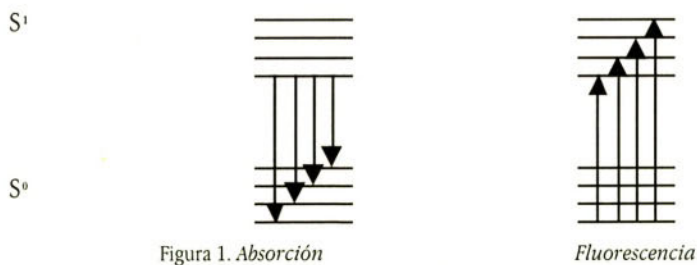
<sup>a</sup> Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón.  
Facultad de Ciencias, Universidad de Zaragoza-CSIC,  
Pedro Cerbuna 12, 50009, Zaragoza

## Abstract

En esta comunicación se presenta una breve introducción sobre la fluorescencia polarizada y de cómo se puede obtener a partir de cristales líquidos con propiedades fluorescentes. También se enumeran varios ejemplos de compuestos estudiados para este fin.

## 1. INTRODUCCIÓN

La fluorescencia es un proceso en dos pasos que implica la absorción a una determinada longitud de onda ( $\lambda$ ) y la reemisión a una  $\lambda$  mayor, como consecuencia de pérdidas de energía. Está asociado con transiciones electrónicas que dependen de la geometría de la molécula que estamos estudiando y que son direccionales en el espacio.



En la actualidad son numerosos los dispositivos que requieren luz cromática polarizada, entre ellos los dispositivos de color de Cristal Líquido (C.L.). En general estos dispositivos utilizan

una combinación de filtros de color y polarizadores en los que una fracción importante de la luz incidente se pierde en forma de energía térmica limitando su contraste y eficacia.

Una alternativa consiste en utilizar materiales luminiscentes, por ejemplo fluorescentes, que actúen como polarizadores o filtros activos. Así, la incorporación de un cromóforo en un medio uniaxialmente orientado permite obtener materiales que presentan una absorción o una emisión anisótropa o polarizada. (ver fig. 2). En este sentido, la utilización de fases C.L. facilita el alineamiento de las moléculas fluorescentes.

Existen diversas posibilidades de incorporar materiales luminiscentes en cristales líquidos. Una de ellas es el diseño y síntesis de C.L. fluorescentes, lo cual no siempre resulta sencillo. Otra alternativa que suele ser más accesible es la disolución o dispersión de moléculas fluorescentes en matrices de C.L.

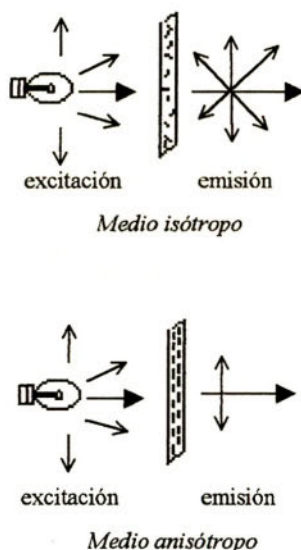


Figura 2. Emisión polarizada y no polarizada

El **rendimiento cuántico** es la relación entre los cuantos de luz absorbidos y los emitidos. Depende de la estructura de la molécula.

## 2. OBJETIVOS

El principal objetivo de nuestro trabajo es sintetizar compuestos orgánicos con propiedades fluorescentes que al ser excitados con luz UV emitan luz de la  $\lambda$  450nm (azul), 540nm (verde) y 730nm (rojo).



Estos compuestos han de cumplir otra serie de requisitos tales como poseer rendimientos cuánticos altos, ser fotoestables y ser cristales líquidos o compatibles con un orden cristal líquido en un intervalo adecuado de temperaturas.

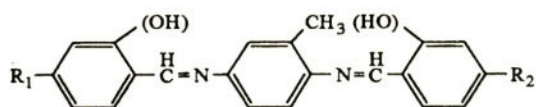
### 3. ALGUNOS EJEMPLOS

Destacamos a continuación algunos de los compuestos estudiados:

#### • Bases de Schiff

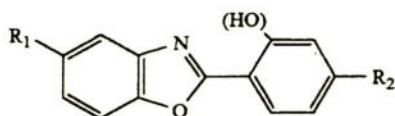
Se han sintetizado bases de Schiff con y sin el grupo  $-OH$  en la posición orto del grupo imina viéndose que éste es necesario para que haya fluorescencia.

Estos compuestos presentan buenas propiedades mesógenas y fluoróforas pero bajos rendimientos cuánticos y son poco estables al ser irradiados con luz U.V..



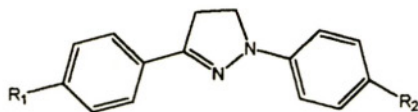
#### • Benzoxazoles

En este tipo de compuestos se puede desplazar considerablemente la  $\lambda$  de absorción y emisión variando los sustituyentes e introduciendo grupos hidroxilo en la posición orto del anillo aromático.



#### • Pirazolinas

Son compuestos fluorescentes que poseen buenos rendimientos cuánticos. El principal problema que presentan es su baja fotoestabilidad y su geometría que no resulta adecuada para la formación de fases cristal líquido.



## REFERENCIAS

- C. Weder, C. Sarwa, A. Montali, C. Bastiaansen, P. Smith, *Science*, 1998, 279, 839.  
A. Montali, C. Bastiaansen, P. Smith, C. Weder, *Nature*, 1998, 392, 261  
B. Couger, J. C. Mastrangelo, S. H. Chen, *Macromolecules*, 1997, 30, 4049.

# PROCESABILIDAD ELECTROQUÍMICA DE UN POLÍMERO CONDUCTOR LINEAL

**T. F. Otero \*, S. Villanueva \*, E. Brillas \*\* y J. Carrasco \*\*\***

*\*Universidad del País Vasco, Facultad de Química, Laboratorio de Electroquímica, P.O. 1072, 20080 San Sebastián.*

*\*\*Departament de Química Física, Universitat de Barcelona, Martí i Franqués 1, 08028 Barcelona.*

*\*\*\*Departament d'Enginyeria Química i Metal·lúrgia, Universitat de Barcelona, Martí i Franqués 1, 08028 Barcelona.*

## Resumen

En el presente trabajo partiendo del monómero 2,5-di-(2-tienil)pirrol, SNS, se comprobó que se pueden conseguir procesos faradaicos de electropolimerización, electrodisolución y electrodeposición. Los procesos de electrodisolución catódica y de electrodeposición anódica del material policonjugado mimetizan los procesos análogos seguidos por los metales inorgánicos. En ambos materiales la procesabilidad se debe a la distinta solubilidad de las especies oxidadas y reducidas.

*Palabras clave:* Procesabilidad poli(2,5-di-(2-tienil)-pirrol), electropolimerización, electrodisolución, electrodeposición.

## 1. Introducción

La aplicación tecnológica e industrial de los polímeros conductores se ha visto limitada por su baja procesabilidad. Hasta ahora, los polímeros conductores pueden ser electrogenerados como los metales pero no tienen una de las propiedades más interesantes, su electrodisolución. La procesabilidad de los polímeros conductores aumenta cuando éstos se convierten en solubles. Para obtener polímeros conductores solubles es necesario encontrar películas que no estén degradadas ni entrecruzadas. Además deben existir fuertes interacciones entre las unidades iónicas y moleculares de los polímeros conductores con las moléculas de disolvente. Sólo polímeros lineales y de bajo peso molecular pueden dar lugar a este tipo de materiales. Dos vías han sido desarrolladas para aumentar la procesabilidad de los polímeros conductores: la síntesis de oligómeros solubles usando monómeros con cadenas laterales [1], y la formación de cadenas lineales a partir de monómeros heteroaromáticos (SNS, SSS y SOS) [2]. En nuestros laboratorios se está in-



tentando obtener métodos electroquímicos de procesabilidad empleando materiales poli-conjugados. En esta línea nos centramos en los monómeros heteroaromáticos [3,5]. Se mejoró el método de síntesis del 2,5-di-(2-tienil)pirrol [6], denominado SNS. El objeto de este trabajo es explicar las nuevas propiedades electroquímicas de este polímero, el poli(SNS).

## 2. Experimental

El monómero SNS fue sintetizado como se ha indicado previamente. El acetonitrilo de la casa Lab Scan y de grado HPLC fue utilizado como disolvente. El electrolito empleado fue el perclorato de litio de la casa Aldrich y de grado A.C.S. Esta sal se secó en un horno a una temperatura de 80<sup>a</sup> C antes de ser empleada.

Todos los estudios electroquímicos fueron realizados en una celda de tres orificios de un único compartimento y termostatizada. Se emplearon como electrodo de trabajo y contraelectrodo dos láminas de platino de 1 y 4 cm<sup>2</sup> cada una. Ambos electrodos se limpiaron primeramente por inmersión en mezcla sulfocrómica, fueron aclarados en agua destilada y por último en acetonitrilo antes de empezar cada electro-polimerización. Las medidas cronoamperométricas y crono-potenciométricas fueron realizadas usando un potenciostato-galvanostato PAR 273A, el cual está conectado a un ordenador personal a través del programa PAR M270.

Antes de ser empleada cada disolución fue desoxigenada borboteando nitrógeno, previamente presaturado en aceto-nitrilo, durante 15 minutos.

Una vez electropolimerizadas las películas se secan en aire caliente, se enjuagan varias veces en acetonitrilo, se secan de nuevo y se pesan hasta obtener un peso constante. El peso de los electrodos y de las películas poliméricas fue determinado con una ultramicrobalanza Sartorius 4504 MPS que tiene una precisión de 10<sup>-7</sup> g.

## 3. Resultados y discusión.

### 3.1. *Proceso de electropolimerización.*

Cuando se aplica una densidad de corriente anódica a través de una disolución que contiene el disolvente, acetonitrilo, la sal, LiClO<sub>4</sub> y el monómero, SNS, tiene lugar la formación de una película polimérica, poli(SNS), sobre el electrodo de platino. Este proceso se denomina electro-polimerización o electrogeneración (tabla 1). El polímero que se forma presenta un estado oxidado. Esta película polimérica es soluble en algunos disolventes orgánicos, DMSO, metanol y acetona, parcialmente soluble en acetonitrilo e insoluble en disoluciones acuosas [7]. Su solubilidad en acetonitrilo cae a cero cuando se disuelve en él una sal como el LiClO<sub>4</sub>.

Tabla 1: *Peso (mg) de polímero obtenido al aplicar una densidad de corriente de 0.5 mA. cm<sup>-2</sup> durante distintos tiempos a través de una disolución 5 mM SNS + 0.1 M LiClO<sub>4</sub> acetonitrilo, carga consumida (mC) durante la electro-polimerización y productividad del proceso (mg. mC<sup>-1</sup>)*

Peso poli(SNS)/ mg	tiempo/ s	Carga/ mC	Productividad x 10 <sup>-3</sup> / mg. mC <sup>-1</sup>
0.0149	10	5	2.98
0.0259	20	10	2.59
0.0350	30	15	2.33
0.0436	40	20	2.18
0.0582	50	25	2.33
0.0682	60	30	2.27

A partir de estos resultados podemos decir que la productividad del proceso de electropolimerización, es decir la masa que se polimeriza por unidad de carga que se consume durante el proceso, es constante: este es un proceso faradaico.

### 3.2. *Proceso de electrodisolución.*

Es el proceso por el cual una película electropolimerizada se disuelve en una disolución electrolítica al realizar una reducción electroquímica.

Cuando se somete a las películas de poli(SNS) electro-generadas a potenciales más negativos que 0.2 V, aparece una nube amarilla alrededor del electrodo manteniéndose el potencial constante a un valor de 0.65 V. Tiene entonces lugar el proceso de electrodisolución. Al final de la disolución electroquímica se observa un salto de potencial a valores más negativos. Sin embargo cuando se introduce el electrodo recubierto de poli(SNS) en una disolución de acetonitrilo de concentración 0.1 M en LiClO<sub>4</sub> y se polariza a potenciales superiores a 0.4 V, no se produce la electrodisolución de las películas permaneciendo éstas insolubles en dichas condiciones.

Al igual que en el caso anterior se ha realizado un seguimiento microgravimétrico del proceso de electro-disolución. Para ello se han electrogenerado películas de misma masa y se ha aplicado sobre ellas una densidad de corriente catódica de 0.2 mA. cm<sup>-2</sup> durante distintos tiempos (tabla 2). A partir de estos resultados se puede decir que el proceso de electrodisolución es un proceso faradaico, ya que la masa que se electrodisuelve es proporcional a la carga catódica que se inyecta.

Tabla 2: *Peso (mg) de polímero que se disuelve al aplicar una densidad de corriente catódica de 0.2 mA. cm<sup>-2</sup> durante distintos tiempos a películas de masa 0.0685 mg. Carga (mC) consumida durante la electrodisolución y productividad del proceso (mg. mC<sup>-1</sup>)*

Peso poli(SNS)/ mg	tiempo/ s	Carga catódica/ mC	Productividad x 10 <sup>-3</sup> / mg. mC <sup>-1</sup>
0.0098	5	1	9.80
0.0143	10	2	7.15
0.0283	20	4	7.08
0.0455	30	6	7.58
0.0603	40	8	7.54
0.0655	50	10	6.55

La productividad del proceso de electrodisolución, que indica la masa de polímero que se disuelve por cada carga catódica consumida, es mucho mayor que la productividad del proceso de electropolimerización. Esto es debido a que durante la polimerización la carga se consume en dos procesos simultáneos: oxidación del monómero y del polímero. Sin embargo durante la electrodisolución la carga sólo se consume en la reducción del polímero. La electropolimerización y la electrodisolución no son procesos reversibles.

### 3.3. *Proceso de electrodeposición.*

Es el proceso en el que tiene lugar la oxidación de las moléculas poliméricas neutras, disueltas en la disolución electrolítica, para dar lugar a una película polimérica oxidada e insoluble en dicha disolución. Esta película mantiene su solubilidad en disolventes orgánicos y puede ser electro-disuelta.

Para estudiar el proceso de electrodeposición es necesario preparar disoluciones de acetonitrilo que contengan polímero reducido. Para ello se polimerizan películas de poli(SNS) a partir de disoluciones monoméricas y se electrodisuelven, en una celda distinta a la anterior, hasta obtener la cantidad de polímero reducido y disuelto deseada. Una vez alcanzada esta concentración se aplica una intensidad de corriente anódica. Tiene lugar el proceso de electrodeposición de las películas de poli(SNS) (tabla 3). Tenemos entre manos un nuevo proceso faradaico ya que, al igual que en los casos anteriores, la masa de polímero depositada aumenta con la carga consumida.

Observando la productividad del proceso de electro-depósito con la de electrodisolución vemos que ambos procesos no son reversibles, debido a que durante el depósito tienen lugar reacciones paralelas que consumen parte de la carga que se aplica sin que se deposite polímero [8].



Tabla 3: *Peso (mg) de polímero depositado al aplicar una densidad de corriente de  $8 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$  durante distintos tiempos a través de 6 ml de una disolución de acetonitrilo de concentración 0.5 M en  $\text{LiClO}_4$  en la que se ha electrodisuelto 0.75 mg de polímero, carga consumida (mC) durante el depósito y productividad del proceso ( $\text{mg} \cdot \text{mC}^{-1}$ )*

Peso poli(SNS)/ mg	tiempo/ s	Carga/ mC	Productividad x $10^{-3}$ / mg. mC <sup>-1</sup>
0.0207	1800	14.4	1.4
0.0300	2500	20.0	1.5
0.0556	5400	43.2	1.3
0.0950	8000	64.0	1.5

#### 4. Conclusiones

Tenemos un monómero, el SNS, que por electro-polimerización, va a dar lugar a una película oxidada de cadenas poliméricas lineales siguiendo un proceso faradaico. La reducción electroquímica de esta película provoca su electrodisolución faradaica para dar lugar a cadenas poliméricas reducidas y disueltas en la disolución de fondo. El flujo de una densidad de corriente anódica a través de estas disoluciones provoca la oxidación de las cadenas reducidas y su depósito sobre el electrodo de platino.

#### Agradecimientos

Los autores desean expresar su agradecimiento al M.E.C, al Gobierno Vasco y a la Diputación Foral de Guipúzcoa por el apoyo económico recibido.

#### Referencias

- [1] M.Sato, S. Tanaka, K. Kaeriyama, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 873 (1986).
- [2] J.P. Aimé, in H.S. Nalwa, (ed.), Handbook of Organic Conductive polymers: Vol. 3 Conductive Polymers: Spectroscopy and Physical properties. Wiley and Sons, Chichester, 5, (1997), 219.
- [3] J. Carrasco, T.F. Otero, E. Brillas, M. Montilla, J. Electroanal. Chem. 418 (1996) 115.
- [4] E. Brillas, M. Montilla, J. Carrasco, T.F. Otero, J. Electroanal. Chem., 418 (1996) 123.
- [5] E. Brillas, G. Anton, T.F. Otero, J. Carrasco, J. Electroanal. Chem., 445 (1998) 125.
- [6] J. Carrasco, A. Figueras, T.F. Otero, E. Brillas, Synth. Met, 61 (1993) 253.
- [7] E. Brillas, J. Carrasco, A. Figueras, F. Urpí, T.F. Otero, J. Electroanal. Chem., 55 (1995) 392.
- [8] T.F. Otero, S. Villanueva, E. Brillas, J. Carrasco, Acta Polym., 49 (1998) 433.



# OPTIMACIÓN SECUENCIAL DEL ALMACENAMIENTO DE CARGA DEL POLIPIRROL

**I. Cantero y T. F. Otero**

*Universidad del País Vasco, Facultad de Química,  
Laboratorio de Electroquímica, P.O. 1072, 20080 San Sebastián*

## **Abstract**

El planteamiento secuencial de la investigación, junto al empleo de otros diseños estadísticos de experimentos, como el diseño factorial y la optimación por el método de la máxima pendiente, permiten la optimación de un polímero conductor (el polipirrol), para ser utilizado como electrodo positivo de una batería recargable. Las mejores condiciones de síntesis y de control, son obtenidas con un reducido número de experiencias mejorando, no solo la carga específica y la estabilidad a lo largo de los ciclos de carga / descarga, sino especialmente la eficiencia del esfuerzo experimental.

*Palabras claves:* Litio-ion, polímeros conductores, diseño estadístico de experimentos, polipirrol, optimación.

## **1. Introducción**

Uno de los campos de la electroquímica que más crecimiento está mostrando en los últimos años es el almacenamiento de la energía eléctrica, debido a la demanda producida por la aparición de una serie de aparatos electrónicos portátiles (ordenadores portátiles, teléfonos móviles, etc.), que requieren mejores fuentes de suministro eléctrico portátil que las existentes. Las soluciones aportadas por investigadores y fabricantes pasa por la utilización de nuevos materiales electródicos, como ocurre con las baterías de Ni-MH, las de litio y más recientemente las de litio-ion.

Esta última tecnología, que parece que va a ser la predominante en las baterías de la próxima década, se basa en la inserción de iones litio en estructuras porosas y su posterior expulsión, provocando el movimiento de las especies cargadas, que finalmente da lugar a una corriente eléctrica. Las estructuras más investigadas para almacenar los iones litio son tres: compuestos carbonáceos del tipo del grafito; óxidos de intercalación y polímeros conductores.



Estos últimos materiales presentan varias ventajas a la hora de almacenar carga eléctrica. En primer lugar, en un polímero conductor las reacciones de oxidación y reducción se producen simultáneamente en todas las cadenas que lo forman, por lo que se pueden definir como electrodos tridimensionales a nivel molecular, frente a la bidimensionalidad mostrada por los electrodos clásicos. Sin embargo, se trata de materiales complejos, mixtos, en los que se combinan cadenas poliméricas lineales, con polímero no electroactivo, polímero reticulado o cadenas degradadas, además de contraiones y disolvente provenientes de la disolución electrolítica. La optimización de este material pasa por el conocimiento de las cinéticas de cada una de las reacciones que tienen lugar durante la electropolimerización y las condiciones de síntesis que les afectan.

Durante las dos últimas décadas, en el Laboratorio de Electroquímica de la Facultad de Químicas se vienen obteniendo estas cinéticas para varios polímeros conductores en diferentes condiciones [1]. Esto nos permite plantearnos la posibilidad de generar un polímero conductor a medida, con las características adecuadas para su uso como cátodo de baterías de litio-ion. De la misma forma, un estudio de las interacciones a nivel molecular del polímero con el resto de especies presentes en el medio nos proporcionará las mejores condiciones de uso de este material.

## 2. Experimental

Las películas de polímero conductor (polipirrol) se generaron y controlaron utilizando un potencióstato-galvanostato PAR M273. El electrodo de trabajo fue una lámina de platino de 1 cm<sup>2</sup> y el electrodo de referencia (Ag/AgCl) se insertó directamente en la celda. La generación potencióstática se llevó a cabo en las condiciones experimentales específicas para cada experiencia. La carga almacenada se obtuvo por integración de la carga registrada en voltamperogramas, cronopotenciogramas y cronoamperogramas. La masa de polímero generado se obtuvo por diferencia de pesada con el electrodo limpio. Las cargas específicas (Ah/Kg) se calcularon como la relación entre las cargas de oxidación y el polímero en su estado reducido.

## 3. Resultados y discusión.

### 3.1. *Planteamiento experimental*

Los estudios cinéticos, que permitieron conocer los mecanismos de electropolimerización, se llevaron a cabo mediante métodos experimentales clásicos, del tipo de “una-variable-cada-vez”. Sin embargo, su uso para la optimización completa de un sistema es inviable, por el gran número de experiencias que deben realizarse, para conocer todas las influencias de las variables y sus posibles interacciones. Por ello, se aplicaron nuevos métodos de diseño de experimentos [2]. Estos se dividieron en tres tipos:

Planteamiento secuencial: La investigación se llevó a cabo en etapas, utilizándose la información encontrada en la etapa previa para el planteamiento de la investigación de la siguiente etapa.

Diseño factorial: Permitió el estudio de un gran número de variables con un número mínimo de experiencias, obteniéndose además los valores de las influencias cruzadas, es decir, de más de una variable simultáneamente.

Optimación de la "máxima pendiente": Este método permite, una vez obtenidas las influencias de las variables, la optimización del material con un reducido número de experiencias.

Los tres métodos se aplicaron de forma conjunta llevándose a cabo la optimización a partir de las influencias calculadas con el diseño factorial que fue aplicado secuencialmente.

### 3.2. Optimación de la síntesis

Se estudiaron 5 variables de síntesis (potencial de polimerización, concentración de monómero, concentración de electrolito, temperatura y tiempo de polarización) que fueron seleccionadas a partir de los estudios cinéticos mencionados en la introducción.

En una primera etapa se constató que el potencial de síntesis jugaba un papel determinante en la reacción de reticulación y por lo tanto en la estructura del material polimérico. Por ello se fijó el potencial en un valor lo suficientemente alto como para mantener velocidades de electropolimerización aceptables, pero lo suficientemente bajo como para limitar al mínimo las reacciones de reticulación y obtener películas poliméricas con estructuras más abiertas.

En la segunda etapa se realizó un estudio factorial con las otras cuatro variables. Éste mostró que el tiempo de polimerización es la variable más influyente, seguida de la concentración de monómero, la de electrolito y por último la temperatura. No se encontró ninguna influencia de más de una variable simultáneamente [3].

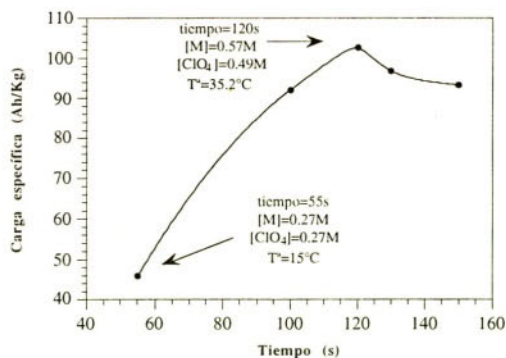


Figura 1: Evolución de la optimización de la carga específica del polipirrol. El primer punto muestra las condiciones experimentales promedio utilizadas en el estudio de la influencia de las diferentes variables; el punto superior (señalado por la flecha), las condiciones experimentales empleadas cuando se obtuvo la mayor carga específica

A partir de estos valores se calculó la relación entre las variables que proporcionaba los resultados de carga específica óptimos. Incrementando estas variables (manteniendo siempre dicha relación) se obtuvieron los valores de carga específica óptimos que, como puede verse en la figura 1, alcanzan un máximo que supera en más del 100% el valor promedio de carga específica obtenido en el estudio general de la segunda etapa.

### 3.3. Optimización del control

Para la optimización del control, o condiciones de uso de las películas poliméricas, se estudiaron la carga específica y su evolución tras someterlas a 100 ciclos de carga y descarga. En la primera etapa se estudiaron 4 variables de control (concentración de electrolito, temperatura, ventana de potencial y disolvente).

Los resultados obtenidos (tabla 1) mostraban tendencias contrarias de las diferentes variables para la optimización de la carga específica o del número de ciclos de vida de las películas de polipirrol [4]. En el caso del disolvente la tendencia no quedó clara por lo que se optó por investigar su interacción con el polímero conductor y el electrolito.

Para ello se desarrolló un método de regresión múltiple que proporcionó la ecuación (1) en la que se obtiene la carga específica teórica en función de los parámetros solvatocrómicos típicos de cada disolvente (disponibles en tablas) [5].

$$\text{C.E.} = 18.2 + 9.5 \alpha + 35.5 \beta + 41.6 \pi^* - 0.3 \epsilon \quad (1)$$

Tabla 1. Resultados de carga específica (C.E.) y ciclabilidad (representada por la ecuación obtenida al calcular por mínimos cuadrados la evolución de las C.E. a lo largo de los ciclos de carga y descarga), para cada una de las películas obtenidas empleando las condiciones de control indicadas ([e]: concentración de electrolito, T<sup>a</sup>: temperatura, Dte: Disolvente, VP: ventana de potencial)

[e]	T <sup>a</sup>	Dte.	VP	C.E. (Ah/Kg)	Ecuación
0.1 M	10 °C	ACN	1 V	37.7	y = 32.2 - 0.29 x
0.5 M	10 °C	ACN	1 V	48.7	y = 47.3 - 0.30 x
0.1 M	40 °C	ACN	1 V	35.2	y = 30.0 - 0.26 x
0.5 M	40 °C	ACN	1 V	69.2	y = 67.8 - 0.34 x
0.1 M	10 °C	ACN	1.5 V	61.1	y = 61.8 - 0.07 x
0.5 M	10 °C	ACN	1.5 V	83.2	y = 82.9 - 0.39 x
0.1 M	40 °C	ACN	1.5 V	69.0	y = 64.5 - 0.54 x
0.5 M	40 °C	ACN	1.5 V	107.6	y = 113.2 - 0.66 x
0.1 M	10 °C	H <sub>2</sub> O	1.5 V	112.9	y = 111.3 - 0.03 x
0.5 M	10 °C	H <sub>2</sub> O	1.5 V	117.7	y = 118.1 - 0.02 x
0.1 M	40 °C	H <sub>2</sub> O	1.5 V	99.6	y = 97.5 - 0.17 x
0.5 M	40 °C	H <sub>2</sub> O	1.5 V	121.2	y = 122.6 - 0.12 x



#### 4. Conclusiones

El empleo de métodos de diseño de experimentos nos ha permitido obtener las condiciones óptimas para obtener películas poliméricas con características adecuadas para su uso como electrodos de baterías recargables.

Las mejores condiciones de síntesis son el uso de un potencial constante de 0.8 V durante 120 s, en una disolución de acetonitrilo con un 2% en agua, con una concentración 0.5 M de perclorato de litio y algo mayor de pirrol (0.6 M) a una temperatura de 35 °C. De este modo se obtienen películas de polipirrol con espesores de aproximadamente 0.3  $\mu\text{m}$ , que pueden ser despegadas con facilidad del electrodo de platino, y presentan cargas específicas superiores al 100% de las obtenidas como promedio en los estudios previos a la optimización, pasando de 45 Ah/kg a 102 Ah/Kg. Estos resultados se han obtenido con menos de 30 experiencias.

Para sistemas que no precisen de muchas recargas, las condiciones óptimas de uso serán alta concentración de electrolito y alta temperatura, pudiendo mantenerse la recarga hasta mayores valores de potencial. Si se usan bajas temperaturas y el límite de recarga inferior, el número de ciclos de vida del material aumentará contrarrestándose (a partir de un cierto número de ciclos) los bajos valores iniciales de carga específica.

#### Agradecimientos

Los autores desean agradecer, tanto al Departamento de Industria del Gobierno Vasco como a CEGASA, el apoyo económico recibido para la realización de este trabajo.

#### Referencias

- [1] [5] T.F. Otero, I. Cantero, J. Power Sources (aceptado)
- [2] G.E.P. Box, W.G. Hunter, I.S. Hunter, "Estadística para investigadores", Ed. Reverté, Barcelona (1989)
- [3] T.F. Otero, I. Cantero, J. Electrochem. Soc. (enviado)
- [4] I. Cantero, T.F. Otero, Synth. Met. (enviado)
- [5] T.F. Otero, I. Cantero, H. Grande, Electrochim. Acta, 44, 2053 (1999).



# DEFECTOS DE CARGA ASOCIADOS A LA CONDUCTIVIDAD EN POLÍMEROS CONJUGADOS. UN ESTUDIO ESPECTROSCÓPICO

**Juan Casado Cordón**

*Departamento de Química Física. Facultad de Ciencias.  
Universidad de Málaga. 29071-Málaga (Spain).*

## **Abstract**

En esta comunicación se presentan nuevos resultados espectroscópicos sobre el tipo de defecto de carga involucrado en los mecanismos de conductividad y/o fotoexcitación en polímeros conjugados. Para ello, se oxida selectivamente un oligómero, *a,a'*-dimetilquinquetiofeno, modelo a todos sus estados de oxidación y los resultados se comparan con los del politiofeno oxidado.

*Keywords:* Oligotiofenos, espectroscopía Raman.

## **1. Introducción**

Asociados a procesos característicos de los polímeros policonjugados como la conductividad eléctrica o a propiedades como el electrocromismo o la fotoconductividad, se encuentran el tipo de defecto de carga. Principalmente son dos los defectos conjugacionales en polímeros conductores con estado fundamental no degenerado: el polarón y el bipolarón [1].

Uno de los problemas que plantea el estudio de la estructura y de las propiedades electrónicas de los polímeros conjugados es que asociados a los métodos de síntesis aparece una distribución ancha de pesos moleculares y de longitudes de conjugación. Como consecuencia, los espectros electrónicos presentan bandas anchas que van desde la región visible del espectro a la región del NIR, por lo que localizar el máximo de absorción asociado a una transición electrónica del defecto es muy dificultoso [2].

Otra técnica muy recurrida a la hora de la caracterización de defectos es la espectroscopía ESR, sin embargo las fuertes interacciones intermoleculares pueden provocar variaciones en la



señal de resonancia espín electrón lo que puede dar lugar a errores en la interpretación del tipo de defecto relevante[3].

## 2. Experimental

En este trabajo hemos oxidado químicamente un oligotiofeno de cinco unidades, el *a,a'*-dimetilquinquetiofeno. En primer lugar hemos procedido a la oxidación con yodo de tal forma que hemos generado el catión radical ( $\text{DMQqT}^{+0}$ ). Posteriormente oxidamos con tetrafluoroborato de nitrosilo,  $\text{NOBF}_4$ , con el que obtenemos de forma gradual y selectiva el dicatión ( $\text{DMQqT}^{+2}$ ). La caracterización de las especies oxidadas se ha realizado mediante técnicas espectroscópicas (espectroscopía electrónica *in situ* y *ex situ*) y electroquímicas. En el caso de la oxidación electroquímica del pentámero se realiza depositando la muestra como lámina delgada sobre electrodo de Pt y utilizando voltamperometría cíclica entre 0-1,2 voltios como técnica de oxidación [4].

El politiofeno oxidado químicamente se ha obtenido oxidando con  $\text{NOBF}_4$  [5].

## 3. Resultados

Los espectros FT-Raman de  $\text{DMQqT}$  en estado neutro y de  $\text{DMQqT}^{+0}$  y de  $\text{DMQqT}^{+2}$  se representan en la Figura 1.

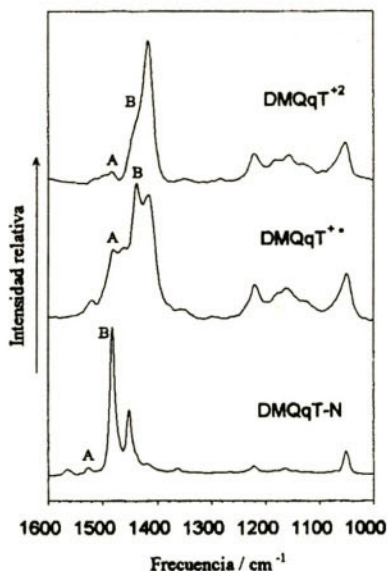


Figura 1. Espectros FT-Raman ( $I_{\text{exc}} = 1064 \text{ nm}$ ) de *a,a'*-dimetilquinquetiofeno en estado neutro ( $\text{DMQqT-N}$ ), como catión radical ( $\text{DMQqT}^{+0}$ ) y como dicatión ( $\text{DMQqT}^{+2}$ )

Las predicciones de la Teoría de la Coordenada de Conjugación Efectiva (ECC) [6] indican que las bandas más importantes del espectro Raman se desplazan a menor frecuencia a medida que aumenta el carácter quinoide del sistema, es decir, con el grado de oxidación, ya que ésta produce la formación de estructuras quinoideas.

En el material neutro las bandas más importantes son las designadas como línea A (A) y línea B (B), y podemos observar como efectivamente se trasladan a menor frecuencia al generarse el catión radical (desde  $1525\text{ cm}^{-1}$  a  $1479\text{ cm}^{-1}$  la línea A, y desde  $1481\text{ cm}^{-1}$  a  $1438\text{ cm}^{-1}$  la línea B).

Al generarse el dicatión la banda más importante aparece a  $1417\text{ cm}^{-1}$  con un hombro a  $1440\text{ cm}^{-1}$ . Por su parte el espectro Raman de politiofeno oxidado químicamente con  $\text{NOBF}_4$ , que lo representamos en la Figura 2, la banda más importante aparece a  $1415\text{ cm}^{-1}$  y el perfil espectral es prácticamente idéntico al del dicatión ( $\text{DMQ}^{\text{T}+2}$ ).

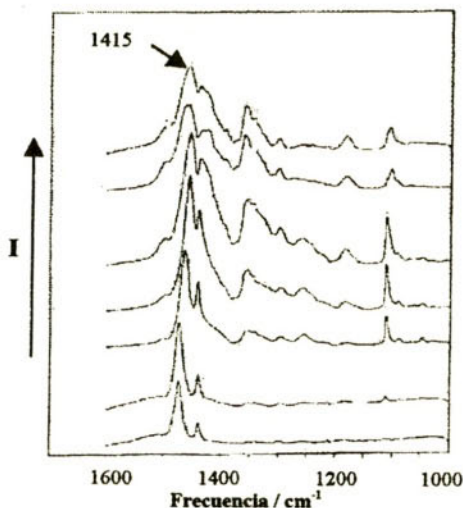


Figura 2. Espectros FT-Raman de politiofeno oxidado progresivamente con  $\text{NOBF}_4$ . Datos obtenidos de la referencia número 5

Mostramos en la Figura 3 los espectros FT-Raman de  $\alpha,\alpha'$ -dimetilquinetiofeno en estado sólido a diferentes potenciales de oxidación [7]. De nuevo la oxidación, en este caso electroquímica, genera inicialmente cationes radicales, que progresan a dicaciones a altos niveles de oxidación. Los espectros Raman muestran las mismas bandas que la oxidación química, es decir en los cationes radicales la banda más intensa es la de  $1440\text{ cm}^{-1}$  y en los dicaciones es la de  $1415\text{--}20\text{ cm}^{-1}$ .

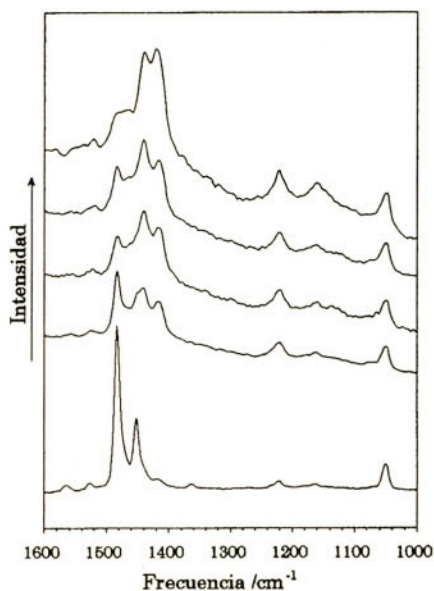


Figura 3. Espectros FT-Raman de  $\alpha, \alpha'$ -dimetilquinquefenol oxidado electroquímicamente. Datos obtenidos de la referencia número 7

#### 4. Conclusión

De los resultados anteriores podemos concluir que por primera vez se tienen resultados espectroscópicos fiables y claros obtenidos sobre sistemas moleculares modelo de que el tipo de carga involucrado en los mecanismos de conducción y fotoexcitación en politiofeno son fundamentalmente de tipo bipolarónico.

#### Agradecimientos

Quiero agradecer a los Doctores J.T. López Navarrete y V. Hernández Jolín las discusiones científicas que han hecho posible la interpretación de los resultados espectroscópicos presentados. Por otra parte, quiero expresar mi agradecimiento al Ministerio de Educación y Cultura por la concesión de una beca predoctoral F.P.I. (Formación de Profesorado Universitario).

#### Bibliografía

- [1] F. Moraes, J. Chem, T. C. Chung y A. J. Heeger, Synth. Met. 11 (1985)271.



- [2] Y. Furukawa, J. Phys. Chem. 100 (1996) 15644.
- [3] J. V. Caspar, V. Ramamurthy y D.R. Corbin, J. Am. Chem. Soc. 113 (1991) 600.
- [4] (a) J. Casado, M. Bengoechea, J. T. López Navarrete y T. F. Otero, Synth. Met. 95 (1998) 93. (b) J. Casado, V. Hernández, S. Hotta y J. T. López Navarrete, J. Chem. Phys. 109 (1998) 10419. (c) J. Casado, V. Hernández, S. Hotta y J. T. López Navarrete, Adv. Mater. 10 (1998) 1458.
- [5] S. Nalwa. Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers. Conductive polymers: Spectroscopy and Physical Properties, vol. 3.
- [6] C. Castiglioni, M. Gussoni, J. T. López Navarrete y G. Zerbi, Solid State Commun. 65 (1988) 625.
- [7] J. Casado, T. F. Otero, Shu Hotta, V. Hernández, F.J. Ramírez y J. T. López Navarrete, Opt. Mater. 9 (1998) 82.



# ARQUITECTURA SUPRAMOLECULAR Y PROPIEDADES EN UN NUEVO SISTEMA DE Fe(III) Y (TCNQ)<sup>2-</sup>.

Susana Rico,\* Loreto Ballester,\*  
María Felisa Perpiñán\* y M. Teresa Azcondo\*\*

\* Departamento de Química Inorgánica,

Facultad de Ciencias Químicas,

Universidad Complutense, 28040-Madrid, España.

\*\* Departamento de Química Inorgánica y Materiales,

Facultad de Ciencias Experimentales y Técnicas,

Universidad San Pablo-CEU, 28668-Boadilla del Monte, Madrid, España.

## Resumen

Las reacciones de *trans*-[M(cyclam)(SCN)<sub>2</sub>](SCN), (M= Fe(III), Mn(III), cyclam= 1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano) con LiTCNQ y con (Et<sub>3</sub>NH)(TCNQ)<sub>2</sub> en distintas condiciones, muestran la distinta reactividad de las especies metálicas frente al TCNQ<sup>-</sup> y TCNQ<sup>0</sup>. En la reacción del complejo hierro con (Et<sub>3</sub>NH)(TCNQ)<sub>2</sub> se obtuvo el compuesto [Fe(cyclam)(NCS)<sub>2</sub>](TCNQ)<sub>2</sub> el cual posee una inusual estructura cristalina con cadenas de iones radicales (TCNQ)<sub>2</sub><sup>-</sup>.

## 1. Introducción

La síntesis de sólidos moleculares se puede llevar a cabo por medio de combinación de radicales orgánicos y de fragmentos de metales de transición. Entre la variedad de radicales orgánicos se encuentra el TCNQ<sup>-</sup>, el cual muestra afinidad para formar enlaces  $\sigma$  con iones de metales de transición, lo que puede afectar a la arquitectura supramolecular y a la estabilización de diferentes estados electrónicos.<sup>1</sup> Por estos motivos se han llevado a cabo una serie de reacciones entre el compuesto *trans*-[M(cyclam)(SCN)<sub>2</sub>](SCN) (M= Fe(III), Mn(III), cyclam= 1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano) y LiTCNQ o (Et<sub>3</sub>NH)(TCNQ)<sub>2</sub> en distintas condiciones.



## 2. Resultados

Las reacciones llevadas a cabo entre *trans*-[M(cyclam)(NCS)<sub>2</sub>](NCS) y (Et<sub>3</sub>NH)(TCNQ)<sub>2</sub> en distintas estequiometrías dan como resultado la obtención de [Fe(cyclam)(NCS)<sub>2</sub>](TCNQ)<sub>2</sub> (**1**) y [Fe(cyclam)(NCS)](TCNQ)<sub>4</sub> (**2**) cuando M= Fe(III) y de [Mn(cyclam)](TCNQ)<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O (**3**) cuando M= Mn(III). Por el contrario, no se ha observado reacción con LiTCNQ.

Comp.	Rto.	Análisis (% experimental (calc.))		
(1)	45 %	C, 55.8 (55.5)	H, 4.1 (4.1)	N, 25.2 (25.1)
(2)	40 %	C, 61.8 (61.8)	H, 3.1 (3.3)	N, 26.1 (26.1)
(3)	79 %	C, 60.4 (60.9)	H, 4.3 (4.2)	N, 24.5 (24.5)

## 3. Estructura cristalina de [Fe(cyclam)(NCS)<sub>2</sub>](TCNQ)<sub>2</sub>

De los compuestos aislados se ha podido obtener cristales del compuesto (**1**). Dicho compuesto cristaliza en el sistema triclínico, grupo espacial P-1. El átomo de hierro se encuentra en un entorno octaédrico, rodeado de cuatro átomos de nitrógeno pertenecientes al anillo macrocíclico con distancias de 1.993(3) y 1.996(3) Å, el octaedro casi regular se completa con dos grupos isotiocianatos en posición *trans* a una distancia de 1.896(2) Å, algo menor que la correspondiente a un nitrógeno sp. Todos los grupos TCNQ en el cristal son cristalográficamente equivalentes y deberían llevar al misma carga electrónica, por comparación de las distancias interatómicas con derivados similares<sup>2</sup> se observa que este aceptor se encuentra como TCNQ<sup>0.5-</sup>. Los grupos TCNQ forman un apilamiento infinito con una distancia más corta entre moléculas adyacentes de 3.29(1) Å.

Aunque no existe interacción directa entre el átomo de metal y el ligando macrocíclico TCNQ, se han encontrado enlaces de hidrógeno entre los grupos amino pertenecientes al cyclam y a alguno de los nitrilos del TCNQ.

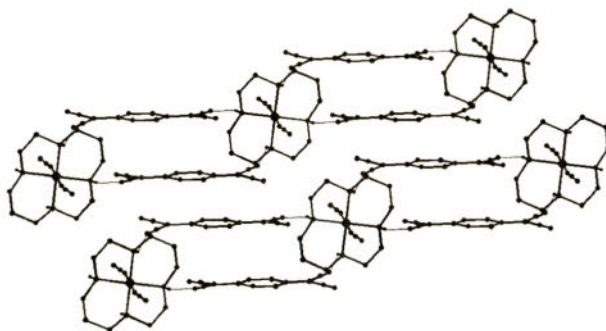


Figura 1. Empaquetamiento en el cristal del compuesto (1)

#### 4. Estudios espectroscópicos

Para el compuesto (**1**) se observa que el TCNQ tiene unas frecuencias de vibración intermedias que las que presentan las especies neutras y el radical aniónico de TCNQ. La característica principal es la presencia de una banda ancha en las que están sobrepuestas las absorciones del TCNQ. Esta banda es una transferencia de carga y es característica de los derivados que presentan deslocalización electrónica a lo largo del apilamiento de los  $\text{TCNQ}^{\cdot-}$ .

Es espectro electrónico muestra de nuevo la evidencia de la transferencia de carga observada en el compuesto. El espectro electrónico en estado sólido de este compuesto muestra bandas de absorción a 2622, 17300, 11600, 7100, y 4200  $\text{cm}^{-1}$ . Las dos bandas de menor frecuencia son muy anchas y características de un estado de valencia mixta en compuestos de TCNQ.

El compuesto (**2**) presenta unas características semejantes en cuanto a la deslocalización electrónica.

En el espectro infrarrojo del compuesto de manganeso (**3**) se observan absorciones características de  $\text{TCNQ}^{0.5-}$  y  $\text{TCNQ}^-$ , mientras que el espectro electrónico en disolución corresponde a un estado electrónico  $\text{TCNQ}^{3/4-}$ , por lo que podemos formular dicho compuesto como  $[\text{Mn}(\text{cyclam})(\text{TCNQ})_2](\text{TCNQ})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

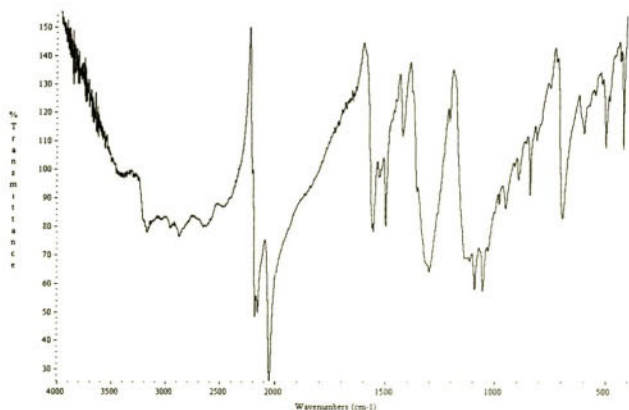


Figura 2. Espectro infrarrojo del compuesto (**1**)

#### 5. Magnetismo

El comportamiento magnético del compuesto (**1**) se puede describir como debido a la contribución de Curie de  $\text{Fe(III)}$  y a la interacción de intercambio antiferromagnética entre los TCNQ a lo largo de la cadena. Esta interacción se ha ajustado con un modelo monodimensional de Heisemberg para  $\alpha = 0.85$  y  $J = -62\text{K}$  confirmando la interacción entre unidades  $(\text{TCNQ})_2^-$  adyacentes a lo largo de las cadenas monodimensionales encontradas en la estructura cristalina.

El EPR muestra una única señal correspondiente al átomo de hierro(III) de bajo espín. La media de las tres orientaciones isotrópicas tiene un valor de  $g = 2.07$ .

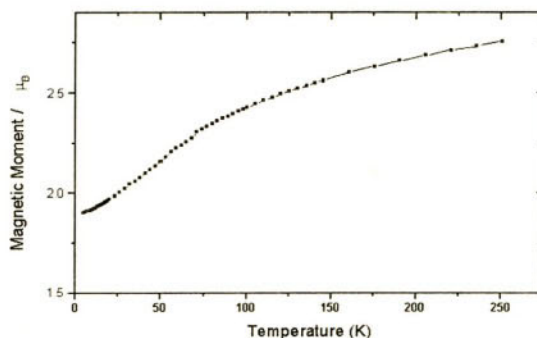


Figura 3. Variación del momento magnético con la temperatura para el compuesto (1)

## 6. Conductividad eléctrica

La conductividad medida en monocristal entre 2-293 K presenta un comportamiento semiconductor con una  $E_a = 0.21$  eV y conductividad a temperatura ambiente de  $3.4 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ .

## Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por la D.G.E.S. proyecto número PB97/0236.

## Bibliografía

- (1) a) Kurmoo, M.; Graham, A. W.; Day, P.; Coles, S. J.; Hursthouse, M. B.; Caulfield, J. L.; Singleton, J.; Pratt, F. L.; Hayes, W.; Ducasse, L.; Guionneau, P. *J. Am. Chem. Soc.* 1995, 117, 12209. b) Kaim, W.; Moscherosch, M. *Coord. Chem. Rev.* 1994, 129, 157.
- (2) Goldberg, S. Z.; Eisenberg, R.; Miller, J. S.; Epstein, A. J. *J. Am. Chem. Soc.* 1976, 98, 5173.
- (3) Rice, M. J.; Pietronero, L.; Bruesch, P. *Solid State Commun.* 1977, 21, 757.



# SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPUESTOS DE TCNQ CON FRAGMENTOS METÁLICOS $[M(\text{TERPY})_x]^{2+}$ X=1,2

Cristina Alonso,\* Loreto Ballester,\*  
Ángel Gutiérrez\* y Ana E. Sánchez \*\*

\* Departamento de Química Inorgánica,

Facultad de Ciencias Químicas,

Universidad Complutense, 28040-Madrid, España.

\*\* Departamento de Química Inorgánica y Materiales,

Facultad de Ciencias Experimentales y Técnicas,

Universidad San Pablo-CEU, 28668-Boadilla del Monte, Madrid, España.

## Resumen

A partir de compuestos de estequiometría  $[M(\text{terpy})_2](\text{NO}_3)_2$   $M=\text{Co, Cu, Ni, Zn}$  y  $\text{Cu}(\text{terpy})\text{Cl}_2$  se han aislado sólidos de estequiometría  $M(\text{terpy})_x(\text{TCNQ})_y$  dependiendo del componente de partida y de la relación  $\text{TCNQ}^0/\text{TCNQ}^\bullet$ . Se han podido caracterizar estructuralmente  $M(\text{terpy})_2(\text{TCNQ})_2$   $M=\text{Cu, Ni}$ . Se discuten las propiedades espectroscópicas y magnéticas de los distintos compuestos  $M(\text{terpy})_x(\text{TCNQ})_y$ .

*Palabras clave:* Materiales inorgánico/orgánico, derivados de TCNQ, sales de ión radical, terpyridina.

## 1. Introducción

Los compuestos de coordinación  $[M\text{Ln}]^{2+}$  son fragmentos muy versátiles para la construcción de arquitecturas supramoleculares en radicales orgánicos del TCNQ debido a que es posible modificar factores como: número de coordinación, estereoquímica, estado de oxidación.

Estudios realizados en nuestro grupo de investigación ponen de manifiesto que un factor importante que determina la formación de arquitecturas supramoleculares es la competencia entre los ligandos auxiliares del fragmento  $[M\text{Ln}]^{2+}$  y la capacidad dadora del anión radical  $\text{TCNQ}^{\bullet-}$ .

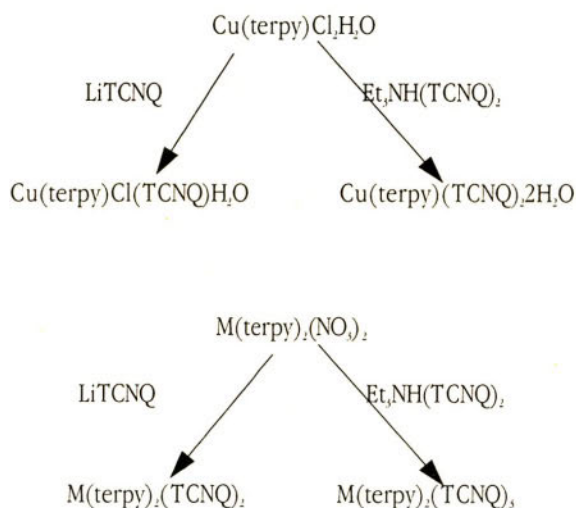
Para este trabajo se han elegido metales  $M=\text{Co, Cu, Ni}$  y  $\text{Zn}$  que contienen terpy (2,2',6',2''-terpyridina) como ligando que da lugar a interacciones fuertes con dichos metales.

## 2. Resultados

Las reacciones se han realizado mediante la técnica de Schlenk en atmósfera inerte.

Las reacciones se llevan a cabo por agitación de las disoluciones de ambos reactivos, y filtración del sólido formado a temperatura ambiente, o después de varios días a baja temperatura según la solubilidad de los compuestos. Después de la filtración y de lavar los sólidos con los disolventes adecuados, se secan a vacío. Se obtienen cristales aptos para su estudio por rayos X mediante difusión lenta de disoluciones de los reactivos.

El esquema métrico de las reacciones llevadas a cabo, y los resultados obtenidos es:



## 3. Estructura cristalina de $\text{Ni(terpy)}_2(\text{TCNQ})_2$

En este compuesto el metal se encuentra en un entorno octaédrico, enlazado a los seis átomos de nitrógeno de la dos moléculas de terpy, que se encuentran ocupando posiciones mer, como determina su geometría. Las distancias Ni-N, próximas a 2 Å, aparecen en el rango característico de compuestos octaédricos de Ni(II).

En la celdilla unidad se encuentran dos TCNQ por cada unidad  $[\text{Ni(terpy)}_2]^{2+}$ . Ambos TCNQ son cristalográficamente diferentes aunque los dos presentan distancias interatómicas características del anión radical. Estos aniones radicales solapan formando dímeros  $(\text{TCNQ})_2^{\cdot-}$  típicos de este tipo de compuestos. Estos dianiones dímeros se encuentran aislados en el cristal sin interacción de ningún tipo con los cationes metálicos. En el empaquetamiento del cristal se observa una alternancia de cationes  $[\text{Ni(terpy)}_2]^{2+}$  y aniones  $(\text{TCNQ})_2^{\cdot-}$ .

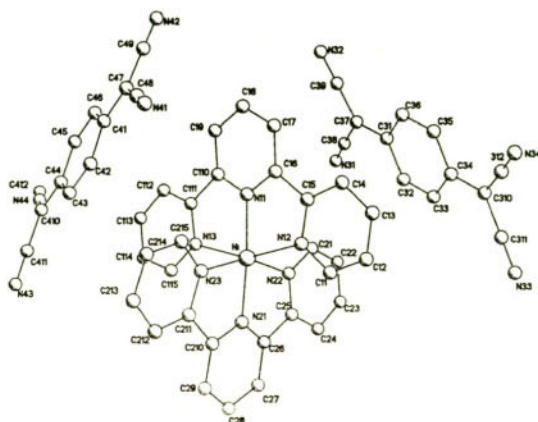


Figura 1. Unidad asimétrica de la estructura cristalina de  $[Ni(terpy)](TCNQ)$ .

#### 4. Propiedades espectroscópicas, magnéticas y eléctricas

Los compuestos de estequiometría  $M^II(terpy)_2(TCNQ)$ , presentan una banda muy intensa en  $2175\text{ cm}^{-1}$  con un pequeño hombro, que corresponde a la tensión  $\nu(C \equiv N)$  del TCNQ, así como una banda débil alrededor de  $820\text{ cm}^{-1}$ , que corresponde a  $\delta(CH)$ . Ambas absorciones aparecen a valores muy proximas a los característicos de TCNQ aniónico.

El espectro característico de estos compuestos presenta una alta deslocalización electrónica con frecuencias intermedias entre las correspondientes a las moléculas neutra e ionica. En todos ellos existe una absorción de fondo muy ancha que se inicia alrededor de  $800\text{ cm}^{-1}$  y se extiende hasta el infrarrojo próximo y a la que se superponen las bandas vibracionales.

La banda correspondiente a  $\delta(CH)$  aparece en los alrededores de  $830\text{ cm}^{-1}$ , valor intermedio entre los correspondientes a TCNQ0 ( $860\text{ cm}^{-1}$ ) y a TCNQ $^-$  ( $823\text{ cm}^{-1}$ ), lo que indica un estado electrónico intermedio para el TCNQ.

Los compuestos que contienen el fragmento  $[Cu(terpy)]$  presentan un espectro característico de alta deslocalización electrónica. Tienen dos bandas en la zona de  $2200\text{--}2150\text{ cm}^{-1}$  que corresponde a la tensión  $\nu(C \equiv N)$  y una banda a  $835\text{ cm}^{-1}$  que es de  $\delta(CH)$ . Existe además una banda adicional a  $860\text{ cm}^{-1}$  en el compuesto de  $Cu(terpy)(TCNQ)_2 \cdot 2H_2O$ , indicando la presencia de TCNQ neutro en el sólido.

En cuanto a la espectroscopía electrónica aporta datos importantes en cuanto a la situación electrónica de la especie anión radical en los sólidos.

La mayor o menor deslocalización electrónica se refleja también en los espectros electrónicos en la zona visible-IR próximo. En los compuestos  $M(terpy)_2(TCNQ)_2$  aparece absorción característica de  $(TCNQ)_2^{\cdot-}$ , unidad estructural de estos compuestos. En los compuestos de este-



quiometría  $M(\text{terpy})_2(\text{TCNQ})$ , encontramos absorciones de baja energía (alrededor de 2400 nm) que corresponden a transferencias de carga en compuestos de valencia mixta.

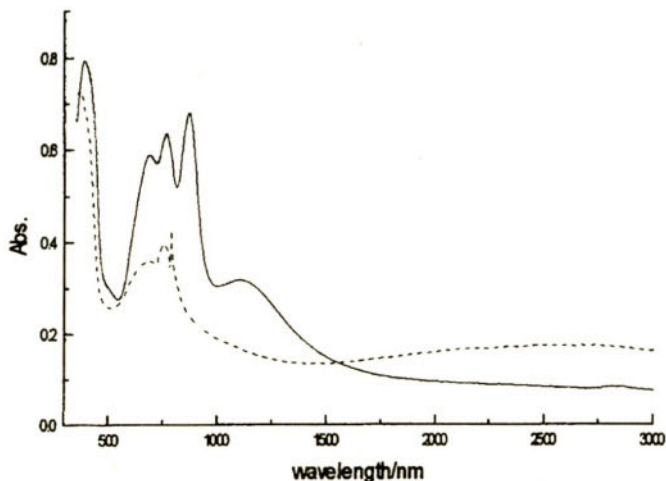


Figura 2. Espectro electrónico de  $[\text{Ni}(\text{terpy})](\text{TCNQ})$ , línea continua, y de  $[\text{Ni}(\text{terpy})](\text{TCNQ})$ , línea discontinua

El comportamiento magnético de los compuestos de Cu se ajusta a una fórmula de Curie en la que el  $\text{Cu}^{2+}$  se encuentra aislado de otros spines, con un valor de  $g = 2.1$ .

Para el caso concreto de  $\text{Cu}(\text{terpy})_2(\text{TCNQ})_2$ , existe contribución de los dímeros con un valor de  $J = -357 \text{ cm}^{-1}$ , indicativo de un fuerte acoplamiento antiferromagnético de los spines localizados sobre los TCNQ.

### Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por la D.G.E.S. proyecto número PB97/0236.

### Bibliografía

- (1.) a) Kaim, W.; Moscherosch, M. *Coord. Chem. Rev.* 1994, 129, 157. b) Kurmoo, M.; Graham, A. W.; Day, P.; Coles, S. J.; Hursthouse, M. B.; Caulfield, J. L.; Singleton, J.; Pratt, F. L.; Hayes, W.; Ducasse, L.; Guionneau, P. *J. Am. Chem. Soc.* 1995, 117, 12209. c) Zhao, H.; Heintz, R. A.; Dunbar, K. R.; Rogers, R. D. *J. Am. Chem. Soc.* 1996, 118, 12844. d) Chen, C.; Suslick, K. S. *Coord. Chem. Rev.* 1993, 128, 293.

# STIRRING-INDUCED CHIRALITY OF *MESO*-(4-SULFONATOPHENYL)PORPHYRIN HOMOASSOCIATE SOLUTIONS.

Raimon Rubires, Héctor García-Ortega  
y Josep M. Ribó.

*Departament. de Química Orgànica. Universitat de Barcelona*

The title water-soluble porphyrins (Formula Scheme) exhibit strong intermolecular interactions [1] due to their planarity, large surface area and polar groups placed around the porphyrin macrocycle. Geometric, hydrophobic and polar effects are responsible for this self-assembly, which is normally detected by UV/Vis spectroscopy. According to the exciton coupling model [2], it is generally accepted that a bathochromic or hypsochromic shift of the Soret B-band is proof of edge-to-edge (J-aggregates) and face-to-face (H-aggregates) homoassociation, respectively.

The homoassociation of  $H_2TPPS_4$  in aqueous medium was described some years ago [1a-e]. Recently, it has also been reported [1g, h] that the diprotonated porphyrins  $H_2TPPS_3$ ,  $H_2TPPS_{2A}$  and  $H_2TPPS_{20}$  give aggregates with similar UV/Vis absorption spectra to that of  $H_2TPPS_4$ . All compounds of this homologous series gave J-aggregates, which consist in a 1D association due to the intermolecular ionic bonding between the sulphonate group and the positively charged centre of the porphyrin [1f, h] (Fig. 1). However, their absorption spectra suggest that there is also an association of the J-aggregates stacking to H-aggregates.

The most striking behaviour of these porphyrin aggregates is their stirring-induced circular dichroism [1d, h], which must be a consequence of their structure. Consequently, the study of their dichroism should give information about their structure.

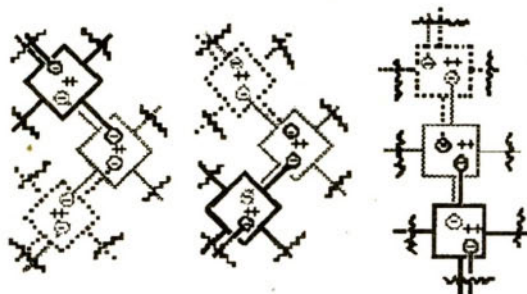
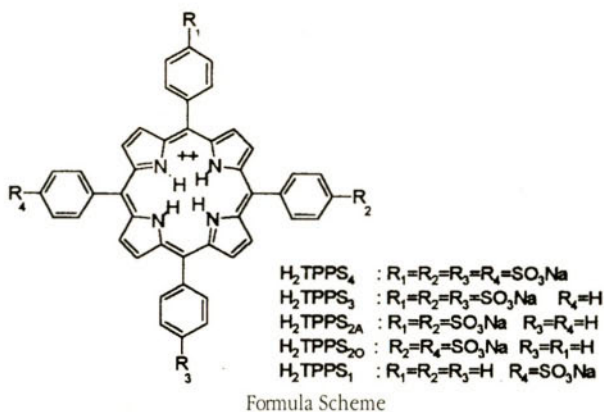


Figure 1. Proposed models for the chirality of the J-aggregates

## 1. Results and discussion.

Stirring-induced chirality for the homoassociates of  $H_2TPPS_4$ ,  $H_2TPPS_3$ ,  $H_2TPPS_{2A}$  and  $H_2TPPS_{20}$  (Fig.2 and Fig.3) has been detected by circular dichroism (CD) and optical rotatory dispersion. Furthermore, we have also observed spontaneous chirality for these homoassociates. The CD and ORD cannot be reverted by stirring or sonication and they remain for months.

However, reverted signals can be obtained by dilution and new stirring of the solution. This fact points out that there is a real influence of stirring in the induction of chirality (Fig.4).



Neither circularly polarized light outside the absorption bands (Fig.3) nor dramatic changes of the signals when the distance of the photomultiplier from the sample is increased have been observed. Furthermore, the spectra recorded when the cuvette is rotated through  $90^\circ$  in the beam of the incident light do not show significant differences. In conclusion, the chirality detected cannot be attributed to contributions of linear dichroism (LD), as has been discussed for the J-aggregates of cyanine dyes [3].



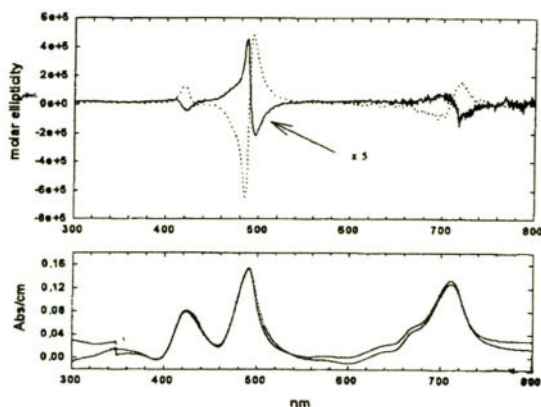


Figure 2. Circular dichroism of  $H_2TPPS_3$ ,  $[NaCl] = 0.6 M$  (..... counter clockwise,  $7 \times 10^{-6} M$ ; — clockwise  $5 \times 10^{-6} M$ )

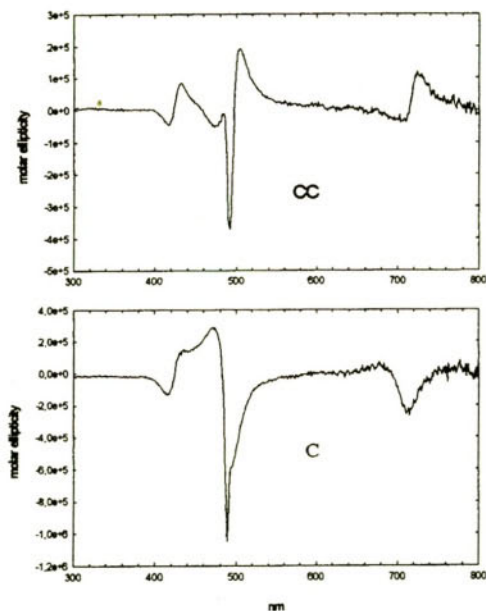


Figure 3. CD of  $H_2TPPS_4$ ,  $5 \times 10^{-6} M$ ,  $[NaCl] = 0.6 M$ ; C: clockwise CC: counter clockwise

Despite these facts, the band at 490 nm shows an intense signal of resonance light scattering, which should produce some type of optical effect on the CD signal. In fact, the pattern of the CD signal at 490 nm changes slightly, when the diameter of the detector diaphragm is reduced.

Depending on the experiment, the CD signal at 490 nm shows a single signal or a bisignate dispersion or a signal that can be attributed to their addition.

It has been reported [4] that both differential absorption and differential scattering of circularly polarized light contribute to circular dichroism.

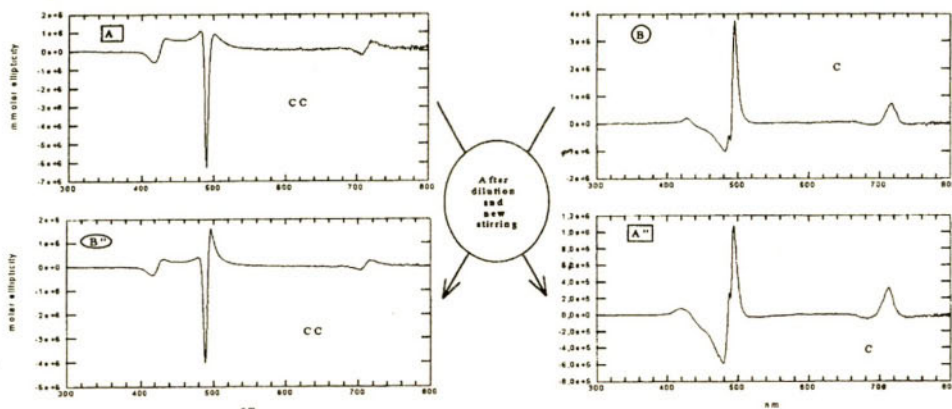


Figure 4. CD of  $H_2TPPS_4$  (A, A'', B, B'':  $7 \times 10^{-6} M$ ,  $10^{-5} M$ ,  $6 \times 10^{-6} M$ ,  $10^{-5} M$ );  $[NaCl] = 0.6 M$ ; C: clockwise, CC: counter clockwise

Moreover, this differential scattering, which gives information about the shape and structure of the particle, is greater for large macromolecular systems (e.g. chloroplasts and DNA-aggregates). The single signal may be attributed to the differential scattering, and the bisignate dispersion to differential absorption.

The chirality of these supramolecular structures is consistent with the definition of *natural enantiomers* rather than *enantiomers* or *virtual enantiomers* (the reflected shape of a random object) [5].

## References

- [1] (a) E.B. Fleischer, J.M. Palmer, T.S. Srivastava and A. Chatterjee, *J. Am. Chem. Soc.*, 1971, **93**, 3162; (b) R.F. Pasternak, *Ann. New York Acad. Sci.*, 1973, **206**, 614; (c) A. Corsini and O. Herrmann, *Talanta*, 1986, **33**, 335; (d) O. Ohno, Y. Kaizu and H. Kobayashi, *J. Chem. Phys.*, 1993, **99**, 4128; (e) T.P.G. Sutter, R. Rahimi, P.J. Hambright, C. Bommer, M. Kumar and P. Neta, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1993, **89**, 495; (f) J.M. Ribó, J. Crusats, J.-A. Farrera and M.L. Valero, *J. Chem. Soc. Chem Commun.*, 1994, 681; (g) R.F. Pasternak and K.F. Schaefer, *Inorg. Chem.*, 1994, **33**, 2062; (h) R. Rubires, J. Crusats, Z. El-Hachemi, T. Jaramillo, M. López, E. Valls, J.-A. Farrera and J.M. Ribó, *New J. Chem.*, 1999, 189-198.
- [2] (a) M. Kasha, H.R. Rawls and M.A. El-Bayoumi, *Pure. Appl. Chem.*, 1965, **11**, 371; (b) D. A. Lightner, J.K. Gawronski and W.M. D. Wijekoon, *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, **109**, 6354.

- [3] U.de Rossi, S. Dähne, S.C.J. Meskers, H. Dekkers. *Angew. Chem.Int.Ed.Engl*, 1996, **35**, No 7, 760
- [4] (a) R.P.F. Gregory and S. Raps, *Biochem. J.* , 1974, **142**, 193-201 (b) C. Bustamante, I. Tinoco and M.F. Maestre, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 1983, **80**, 3568.
- [5] (a) O. Katzenelson, H. Z. Hel-Or, D. Avnir. *Chem. Eur.J.*, 1996, **2**, 174 ; (b) L.D. Barron, *Chem. Eur.J.*, 1996, **2**, 743; (c) D. Avnir, O. Katzenelson and H.Z. Hel-Or, *Chem. Eur.J.*, 1996, **2**, 744; (d) J.Jonas, *New.J. Chem*, 1997, **21**, 1251-1253.





# SELF-ASSEMBLY TO ORIENTATED FILMS OF THE TETRASODIUM SALT OF 5,10,15,20-TETRAKIS(4-SULFONATOPHENYL)PORPHYRIN DIHYDROCHLORIDE HOMOASSOCIATE SOLUTIONS

Zoubir El-Hachemi, Óscar Ramírez-Gutiérrez  
y Josep M. Ribó

*Departament de Química Orgànica, Universitat de Barcelona*

Films were obtained from the evaporation on flat glass substrates of homoassociate water solutions of the title porphyrin (**1**). The water content of the films depends on the water vapour pressure of the surrounding atmosphere (Fig.1). The films with high water content, although they look dry, are soft and sticky. The films show a birefringent organic phase which incorporates NaCl crystals. The fracture of the film observed by SEM shows that the fibre-like structures are stacked in sheets. Slow evaporation in thin tubes allows to obtain assemblies of bundles. These fibre like aggregates observed in a polarizing light microscope show birefringence. Each fibre is formed by a set of several small fibres with slightly different orientations. However, the general is that the vibration planes of the two waves are parallel and perpendicular to the long axis of the fibres. The relative light velocities showed the fibres have the highest refractive index perpendicular to the fibre long axis, *i.e.* the faster wave in the direction of the elongation [1].

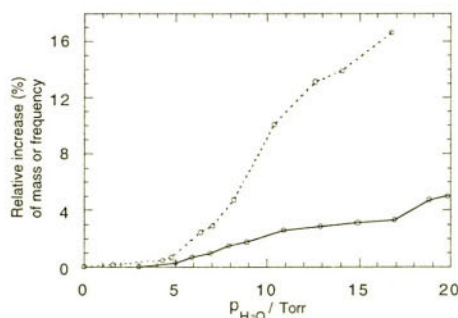


Figure 1. Variation of the water contents of **1** films with the water vapor pressure ( $p_{H_2O}$ ); Detected through; — change of weight; ..... change on the frequency of a quartz piezoelectric crystal

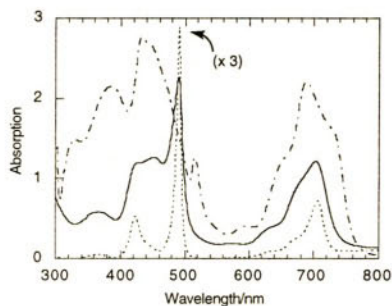


Figure 2. UV/Vis absorption spectra of **1**; ..... concentrated solution (gel); — dry film; - - - - - dry film recorded with an integration sphere.

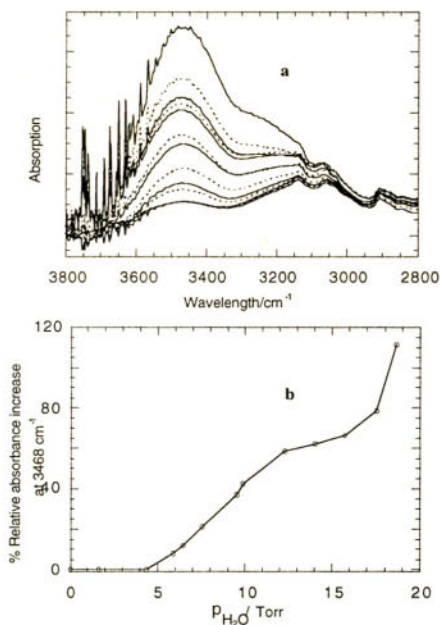


Figure 3. FT-IR spectra(a) in the OH and NH stretching absorption region equilibrated at  $p_{\text{H}_2\text{O}}$  values between 0 Torr and 20 Torr; (b) Variation of the OH stretching absorption intensity ( $3468\text{ cm}^{-1}$ ) with  $p_{\text{H}_2\text{O}}$ .

The comparison of the UV/Vis spectra of the film with that of a concentrated solution (Fig. 2) suggests that the simple dipole exciton coupling model, which explains the absorption spectra of the homoassociate solutions through two independent one-dimensional coupling (H- and J-aggregation), cannot be applied to the condensed phase [2].



Thermogravimetry and Differential Scanning Calorimetry analysis and FT-IR spectroscopy at different  $p_{\text{H}_2\text{O}}$  (Fig. 3) show that the material retains different types of bonded water [3]; bulk water (strongly self-associated through hydrogen bonds), interstitial water, and that water associated with the organic polymer in which the intermolecular hydrogen bonding between water molecules decreases.

The  $2\theta/\theta$  and wide angle X-ray diffraction data point to an ordination of the film in respect to the evaporation surface. The interdistance between planes parallel to the polar surface increases with the water content of the film (between 14 Å and 20 Å) (Fig. 4). The detection of this Z-relative diffraction at very high water contents suggests that the gel shows a memory effect of its structure at low water content.

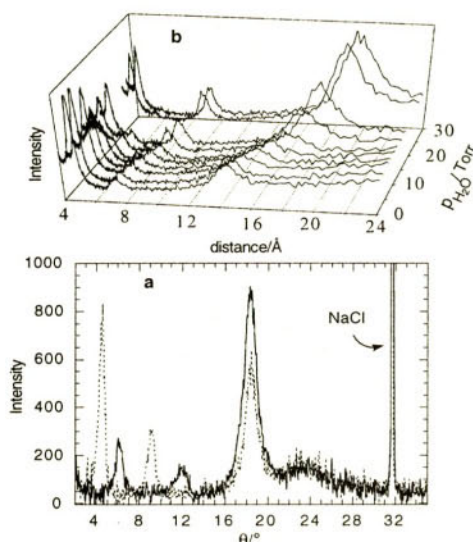


Figure 4.  $2\theta/\theta$  X-ray diffraction data of **1** films on glass supports. a) Diffraction lines obtained from perpendicular incident geometry in respect to the glass substrate, —  $p_{\text{H}_2\text{O}} \equiv 0$ , and .....  $p_{\text{H}_2\text{O}} = 26$  Torr. b)  $2\theta/\theta$  Diffraction lines expressed in distances (Å) obtained from perpendicular geometry in respect to the glass substrate at different  $p_{\text{H}_2\text{O}}$  values (NaCl signals are not show)

In conclusion, there is an ordination in layers or channels parallel to the evaporation surface. The distance between layers (Z axis) depends on the water content. The electrochemical measurements indicate that the increase in the water content results in the formation of mobile ions, which suggests that these ions are located in these layers. To these layers, there are perpendicular ordinations (XY plane), which do not change with the water content.

In the solution, the intermolecular zwitterionic association of **1** results in 1D homoassociates (strips of J-aggregates) [4]. Then, roughly speaking, the planarity of the porphyrin and the presence of lateral ionic sulfonato groups would give a 3-D ordination through, a) hydrophobic

interaction between the porphyrin planes of the strips and b) ionic interaction between the lateral sulfonato groups of the strips and the sodium cations (Fig. 5). The orientation on the evaporation surface may be the result of the a hydrophilic interaction between the solution and the glass surface. In fact, silylated hydrophobic glasses do not induce this macroscopic orientation.

The results show the important role of water structure in the self-assembly process, not only in the structure of the organic condensed phase, but also in the orientation on the evaporation surface. This should be taken into account in the design of supramolecular organic structures based in the self-assembly in aqueous solutions of compounds with large hydrophobic regions (e.g. porphyrins and phthalocyanins), which water solubility is achieved by the introduction of water soluble substituents.

The films obtained by evaporation on interdigital electrode substrates were studied by dc cyclic voltammetry and impedance spectroscopy experiments. The dry films show high electrical resistance; the conductivity is of the order of  $5 \cdot 10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$ , which is near to that of an insulator. The dc and ac responses [5] of the material changes dramatically with the water content. The presence of water layers, or channels, would explain the electrochemical behaviour of the material. The gel-like material obtained at high water content shows a electrochemical behaviour similar to those of ionic solutions.

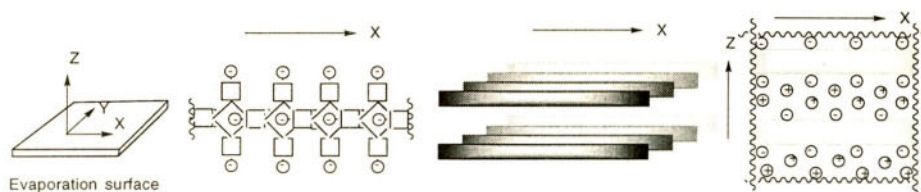


Figure 5. Proposed model for the orientation and ordering of **1** films. The water molecules which originated the change of the layer thickness are not drawn, Water content above a value transforms the immobilized cations in mobile cations

## References

- [1] a) Duffin, W. J. in *Advanced Electricity and Magnetism*, pp161-167. McGraw-Hill, London, 1968. b) Lovinger, A. J.; Nuckolls, C. and Katz, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 264.
- [2] Bohn, P. W. *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **1993**, *44*, 37
- [3] see e.g. a) Maeda, Y. and Kitano, H. *Spectrochim. Acta A*, **1995**, *51*, 2433. b) Marechal, Y. and Chamel, A. *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100*, 8551. c) Kondo, J. N.; Iizuka, M.; Domen, K. and Wakabayashi, F. *Langmuir*, **1997**, *13*, 747. d) Sammon, C.; Mura, C.; Yarwood, J.; Everall, N.; Swart, R. and Hodge, D. *J. Phys. Chem. B*, **1998**, *102*, 3402.

- [4] a) Ohno, O.; Kaizu, Y. and Kobayashi, H. *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 4128. b) Ribó, J. M.; Crusats, J.; Farrera, J.-A. and Valero, M. L. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1994**, 681-682. c) Rubires, R.; Crusats, J.; El-Hachemi, Z.; Jaramillo, T.; Lopez, M.; Valls, E.; Farrera, J.-A. and Ribo, J. M. *New J. Chem.* **1999**, *23*, 189.
- [5] a) MacDonald, J. R. in *Impedance Spectroscopy*. J. Wiley and Sons. New York, 1987. b) Gabrielli, C. in *Identification of electrochemical processes by frequency response analysis*. Technical report 004/83. Solarthron Instruments. Farnborough, Hampshire, UK. 1984.





# PHOSPHORUS DENDRIMERS AND POLYMERS: SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND PROPERTIES

**A. M. Caminade<sup>\*</sup>, Y. Gnanou<sup>\*\*</sup>,  
J. P. Majoral<sup>\*</sup> y S. Merino<sup>\*\*\*</sup>**

*<sup>\*</sup>Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS,  
205 route de Narbonne,  
31077 Toulouse Cedex 4*

*<sup>\*\*</sup> Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques,  
ENSCP, Avenue Pey Berland BP108,  
33402 Talence*

*<sup>\*\*\*</sup> Facultad de Química,  
Universidad de Castilla-La Mancha, 13071 Ciudad Real*

## Abstract

Novel dendrimers (up to generation 4) and hyperbranched polymers have been prepared. The synthesis utilizes an AB<sub>2</sub> phosphorus compound containing two protected groups (B) which react with A after the removal of the protecting group. A linear polymer has also been prepared from an AB monomer. All compounds were characterized by NMR, SEC-LALLS and DSC. The introduction of charges in the polymers results in considerably lower glass temperatures.

*Keywords:* dendrimers, phosphorus, polymers

## 1. Introduction

Dendrimers [1] and hyperbranched polymers [2] are two types of highly branched three dimensional polymers that result from dendritic growth processes. It is expected that these materials will have different properties when compared to their linear analogues and the possibility exists that these properties will lead to the design of advanced materials. Regular dendrimers can only be prepared using rather tedious, multistep synthesis that require intermediate purifications but with a high degree of control over molecular weight, surface functionality, topology, etc. Unfortunately the same degree of architectural control has not been demonstrated for hyperbranched macromolecules which are polydisperse in both molecular weight and branching.

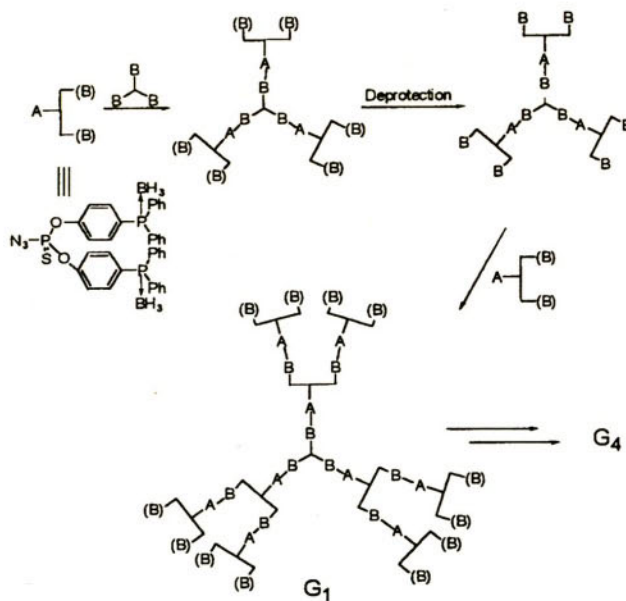
However, the one-step synthesis of them allows these materials to be produced on a much larger scale and at a significantly lower cost.

## 2. Synthesis

Dendrimers up to generation 4 (scheme 1) and an hyperbranched polymer (scheme 2) are prepared from an  $AB_2$  phosphorus monomer containing one reactive group of one type ( $A \equiv N_3$ ) and two groups of another type ( $B \equiv Ph_2P \rightarrow BH_3$ ) which react with each other after deprotection.

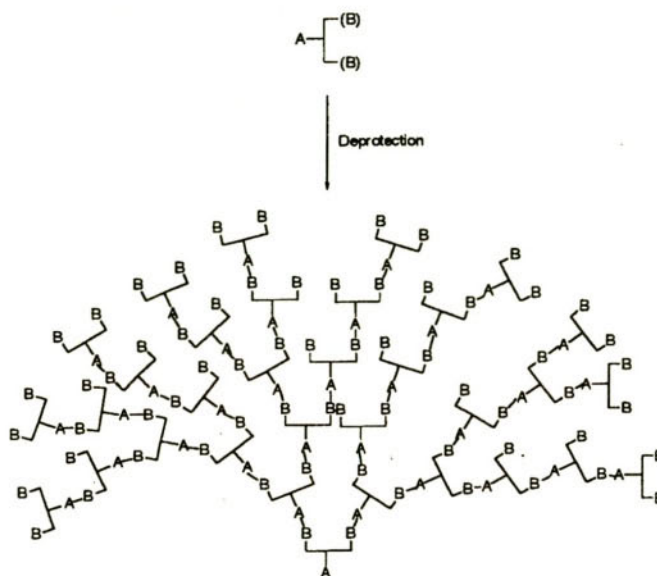
An AB monomer has been used in a one-step polymerization to afford a linear polymer (scheme 3).

The corresponding gold complexes and polycationic polymers are prepared by treatment with  $AuCl(tht)$  and  $MeSO_3CF_3$  respectively.



Scheme 1 (Dendrimer)





Scheme 2 (Hyperbranched Polymer)



Scheme 3 (Linear Polymer)

### 3. Characterization

$^{31}\text{P}$ -NMR was found to be an extraordinary tool to follow the construction of these derivatives. For dendrimers all phosphorus sites are distinguishable at each generation by their chemical shift and by the intensities of the different signals.

The molecular weights were determined by size exclusion chromatography coupled with low-angle laser light scattering (SEC-LALLS).

### 4. Properties

One of the most exciting observations is the dependence of the intrinsic viscosity of dendrimers upon molecular weight. It is found that, when the generation increases beyond a certain point, the intrinsic viscosity  $[\eta]$  begins to decline.

Linear and hyperbranched polymers show very low viscosities.

The glass temperature of dendritic polymers is a function of the generation number of the branching step (table 1). The nature of the terminal groups has a very pronounced influence on the glass temperature (table 2).

Table 1. *Glass Temperatures of Dendrimers depending on generation number*

Generation Number	Glass Temperature (°C)
1	120
2	139
3	144
4	146

Table 2. *Glass Temperatures of Hyperbranched and Linear polymers*

Hyperbranched		Linear	
Glass Temperature (°C)		Glass Temperature (°C)	
Hyp.	114	Lin.	71
Hyp.(Au)	91	Lin.(Au)	58
Hyp.( $\approx$ )	-6	Lin.( $\approx$ )	-54

(Au): Gold Complex

( $\oplus$ ): Polycationic Polymer

## 5. Conclusions

It is now obvious that there are differences between dendrimers and hyperbranched polymers. It is likely that regular dendrimers will continue to draw much attention in specialized applications that take advantage of their precise architecture: drug delivery, catalysis, nanoreactors, etc. In contrast, hyperbranched polymers will join other interesting functional polymers in applications that involve commodity materials: from coatings and adhesives to lubricants, compatibilizers and carriers.

## References

- [1] a) F. Zeng, S. C. Zimmerman, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 1681-1712. b) O. A. Matthews, A. N. Shipway, J. F. Stoddart, *Prog. Polym. Sci.* **1998**, 23, 1-56. c) A. M. Caminade, J. P. Majoral, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 845-880.
- [2] a) D. A. Tomalia, H. D. Durst, *Top. Curr. Chem.* **1993**, 165, 193-313. b) J. M. J. Frechet, C. J. Hawker, *Comprehensive Polymer Science 2<sup>nd</sup> suppl.* 1996, 71-129. c) Y. H. Kim, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* **1998**, 36, 1685-1698

# DIADAS DE FTALOCIANINA-FULLERENO SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN

A. Gouloumis, A. Sastre, P. Vázquez  
y T. Torres

Departamento de Química Orgánica (C-I), Facultad de Ciencias,  
Universidad Autónoma de Madrid,  
Cantoblanco 28049 Madrid

## Resumen

Se han sintetizado diadas de ftalocianina-fullereno, en las que ambas subunidades están unidas mediante un puente flexible de una subunidad de azacorona **1**, o bien directamente a través de una pirrolidina **2a,b**.

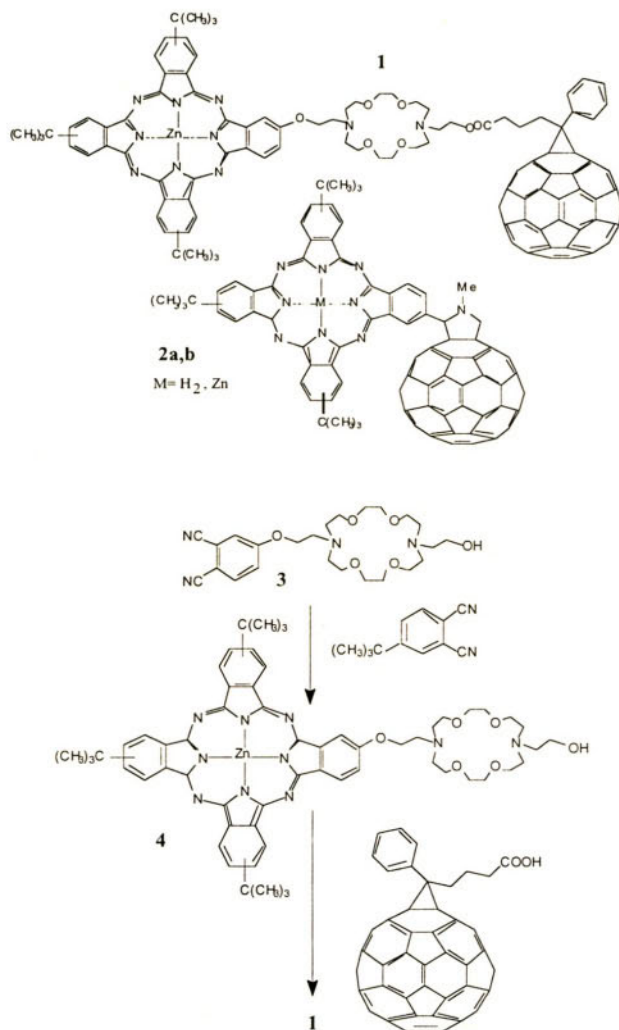
Los procesos de transferencia electrónica fotoinducida han despertado gran interés en la comunidad científica, y han sido dirigidos especialmente a la preparación de modelos biomiméticos de la fotosíntesis artificial con potencial aplicación en la conversión de energía solar.<sup>1</sup> Así, hay que destacar los estudios realizados recientemente sobre sistemas de porfirina-fullereno (C<sub>60</sub>), debido a sus extraordinarias propiedades fotofísicas y electroquímicas.<sup>2</sup>

Teniendo en cuenta las particulares características electrónicas de las ftalocianinas (Pcs)<sup>3</sup>, las diadas C<sub>60</sub>-ftalocianina pueden ser un excelente objetivo para el estudio de los procesos de transferencia electrónica y de energía, bajo control espacial entre las dos unidades.<sup>4</sup> Se encuentran descritos en la literatura diadas de este tipo con puentes rígidos,<sup>5</sup> pero hasta el momento no se conocen estudios de transferencia electrónica o de energía.

La preparación de **1** (esquema 1) se llevó a cabo mediante síntesis convergente, por reacción de esterificación entre el bloque ftalocianina-azacorona **4** y el fullereno adecuadamente funcionalizado.

La ftalocianina asimétrica **4** se preparó como mezcla de ocho isómeros por síntesis estadística, a partir de los correspondientes ftalonitrilos en presencia de Zn(AcO)<sub>2</sub>, aislándose el producto con 21% de rendimiento.





Esquema 1

El compuesto **3** se ha preparado por primera vez con un rendimiento del 55%, a partir de 4-nitro-1,2-dicianobenceno y N,N'-bis(2-hidroxietil)diaza-18-corona-6 usando K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> como base.<sup>6</sup>

El sistema ftalocianina-azacorona-fullereno **1** se sintetizó por acoplamiento de la ftalocianina **4** y 1-(3-carboxipropil)-1-fenil-C<sub>60</sub>,<sup>8</sup> en presencia de 1-hidroxibenzotriazol (BtOH), dicicloexilcarbodiimida (DCC) y 4-dimetilamino-piridina, en bromobenceno como disolvente, con un 30% de rendimiento.

Los espectros UV-vis de los compuestos **1** (--) y **4** (-.-) (fig. 1) presentan la banda Q característica de las Pcs, a 680 nm y la Soret a 350 nm, no observándose indicios de agregación.<sup>9</sup> El espectro del compuesto **1** presenta una superposición entre las bandas típicas de una ftalocianina asimétrica y la característica a 430 nm del 1,2-metanofullereno.<sup>5,7</sup> Este resultado muestra que el fullereno no influye en la estructura electrónica del anillo de la ftalocianina, por los menos en su estado fundamental.

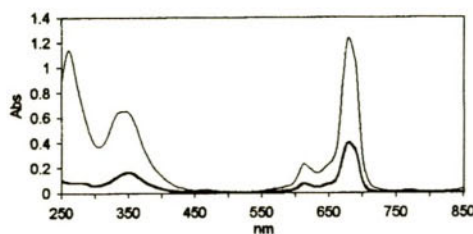
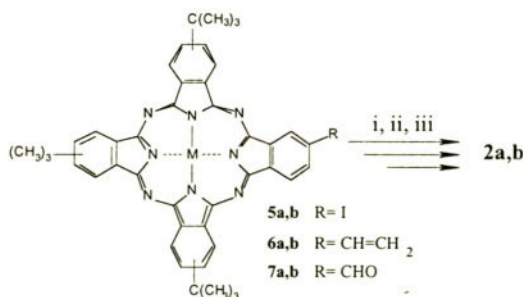


Figura 1

Los compuestos **2a,b** se prepararon siguiendo el esquema 2,<sup>10</sup> con rendimientos del 40% y 43%, respectivamente. Primero se efectuó un acoplamiento de Stille con catalizador  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ <sup>11</sup> entre tri-*tert*-butil(yodo)ftalocianina de zinc **5a**<sup>12</sup>, o base libre **5b** (preparada por primera vez) con tri-*n*-butil(vinil)estaño, obteniéndose **6a,b** con rendimientos del 91% y 90%, respectivamente. Las formil-ftalocianinas asimétricas **7a,b** se prepararon por primera vez por reacción de ruptura oxidativa<sup>13</sup> con rendimientos de 77% y 74% respectivamente. Como alternativa, el compuesto **2a** se preparó también a partir de los flalonitrilos **8** y **9**, según muestra el esquema 3.



Esquema 2: i. tri-*n*-butil(vinil)estaño,  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ , tolueno 100 °C, ii. poli-4-vinilpiridina( $\text{OsO}_4$ ),  $\text{NaIO}_4$  (aq.), THF, iii.  $\text{C}_{60}$ , sarcosina, tolueno, reflujo





## Referencias

- [1] Balzani, V., Scandola, F. *Supramolecular Photochemistry*; Ellis Horwood, New York, 1991.
- [2] Imahori, H. and Sakata, Y. *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 537. Imahori, H., Tamaki, K., Nishimura, Y., Yamazaki, I. and Sakata, Y., *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **1999**, 625. Baran, P. S., Monaco, R. R., Khan, A. U., Schuster, D. J. and Wilson, S. R., *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8363. Dietel, E., Hirsch, A., Zhou, J. and Rieker, A., *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, **2** **1998**, 1356. Da Ros, T., Prato, M., Guldi, D., Alessio, E., Ruzzi, M. and Pasimeni, L., *J. Chem. Soc., Chem Comm.*, **1999**, 635.
- [3] *Phthalocyanines: Properties and Applications*; ed. Leznoff, C. C., Lever, A. B. P., VCH, Weinheim, 1989, 1993, 1996, v. 1-4.
- [4] Bourgeois, J.-P., Echegoyen, L., Fibbioli, M., Pretsch, E. and Diederich, F., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 2118. Nojiri, T., Alam, M. M., Konami, H.; Watanabe, A. and Ito, O., *J. Phys. Chem. A*, **1997**, *101*, 7943.
- [5] Linssen, T. G., Dürr, K., Hanack, M. and Hirsch, A., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 103. Dürr, K., Fiedler, S., Linssen, T. G., Hirsch, A. and Hanack, M., *Chem. Ber.* **1997**, *119*, 1400.
- [6] de Jong, F., van Zon, A., Reinhoudt, D. N., Torný, G. J. and Tomassen, H. P. M., *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **1983**, *102*, 164.
- [7] Isaacs, L., Wehrsig, A. and Diederich, F. *Helv. Chim. Acta* **1993**, *76*, 1231.
- [8] Hummelen, J. C., Knight, B.W., LePeq F. and Wudl, F. *J. Org. Chem.*, **1995**, *60*, 532.
- [9] Vacus, J. and Simon, J., *Adv. Mater.* **1995**, *7*, 797.
- [10] Prato, M., Maggini, M. and Scorrano, G., *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 9798. Boyd P., Drovetetskaya, T. and Reed C., *Tetrahedron Lett.*, **1995**, *36(44)*, 7971.
- [11] Stille, J. K., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 508.
- [12] Maya, E. M., Vázquez, P. and Torres, T., *Eur. J., Chem.*, **1999**, *5*, en prensa.
- [13] Plessi, L., Contento, M., Manescalchi, F. and Cainelli, G., *Synthesis*, **1989**, 47.



# NUEVAS TRÍADAS ELECTROACTIVAS BASADAS EN C<sub>60</sub>

**M.<sup>a</sup> Ángeles Herranz y Nazario Martín**

*Departamento de Química Orgánica, Facultad de Química,  
Universidad Complutense, E-28040, Madrid*

## Resumen

La síntesis de los primeros sistemas triméricos derivados de C<sub>60</sub>, en los cuales ambas unidades electroactivas (tetrafulvaleno, dadores extendidos, y ferroceno) están unidas al C<sub>60</sub>, ha sido llevada a cabo mediante cicloadición de ilturos de azometino, al [60]fullereno.

*Palabras clave:* Fullereno, Sistemas dador-aceptor, Voltamperometría cíclica, Mecánica molecular.

## Introducción

El [60]fullereno y sus derivados presentan un enorme interés, debido a las propiedades fotofísicas excepcionales del C<sub>60</sub>, que suponen una nueva vía para el desarrollo de sistemas optoelectrónicos moleculares. [1] La orientación relativa, así como la distancia entre los cromóforos, determinan la energía y las propiedades de transferencia electrónica para el diseño de sistemas fotosintéticos artificiales. [2]

Las diádas y tríadas derivadas de C<sub>60</sub> pueden clasificarse según los tipos indicados en la Figura 1 (**A, B, C**). [4, 1d] La síntesis de organofullerenos con grupos dadores y aceptores de electrones, unidos simultáneamente al esqueleto de C<sub>60</sub> (Figura 1, **D**), es un estudio que aún no ha sido abordado en la química de fullerenos debido a las dificultades que supone la separación de los nueve regioisómeros posibles [3].



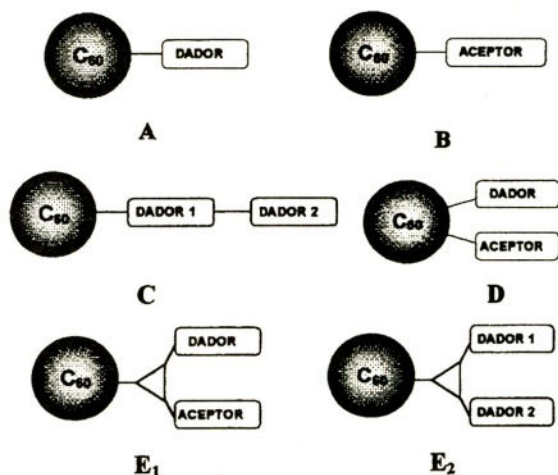


Figura 1

En este sentido, en nuestro grupo de investigación, nos propusimos sintetizar nuevas tríadas de tipo  $E_1$  ( $D-A_2$ ) [5] y  $E_2$  ( $D_2-A$ ) en las que hay una unidad dadora y otra aceptora o dos unidades dadoras respectivamente unidas al  $C_{60}$  en la misma unidad de pirrolidina, evitando así la formación de regioisómeros que se produciría si ambas unidades

electroactivas estuviesen unidas directamente al esqueleto de  $C_{60}$ .

### Resultados y Discusión

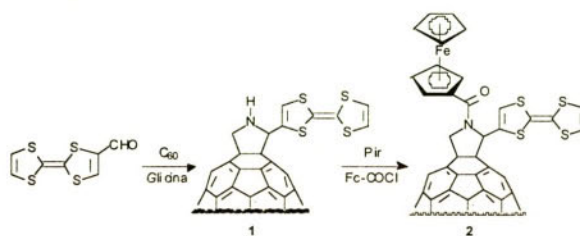
La síntesis de los derivados  $D_2-A$  ( $E_2$ ), en los que nos centraremos en esta comunicación, está basada en una reacción de cicloadición 1,3-dipolar entre  $C_{60}$  e iluros de azometino, generados in situ a partir de los aldehídos correspondientes y glicina o tritilglicina. [6]

Como sustituyentes electrodonadores hemos escogido: ferroceno, ya que existen antecedentes de la capacidad de estos sistemas para desactivar el estado excitado singlete del fullereno a través de un proceso de transferencia electrónica intramolecular [1b]; tetratíafulvaleno (TTF) [7], que forma especies catión-radical estables; y dadores p-extendidos derivados de TTF, que forman especies dicatión estables y que pueden formar complejos de transferencia de carga con propiedades eléctricas y magnéticas. [8]

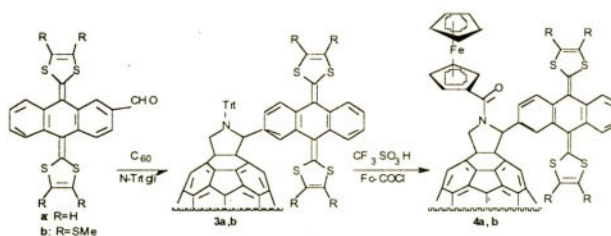
La síntesis del derivado **1** se llevó a cabo mediante calefacción a reflujo en o-diclorobenceno de una mezcla de formil-TTF [9], glicina y  $C_{60}$ . La purificación del producto se llevó a cabo mediante cromatografía en columna sobre sílica gel; el tratamiento posterior del producto **1** en medio básico, con un exceso de cloruro del ácido ferrocencarboxílico, [10] conduce al producto deseado **2** (Esquema 1).

Para la obtención de los sistemas derivados de 9,10-antraquinona [11] se siguió una ruta alternativa, consistente en la obtención de derivados en los que el nitrógeno se encuentra protegido, **3a,b**, para evitar las adiciones posteriores de las aminas al  $C_{60}$  [12], empleando ácido trifluoro-

metanosulfónico para la precipitación de la sal de amonio cuaternario correspondiente. Las fulle-ropirrolidinas intermedias se generan por tratamiento con exceso de piridina y 4-dimetilaminopiridina y son funcionalizadas in situ, haciéndolas reaccionar con un exceso de cloruro del ácido ferrocenocarboxílico previamente sintetizado (Esquema 2).



Esquema 1



Esquema 2

Las estructuras de estos compuestos han sido caracterizadas mediante las técnicas espectroscópicas de  $^1\text{H}$ -RMN,  $^{13}\text{C}$ -RMN, UV-Vis y IRTF, así como por espectro-metría de masas (FAB). En los espectros de  $^1\text{H}$ -RMN de estos derivados son características las señales correspondientes al anillo de pirrolidina; por ejemplo, para el compuesto **2** aparece un singlete a  $\delta$  7.21 seguido de dos dobletes a  $\delta$  6.23 y 5.57 ( $J=12$  Hz, hidrógenos geminales). La existencia de diferentes conformaciones en estas moléculas provoca un ensanchamiento de las señales en el espectro de  $^1\text{H}$ -RMN, por lo que es necesario realizar los espectros a diferentes temperaturas. Los espectros UV-Vis de los derivados **2** y **4a,b** muestran la presencia de una banda de absorción débil, en torno a 430 nm, característica de dihidrofullerenos, confirmandose así la formación del isómero [6,6]. Los espectros de  $^{13}\text{C}$ -RMN de las nuevas tríadas muestran los carbonos  $\text{sp}^1$  del  $C_{60}$  en torno a  $\delta$  83.3-77.2 y  $\delta$  77.2-75.7; además, el gran número de señales en la zona aromática indica la falta de simetría de las moléculas.

Las propiedades electroquímicas de las tríadas **2** y **4a,b** han sido estudiadas mediante voltamperometría cíclica a temperatura ambiente. Los datos obtenidos están recogidos en la siguiente tabla, junto con los datos del  $C_{60}$  como compuesto de referencia.

Tabla 1. *Propiedades redox de las tríadas D<sub>2</sub>A y D-A<sub>2</sub>*<sup>a</sup>

Compuesto	E <sup>1<sub>ox</sub></sup>	E <sup>2<sub>ox</sub></sup>	E <sup>1<sub>red</sub></sup>	E <sup>2<sub>red</sub></sup>	E <sup>3<sub>red</sub></sup>
<b>2</b>	0.49	0.73	-0.77	-1.20	-1.65
<b>4a</b>	0.81	—	-0.71	-1.09	-1.68
<b>4b</b>	0.71	—	-0.67	-1.06	-1.64
<b>C<sub>60</sub></b>	—	—	-0.60	-1.00	-1.52

<sup>a</sup> Condiciones experimentales: V vs SCE; Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup>ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> 0.1 M como electrolito soporte; 200 mV/s; GCE como electrodo de trabajo; Tolueno:MeCN (4:1) como disolvente.

La geometría molecular de estos compuestos se ha determinado mediante cálculos teóricos (nivel MM<sup>+</sup>) y los resultados se han recogido, para el compuesto **4a**, en una de sus conformaciones, en la Figura 2. En estas estructuras el fragmento de dador p-extendido puede presentar las unidades de 1,3-ditioi situadas por debajo o por encima del plano medio de la molécula. La existencia de diferentes conformaciones en equilibrio en estas moléculas justificaría el ensanchamiento de las señales observado en los espectros de <sup>1</sup>H-RMN de estos compuestos.

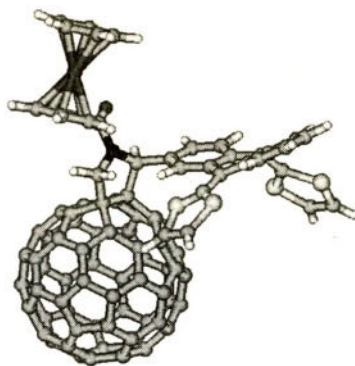


Figura 2

Debido a las interesantes propiedades que estas moléculas pueden mostrar en procesos de transferencia electrónica fotoinducida, el comportamiento fotofísico de estos sistemas está actualmente en estudio.

### Agradecimientos

Los autores agradecen a la DGEIC (Proyecto PB95-0428-CO2) su ayuda económica. M.A.H agradece al Ministerio de Educación y Cultura la concesión de una beca predoctoral.



## Referencias

- [1] (a) N. Martín, L. Sánchez, B. Illescas, I. Pérez, *Chem. Rev.* 98 (1998) 2427; (b) D.M. Guldi, M. Maggini, G. Scorrano, M. Prato, *J. Am. Chem. Soc.* 119 (1997) 974; (c) H. Imahori, Y. Sakata, *Adv. Mater.* 9 (1997) 537; (d) P.L. Liddell, K. Kuciauskas, L.P. Sumida, B. Nash, D. Nguyen, A.L. Moore, T.A. Moore, D. Gust, *J. Am. Chem. Soc.* 119 (1997) 1405.
- [2] (a) M.A. Fox, M. Chanan, (eds.), *Photoinduced Electron Transfer*, Elsevier, Amsterdam, 1988; (b) H. Kurreck, M. Huber, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 34 (1995) 849; (c) H.A. Staab, A. Feurer, R. Hauck, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 33 (1994) 2428.
- [3] (a) A. Hirsch, J. Lamparth, H.R. Karfunkel, *Angew. Chem.* 106 (1994) 435; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 33 (1994) 437; (b) M. Diekers, A. Hirsch, S. Pyo, J. Rivera, L. Echegoyen, *Eur. J. Org. Chem.* (1998) 1111.
- [4] (a) N. Martín, L. Sánchez, C. Seoane, R. Andreu, J. Garín, J. Orduna, *Tetrahedron Lett.* 37 (1996) 5979; (b) B. Illescas, N. Martín, C. Seoane, *Tetrahedron Lett.* 38 (1997) 2015.
- [5] B. Illescas, N. Martín, resultados sin publicar.
- [6] M. Maggini, G. Scorrano, M. Prato, *J. Am. Chem. Soc.* 115 (1993) 9798.
- [7] *Proceedings of the Last International Conference of Science and Technology of Synthetic, ICSM. Montpellier, France, July 1998.*
- [8] N. Martín, L. Sánchez, C. Seoane, E. Ortí, P.M. Viruela, R. Viruela, *J. Org. Chem.* 63 (1998) 1268.
- [9] J. Garín, J. Orduna, S. Uriel, A.J. Moore, M.R. Bryce, S. Wegener, D.S. Yufit, J.A.K. Howard, *Synthesis* (1993) 489.
- [10] A.M. Abeysekera, J. Grimshaw, S. Perera, *J. Chem. Soc. Perkin Trans 2* (1990) 1797.
- [11] N. Martín, I. Pérez, L. Sánchez, C. Seoane, *J. Org. Chem.* 62 (1997) 5690.
- [12] M. Maggini, G. Scorrano, A. Bianco, C. Toniolo, R.P. Sijbesma, F. Wudl, M. Prato, *J. Chem. Soc., Chem. Commun* (1994) 305.



# SÍNTESIS DE NUEVOS SISTEMAS D- $\sigma$ -A BASADOS EN C<sub>60</sub> CON ESTEQUIOMETRÍA 2 DADOR:C<sub>60</sub> 2:1

**Susana González y Nazario Martín**

*Departamento de Química Orgánica, Facultad de Química,  
Universidad Complutense, E-28040, Madrid*

## Resumen

Mediante la reacción de Bingel, se han sintetizado nuevas díadas (**8a-c**) y tríadas (**6a-c**) en las que la subunidad aceptora es [60]fullereno y la subunidad dadora un derivado p-extendido de TTF. Las nuevas moléculas presentan una estequiometría 1:1 y 2:1 (dador:C<sub>60</sub>) respectivamente.

*Palabras clave:* C<sub>60</sub>, tetratíafulvaleno, dador-aceptor, díadas, dímeros, electroquímica, propiedades fotofísicas.

## 1. Introducción

El C<sub>60</sub> es una molécula de moderada capacidad aceptora de electrones. Los cálculos teóricos predicen para ella un LUMO ( $t_{1u}$ ) triplemente degenerado de baja energía, por lo que es capaz de aceptar hasta seis electrones. [1] De acuerdo con los cálculos teóricos, su voltamperometría cíclica presenta seis ondas de reducción reversibles, correspondientes, cada una de ellas, a la transferencia de un único electrón.

Por otro lado, el tetratíafulvaleno (TTF) [2] es una molécula de elevada capacidad dadora de electrones utilizada en la preparación de complejos y sales de transferencia de carga (CT) conductoras. [3] Desde el descubrimiento del TTF se han desarrollado un gran número de modificaciones en su estructura con el fin de encontrar nuevos sistemas dadores moleculares. Las modificaciones de su estructura más importantes para la mejora de su capacidad dadora han sido la extensión de la conjugación [4] y la presencia de más de una unidad de TTF en la misma molécula. [5] A diferencia del TTF y sus derivados, que forman especies catión-radical estables, sus análogos p-extendidos

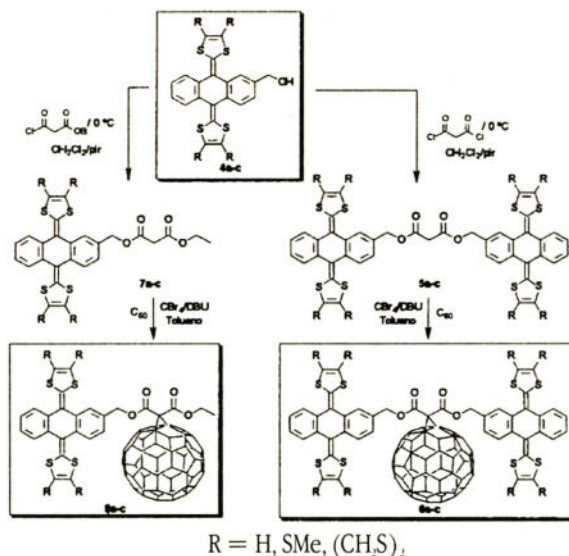


didos forman especies dicación estables que pueden formar CTCs con propiedades eléctricas y magnéticas.

Debido a las excepcionales propiedades electroquímicas y fotofísicas que el  $C_{60}$  presenta como aceptor y sensibilizador, [6] uno de los temas que suscita más interés actualmente en la química del [60]fullereno, es el estudio de díadas D- $\sigma$ -A en las que el  $C_{60}$  actúa como aceptor. Conociendo las propiedades que poseen el TTF y sus derivados  $\pi$ -extendidos, es lógico pensar que, utilizando estos compuestos como subunidad dadora de electrones, podrían obtenerse compuestos que den lugar a un proceso de transencia de carga *intramolecular*, útiles para nuevos dispositivos optoelectrónicos.

## 2. Discusión y resultados

Considerando que la capacidad dadora de electrones del TTF puede mejorar, como ya hemos dicho, mediante la extensión de la conjugación o la presencia de más de una unidad de TTF en la misma molécula, hemos centrado nuestro interés en la síntesis de tríadas D- $\sigma$ -A derivadas de  $C_{60}$  en las que hemos introducido ambas modificaciones respecto a la subunidad derivada de TTF. En primer lugar, hemos sintetizado dímeros de dadores  $\pi$ -extendidos derivados de TTF (**5a-c**); los cuales se han unido al [60]fullereno mediante una reacción de Bingel, [7] con la consiguiente formación de los correspondientes metanofullerenos (**6a-c**). De esta manera, las nuevas tríadas D-s-A presentan una estequiometría dador: $C_{60}$  de 2:1.



Esquema 1

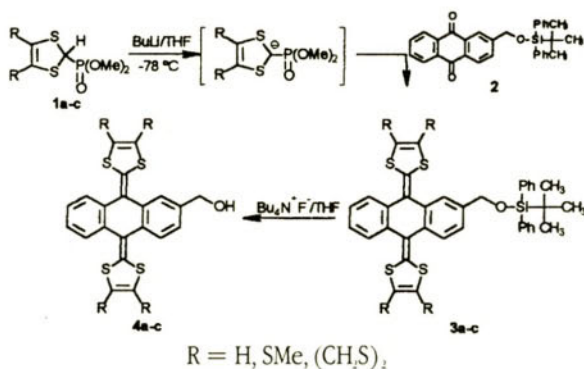
Con el fin de comparar el distinto comportamiento electroquímico y fotofísico de estas tríadas con dos subunidades dadoras (6a-c) frente a las que, manteniendo la misma estructura, únicamente contienen un fragmento dador, sintetizamos una serie de dadores (7a-c) y sus correspondientes metanofullerenos (8a-c) (Esquema 1).

### 3. Síntesis

La obtención de los diésteres (5a-c) se ha realizado mediante una reacción de esterificación entre los alcoholes precursores (4a-c) y el dicloruro del ácido malónico; y el 3-cloro-3-oxopropionato de etilo, para los compuestos 7a-c. La reacción se llevó a cabo en presencia de piridina, en  $CH_2Cl_2$ , anhidro como disolvente y manteniendo la reacción a 0 °C, según el procedimiento descrito por Hirsch para compuestos análogos. [8]

Los alcoholes  $\pi$ -extendidos (4a-c) se han preparado, mediante una reacción de Wittig-Horner [4b] entre 2-hidroximetilantra-quinona, previamente protegida (2), [9] y los correspondientes fosfonatos de 1,3-ditiol (Esquema 2). [10]

Los rendimientos obtenidos son elevados (90-95 %) para las reacciones de protección y desprotección del grupo alcohol, condensación de las unidades de 1,3-ditiol y esterificación con 3-cloro-3-oxopropionato de etilo; y moderados para las reacciones de esterificación con el dicloruro del ácido malónico (50 %).



Esquema 2

La reacción de condensación, mediante reacción de Bingel, [7] entre los sistemas anteriormente descritos y la molécula de  $C_{60}$  (fragmento aceptor) condujo a los correspondientes metanofullerenos. En esta reacción, utilizando una proporción 1:1 (dador: $C_{60}$ ) y controlando el tiempo de reacción (4-6 h en el caso de los dadores con dos unidades derivadas de TTF y 1-3 h para las

que presentan únicamente una subunidad dadora) a temperatura ambiente, se evita la formación de bisaductos (25-32 % cuando  $R = H$ , SMe y 17 % cuando  $R = (CH_2S)_2$ ).

Todos los productos sintetizados han sido purificados por cromatografía de columna en sílica gel, con mezclas de disolventes ( $CH_2Cl_2$ /hexano en el caso de los dadores y  $CHCl_3$ /Tolueno en el caso de los metanofullerenos). Todos los metanofullerenos han sido purificados adicionalmente mediante sucesivas centrifugaciones con hexano, metanol y éter.

La caracterización de todos los compuestos presentados en esta comunicación se ha llevado a cabo utilizando las técnicas espectroscópicas habituales ( $^1H$ -RMN,  $^{13}C$ -RMN, UV-Vis, IRTF y E.M.). En los espectros de  $^{13}C$ -RMN se observa la presencia del carbono puente de los metanofullerenos a  $\delta$  52-48 ppm, así como las señales de los carbonos  $sp^1$  del [60]fullereno entre  $\delta$  80-77 ppm. En los espectros de UV-Vis se observa una pequeña banda a 430 nm característica en los dihidrofullerenos con unión [6,6]-cerrada.

La medida de los potenciales redox de estas moléculas se llevó a cabo mediante voltamperometría cíclica a temperatura ambiente. Los resultados obtenidos se encuentran recogidos en la tabla.

Tabla 1. *Propiedades redox de los metanofullerenos 6a,b y 8a-c.*<sup>a</sup>

Compuesto	$E^1_{ox}$	$E^1_{r_{ox}}$	$E^2_{ox}$	$E^2_{r_{ox}}$
<b>6a</b>	0.45	-0.63	-1.01	-1.53
<b>6b</b>	0.67	-0.64	-1.04	-1.55
<b>8a</b>	0.55	-0.63	-0.99	-1.54
<b>8b</b>	0.66	-0.65	-1.03	-1.55
<b>8c</b>	0.67	-0.63	-1.03	-1.53
<b>C<sub>60</sub></b>	—	-0.60	-1.00	-1.52

<sup>a</sup> V vs SCE; electrodo de trabajo: GCE; 0,1 mmol/dm<sup>3</sup> NBu<sub>4</sub><sup>+</sup>ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>; Tolueno:MeCN (4:1); 200 mV/s.

Las voltamperometrías cíclicas de estos compuestos muestran tres o cuatro ondas de reducción cuasirreversibles a valores muy próximos a los del [60]fullereno medido en las mismas condiciones experimentales. Estas ondas corresponden a la reducción de la unidad de C<sub>60</sub> a los respectivos aniones y están desplazadas a valores ligeramente más negativos que el propio C<sub>60</sub>, debido a la saturación de un doble enlace en su estructura, que da lugar a un aumento de la energía del LUMO de la molécula. Se observa también una onda de oxidación cuasirreversible correspondiente a dos electrones. Esta onda es debida a la oxidación de la subunidad dadora de la molécula. Tanto en los compuestos que presentan una subunidad dadora como en los que presentan dos, se observa una única onda de reducción, lo que parece indicar que ambas unidades dadoras se comportan aisladamente.

El comportamiento fotofísico de estos nuevos organofullerenos se está estudiando actualmente con el fin de comprobar su interés en la preparación de nuevos dispositivos optoelectrónicos.



## Agradecimientos

Los autores agradecen a la DGESIC (Proyecto PB95-0428-CO2) su ayuda económica. S.G. agradece a la Universidad Complutense de Madrid, la concesión de una beca predoctoral.

## Referencias

- [1] a) F. Arias, Q. Xie Y. Wu, Q. Lu, S.R. Wilson, L. Echegoyen, J. Am. Chem. Soc., 116 (1994) 6388; b) A.D. Haymet, Chem. Phys. Lett., 125 (1985) 421; c) R.C. Haddon, L.E. Brus, K. Raghavachari, Chem. Phys. Lett., 125 (1986) 459.
- [2] a) F. Wudl, G.M. Smith, E.J. Hufnaga, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1970) 1453; b) S. Hünig, G. Kiesslich, D. Schentzow, R. Zahradnik, P. Carsky, J. Sulfur Chem. C 6 (1971) 109.
- [3] J.M. Williams, J.R. Ferraro, R.J. Thorn, K.D. Carlson, H. Geiser, H.H. Wang, A.M. Kini, M.-H. Whangho, Organic Superconductors (including Fullerenes); Prendice Hall: Englewood Cliffs, NJ, 1992.
- [4] a) Y. Yamashita, Y. Kobayashi, T. Miyashi, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 28 (1989) 1052; b) M.R. Bryce, A.J. Moore, M. Hassan, G.J. Ashwell, A.T. Fraser, W. Clegg, M.B. Hursthouse, A.I. Karaulov, Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 29 (1990) 1450; c) N. Martín, L. Sánchez, C. Seoane, E. Ortí, P.M. Viruela, R. Viruela, J. Org. Chem. 63 (1998) 1268.
- [5] a) M.R. Bryce, G.J. Marshallsay, A.J. Moore, J. Org. Chem., 57 (1992) 4859; b) M.R. Bryce, W. Devenport, A.J. Moore, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 33, (1994) 1761; c) N. Martín, I. Pérez, L. Sánchez, C. Seoane, J. Org. Chem., 62 (1997) 870.
- [6] a) N. Martín, L. Sánchez, B. Illescas, I. Pérez, Chem. Rev., 98 (1998) 2527; b) D.M. Guldi, M. Maggini, G. Scorrano, M. Prato, J. Am. Chem. Soc., 119 (1997) 974; c) H. Imahori, Y. Sakata, Adv. Mater, 9 (1997) 537; d) P.S. Liddell, K. Kuciauskas, L.P. Sumida, B. Nash, D. Nguyen, A.L. Moore, T.A. Moore, D. Gust, J. Am. Chem. Soc., 119 (1997) 1400.
- [7] a) C. Bingel, Chem Ber., 126 (1993) 1957; b) X. Camps, A. Hirsch, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1., (1997) 1595.
- [8] X. Camps, H. Schöberger, A. Hirsch, Chem. Eur. J., 3 (1997) 561.
- [9] a) G.J. Marshallsay, M.R. Brice, J. Org. Chem., 59 (1994) 6847; b) G.J. Marshallsay, T.K. Hansen, A.J. Moore, M.R. Bryce, J. Becher, Shynthesis, (1994) 926.
- [10] G. Steimecke, H.J. Sieler, R. Kirmse, E. Hoyer, Phosphorus & Sulfur, 7 (1979) 49.



# SYNTHESES, OPTICAL AND MAGNETIC PROPERTIES OF CHIRAL PHENYL $\alpha$ -NITRONYL NITROXIDES

**M. Minguet, D. B. Amabilino y J. Veciana**

*Institut de Ciència de Materials de Barcelona (CSIC),  
Campus Universitari, 08193 Bellaterra, Spain*

## Abstract

Two new phenyl nitronyl nitroxide radicals bearing a chiral substituent ((*R*)-**3LNN** and (*R*)-**4LNN**) have been designed and synthesized with the aim of combining the magnetic properties of this kind of radicals with the optical properties given by the chiral group. The optical properties of the chiral compounds have been monitored by CD spectroscopy both in the solution and in the solid state. We will focus on two main aspects of these two radicals: (a) the conformations of the molecules in the crystals and their relationship with the CD spectra, and (b) the magneto-structural correlations.

*Keywords:* electron spin resonance, nitronyl nitroxide, chirality, circular dichroism, magnetism, crystal engineering.

## 1. Introduction

The family of  $\alpha$ -phenyl nitronyl nitroxides has been widely studied as molecular magnetic materials.<sup>1,2</sup> In our group, we have been working in modifying the crystal structures (and consequently, the magnetic properties) by using hydrogen bonds as a crystal engineering tool.<sup>3,4</sup>

The combination of optical and magnetic properties within a single molecular material is of great current interest as a result of the fundamentally and technologically important discoveries that their union might spawn. To realise the above idea, we designed and synthesized the radicals (*R*)-**3LNN** (**1**)<sup>5,6</sup> and (*R*)-**4LNN** (**2**).<sup>7</sup>

---

E-mail: [minguet@icmvax.icmab.es](mailto:minguet@icmvax.icmab.es)



The phenyl  $\alpha$ -nitronyl nitroxides have two dominant conformations in the solid state, one in which the chirality of the twist between the ONCNO group and the torsion of the imidazolyl ring of the radical fragment are the same (*pseudo-anti* conformation), and the other more probable one where they are opposite (*pseudo-eclipsed* conformation).<sup>6</sup>

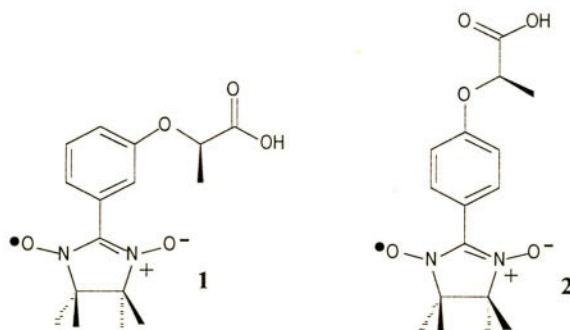


Figure 1. Radicals (R)-3LNN and (R)-4LNN

These two torsion angles can be either positive or negative. When the crystals are centrosymmetric both signs are present. The chiral group is expected to induce a preferent sign in the torsion angles, in particular in the torsion angle between the two rings, which would give a chiral surrounding to the radical unit.

## 2. Results and Discussion

### 2.1. Syntheses and characterization

The two chiral radicals were prepared by using the same route. 3-Hydroxy-benzaldehyde or 4-hydroxy-benzaldehyde were condensed with (*L*)-butyl lactate using a Mitsunobu protocol.<sup>8</sup> The chiral aldehyde thus obtained was used to form the nitronyl nitroxide by condensation with 2,3-dihydroxylammonium-2,3-dimethyl-butane sulfate<sup>9</sup> and subsequent oxidation with sodium periodate following the classic procedure of Ullman.<sup>10</sup> The resulting butyl esters of the radicals, which are oils, were saponified using sodium hydroxide in ethanol leading to the carboxylic acids, which are dark blue solids. Crystals suitable for X-ray diffraction were obtained by slow evaporation from dichloromethane/hexane solutions. Satisfactory elementary analyses and mass spectra were obtained.

## 2.2. Solid state properties.

The radical (R)-**4LNN** crystallises in the orthorhombic non-centrosymmetric space group **P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>**. The asymmetric unit consists of one  $\alpha$ -nitronyl nitroxide molecule. As a consequence, all the molecules present the same torsion angle between the planes of the ONCNO moiety and the aromatic ring which is of  $-29^\circ$ . The heterocyclic ring presents an NCCN torsion angle of  $+28^\circ$  having the molecule a global pseudo-eclipsed conformation (Figure 2). On the other hand, the radical (R)-**3LNN** crystallizes in the monoclinic non centrosymmetric space group **P2<sub>1</sub>**. A torsion angle of  $-25^\circ$  exists between the planes of the ONCNO group and the aromatic ring. The torsion angle of the imidazolyl ring is of  $-18^\circ$ , having the molecule a global M helicity (pseudo-anti conformation). In Figure 2 the projections of both molecules along the molecular axis can be compared.

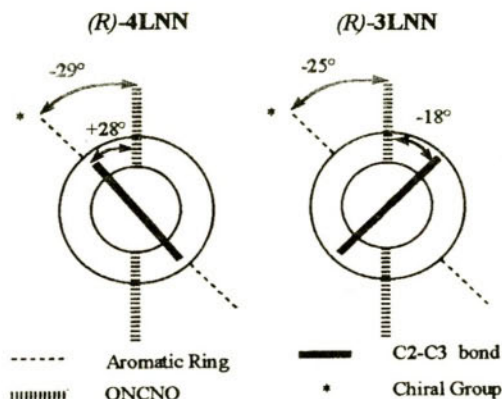


Figure 2. Representation of the helicity of the rings of the chiral radicals (R)-**4LNN** and (R)-**3LNN**

Regarding the crystal structures of both radicals it can be concluded that the chiral group is able to **induce one preferent sign** in the torsion angle between the aromatic ring and the ONCNO unit in the solid state. This fact is very important for the possible existence of magneto-optical effects, since it means that the chirality has been transmitted to radical part of the molecule.

We have confirmed that the chirality is transmitted to the ONCNO chromophore by using CD spectroscopy in solution. The bands corresponding to absorptions of the radical unit show significant Cotton effects. Since the conformation of the molecules in the solution state are difficult to establish, we decided to record CD spectra of the radicals in a defined conformation, corresponding to the one of the crystal structures.

The solid state circular dichroism (CD) spectra of the chiral radicals (R)-**3LNN** and (R)-**4LNN** recorded as a KBr pellet<sup>11</sup> (Figure 3) reveal Cotton effects which correspond approximately to electronic transitions (and combinations of them) of the component chromophores. Indeed, as shown in Figure 3, the most intense Cotton effects are observed in the region of 330 nm, which is assigned to the  $n \rightarrow \pi^*$  transition of the ONCNO chromophore by theoretical *ab initio* calcula-

tions. Such theoretical calculations were made considering the conformation of the molecule in the crystal structure.<sup>6</sup> Both radicals also present significant CD signals in the visible region, corresponding to the  $n \rightarrow \pi^*$  transition of the radical unit.

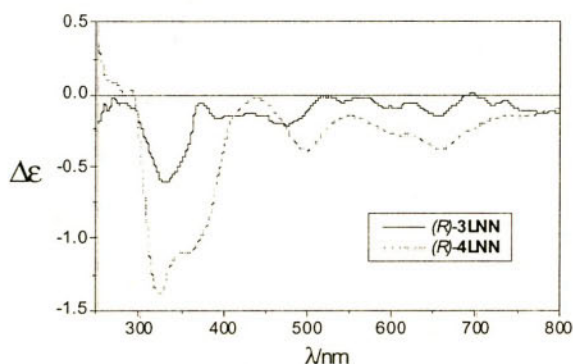


Figure 3. CD spectra of the crystals of the chiral radicals (R)-3LNN and (R)-4LNN recorded in a KBr matrix

Both radicals pack forming chains where the molecules are linked by strong hydrogen bonds between the carboxylic group of one molecule and an NO moiety of the next. Each molecule is related to the next one by a translation and  $180^\circ$  rotation (a two fold screw axis). In turn, in the case of (R)-3LNN, these chains are linked to one another by  $[C_{sp3}-H \cdots O-N]$  hydrogen bonds involving the second NO group of the molecule and the hydrogen atoms of the methyl groups in a neighbouring radical and by  $[C_{sp2}-H \cdots O-N]$  hydrogen bonds in the case of the para substituted radical. The planes are thus formed by polar sheets of parallel chains.

The magnetic susceptibility curves of both radicals could be fitted to one dimensional anti-ferromagnetic Heisenberg spin chains, the parameter  $J/kB$  being of  $-2.26$  K for (R)-3LNN and of  $-2.00$  K for (R)-4LNN. The one dimensional character of the magnetic interactions in both radicals can be explained in terms of the chain like disposition of the SOMO's in the crystal packings.

### 3. Conclusions

In the new chiral  $\alpha$ -nitronyl nitroxides reported here, the stereogenic centre is able to induce one preferent chiral conformation between the aromatic ring and the ONCNO unit in its non-centrosymmetric crystals. This chirality transmission has been proved in solution by CD spectroscopy, in which the differential absorption of the ONCNO chromophore is affected by the remote chiral group which is localized at a very large distance. The carboxylic group is able to form strong hydrogen bonds to the NO units, and as a consequence, the radicals crystallize forming chains, showing



the two radicals the same antiferromagnetic behaviour. Investigation of possible magneto-optical effects in this and related chiral radicals is underway in our laboratory.

This work was supported by a grants from the DGES, Spain (Proyecto nº PB96-0862-C0201), and the Fundación Ramón Areces. M. M. thanks the Fundación Ramón Areces for a Ph.D. fellowship. D.B.A. thanks the CSIC for financial support.

#### 4. References

- [1] O. Kahn, "Molecular Magnetism", VCH Publishers, NY, 1993.
- [2] S. Nakatsuji, H. Anzai, J. Mater. Chem. 7 (1997) 2161-2174.
- [3] J. Cirujeda, E. Hernández-Gasio, C. Rovira, J.-L. Stanger, P. Turek and J. Veciana, J. Mater. Chem. 5 (1995) 243-252.
- [4] J. Cirujeda, M. Mas, E. Molins, F. Lanfranc de Panthou, J. Laugier, J.G. Park, C. Paulsen, P. Rey, C. Rovira and J. Veciana, J. Chem. Soc., Chem. Commun, (1995) 709-710.
- [5] M. Minguet, D.B. Amabilino, I. Mata, E. Molins, J. Veciana, Synth. Met., in press.
- [6] M. Minguet, D.B. Amabilino, J. Cirujeda, I. Mata, E. Molins, K. Wurst, J.J. Novoa, J. Veciana, Chem. Eur. J., submitted.
- [7] M. Minguet, D.B. Amabilino, J. Vidal-Gancedo, K. Wurst, J. Veciana, Mol. Cryst. Liq. Cryst., in press.
- [8] O. Mitsunobu, Synthesis (1981) 1-25.
- [9] M. Lamchen, T. W. Mittag, J. Chem. Soc. C (1966) 2300-2303.
- [10] E.F. Ullman, J.H. Osiecki, D.G.B. Boocock, R. Darcy, J. Am. Chem. Soc. 94 (1972) 7049-7059.
- [11] For examples of the technique of CD applied to dispersions of solid compounds, see: (a) F. Toda, H. Miyamoto, S. Kikuchi, J. Am. Chem. Soc. 118 (1996) 11315-11316. (b) M. Gdaniec, T. Polonski, J. Am. Chem. Soc. 120 (1998) 7353-7354.



# NUEVOS MATERIALES CON PROPIEDADES MAGNÉTICAS Y DE ÓPTICA NO LINEAL. RADICALES POLICLOROTRIFENILMETÍlicos UNIDOS A UN GRUPO FERROCENO

**Imma Ratera, Daniel Ruiz, Carlos Sánchez, Rafael Alcalá, Concepció Rovira y Jaume Veciana**

*a) Institut de Ciència de Materials de Barcelona (CSIC),*

*Campus Universitari, 08193 Bellaterra, Espanya*

*b) Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón (CSIC),*

*Universidad de Zaragoza, 05009 Zaragoza, España*

## Resumen

Las especies radicalarias **1-3** han sido sintetizadas y caracterizadas. La ruta sintética utilizada para la obtención de los compuestos **1** y **3** es estereoselectiva, conduciendo en ambos casos a la obtención exclusiva del isómero *trans*. Por el contrario, en la síntesis del radical **2** se obtienen los isómeros *cis* y *trans*. Los experimentos de RPE muestran que el ferroceno actúa como acoplador ferromagnético de las dos unidades radicalarias del birradical **3**. Por otro lado, las dos formas isoméricas del compuesto **2** presentan propiedades de óptica no lineal debido al carácter aceptor y dador electrónico de los grupos trifenilmetilo y ferrocenos., respectivamente.

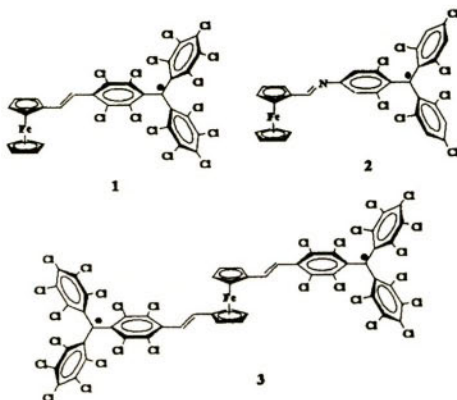
*Palabras clave:* Radicales trifenilmetílicos, acoplador ferromagnético, ferroceno, óptica no lineal, isomería *cis-trans*.

## 1. Introducción

Los radicales policlorotrifenilmetílicos son especies de capa electrónica abierta que presentan elevada estabilidad química y térmica. Por ello, han sido utilizados con éxito como unidades repetitivas para la obtención de compuestos macromoleculares con estados fundamentales de alto espín<sup>1</sup> y especies de valencia mixta<sup>2</sup> que presentan fenómenos de transferencia electrónica intramolecular. Aquí se presenta la síntesis, caracterización y estudio de las nuevas especies radicalarias 4-(ferrocenilvinilo)- $\alpha,\alpha$ -bis(pentaclorofenil)-2,3,5,6-tetraclorofenil-metil (**1**), 4-(ferrocenilimino)- $\alpha,\alpha$ -bis(2,4,6-triclorofenil)-2,6-diclorofenilmetil (**2**) y 4,4'-(1,1'-ferrocenileno)divinilo)di[ $\alpha,\alpha$ -bis(pentaclorofenil)-2,3,5,6-tetraclorofenilmetil] (**3**). Dichos compuestos están formados por uno o dos radicales trifenilmetílicos, que pueden actuar como aceptores electrónicos, y por una unidad de ferroceno, que actúa como grupo dador electrónico. Fruto del sinergismo entre ambas unidades se esperan obtener propiedades ópticas no lineales. Además, la presencia

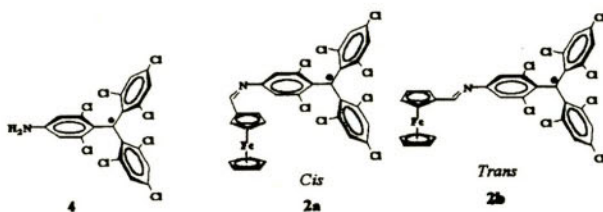


de un grupo ferroceno en el biradical **3** nos permitirá estudiar su capacidad como acoplador magnético entre los dos centros radicalarios.



## 2. Síntesis y caracterización

La ruta sintética utilizada para la obtención de los radicales **1** y **3** ha sido descrita con anterioridad.<sup>3</sup> Dicha ruta sintética es estereoselectiva dando lugar en ambos casos a la obtención exclusiva de los isómeros *trans*. El radical **2** se obtuvo por condensación del radical (4-amino-2,6-diclorofenil)bis(2,4,6-triclorofenil)-metil (**4**)<sup>+</sup> con ferroceno carboxaldehído. Esta reacción de condensación no es estereoselectiva, por lo que en este caso se obtuvieron los dos posibles isómeros, el *cis* (**2a**) y el *trans* (**2b**). El isómero *cis* fue aislado mediante técnicas cromatográficas usando una columna de silicato de magnesio mientras que el isómero *trans* fue aislado por recristalización con hexano.



La interconversión de los dos isómeros pudo ser estudiada mediante cromatografía líquida de alta presión a partir de una solución del isómero *trans* (**2b**) puro en acetonitrilo, estabilizada a 80°C. Tal y como se muestra en la Figura 1, al disolver la muestra sólo se observa el pico asociado al isómero *trans*. Con el tiempo, dicho isómero *trans* se convierte en el isómero *cis*, alcanzando una proporción mayoritaria del isómero *cis* transcurridos 150 min.

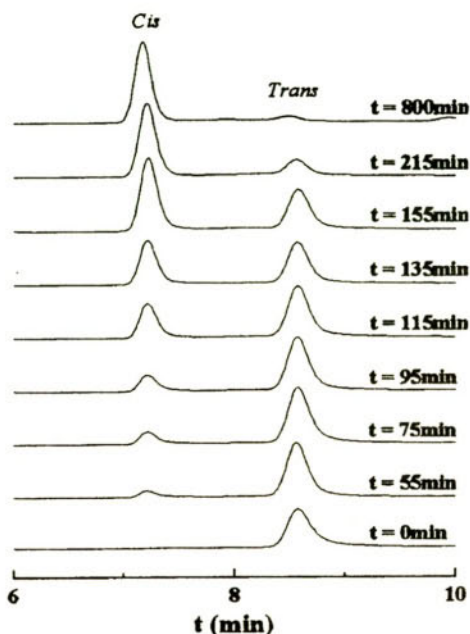


Figura 1. Evolución de la interconversión de una solución del isómero **2b** en acetonitrilo a 80°C

### 3. Propiedades magnéticas

El espectro de RPE de una solución congelada (tolueno/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 50%) del biradical **3** muestra la estructura fina típica de una especie triplete de elevada simetría. La transición prohibida,  $\Delta m_s = \pm 2$ , característica de una especie triplete también fue observada. Este hecho nos permitió realizar un estudio de la variación de la intensidad de dicha señal con la temperatura en la región de 4-100 K. Dado que el valor de  $I \cdot T$  es proporcional a la población del estado triplete, el aumento del valor de  $I \cdot T$  (Figura 2) al disminuir la temperatura indica que el estado fundamental de **3** es el triplete y que el estado singlete es un estado excitado accesible térmicamente. A partir del ajuste de los resultados experimentales mostrados en la Figura 2, a la ecuación de Bleaney-Blowers, que describe el comportamiento magnético de un dímero, se determinó que la separación entre los estados es de  $+10 \pm 2 \text{ K}$  ( $7 \text{ cm}^{-1}$ ).<sup>5</sup>

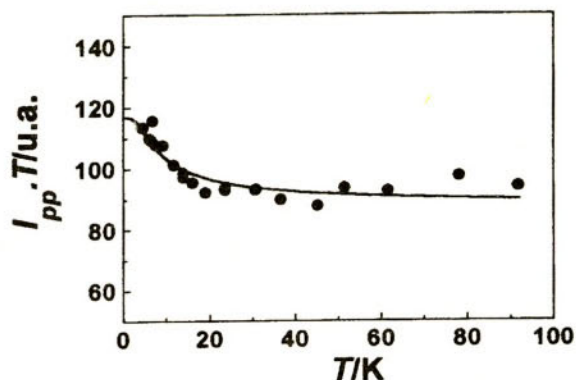


Figura 2. Dependencia con la temperatura del producto  $I.T$  del biradical **3**. Los círculos representan los datos experimentales, y la línea continua el ajuste de ella a la ecuación de Bleaney-Bowers

#### 4. Propiedades de óptica no lineal

Los monoradicales **1** y **2** presentan una estructura de tipo dador-aceptor susceptible de presentar interesantes propiedades de óptica no lineal.<sup>6-7</sup> Dichos radicales poseen un grupo ferroceno que actúa como dador electrónico y un radical trifenílmetílico que actúa como grupo aceptor, unidos a través de un puente conjugado polarizable de tipo  $-\text{CH}=\text{N}-$  o  $-\text{CH}=\text{CH}-$ . Debido a ello se determinaron las propiedades de óptica no lineal de los dos isómeros (*cis* y *trans*), del compuesto **2**. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 1, donde también se han incluido los resultados obtenidos con el radical **4** que fue estudiado con fines comparativos. Tal y como se puede observar, las tres especies radicalarias muestran propiedades de óptica no lineal, siendo la hiperpolarizabilidad obtenida para las dos formas isoméricas del compuesto **2** muy similares. Cabe destacar que los compuestos **2** y **4** son uno de los pocos ejemplos de compuestos orgánicos magnéticos, con propiedades de óptica no lineal, descritos hasta la fecha.<sup>8-9</sup>

Tabla 1

	$\lambda_{\text{max}}(\text{nm})^a$	$\mu\beta \cdot 10^{-18} \text{esu}^b$	$\mu \cdot (\text{D})^c$	$\beta \cdot 10^{-30} \text{esu}$
<b>2a</b>	566	100	7,92	12,6
<b>2b</b>	563	106	8,38	12,6
<b>4</b>	576	73	6,70	10,9

<sup>a</sup> CHCl<sub>3</sub>.

Determinados para  $\lambda = 1907 \text{ nm}$  en CHCl<sub>3</sub> mediante la técnica EFISHG

Calculados a partir de las estructuras minimizadas aplicando el método ZINDO/1.



## 5. Conclusiones

Las especies radicalarias **1-3**, formadas a partir de radicales trifenilmetílicos y unidades de ferroceno, han sido sintetizadas y caracterizadas. Experimentos de RPE confirmaron el estado fundamental triplete del biradical **2**, originado por el acoplamiento ferromagnético de las dos unidades trifenilmetílicas a través de la unidad de ferroceno. Dicha unidad acopladora, podría ser usada en la síntesis de nuevos complejos de metallocenos con otras unidades orgánicas o inorgánicas aportando así una nueva vía de acceso a este tipo de materiales magnéticos. Por otro lado, las dos formas isoméricas del radical **2** han sido aisladas y caracterizadas, mostrando propiedades de óptica no lineal habiéndose obtenido así uno de los pocos compuestos orgánicos magnéticos con propiedades de óptica no lineal.

## 4. Referencias

- [1] D. Ruiz-Molina, J. Veciana, F. Palacio, C. Rovira. *J. Org. Chem.* 12, (1997), and references cited therein.
- [2] a) J. Sedó, D. Ruiz-Molina, J. Vidal-Gancedo, C. Rovira, J. Bonvoisin, J. —P. Launay, J. Veciana. *Adv. Mater.* 8 (1996) 748. b) J. Bonvoisin, J. Launay, C. Rovira, J. Veciana, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 33 (1994) 2106.
- [3] O. Elsner, D. Ruiz-Molina, J. Vidal-Gancedo, C. Rovira and J. Veciana, *Chem. Commun.* (1999) 579.
- [4] L. Teruel, Ll. Viadel, J. Carilla, Ll. Fajari, E. Brillas, J. Sañé, J. Rius, and L. Juliá, *J. Org. Chem.* 61 (1999) 6063.
- [5] R. L. Carlin, *Magnetochemistry*, Springer-Verlag, Berlin, 1986, p. 71.
- [6] M. L. H. Green, S. R. Marder, M. E. Thompson, J. A. Bandy, D. Bloor, P. V. Kolinsky, R. J. Jones, *Nature (London)* 330 (1987) 360.
- [7] C. Runser, A. Fort, M. Barzoukas, C. Combellas, C. Suba, A. Thiébault, R. Graff, J. P. Kintzinger, *Chem. Phys.* 193 (1995) 309.
- [8] S. Di Bella, I. Fragalà, T. J. Marks, and M. A. Ratner, *J. Am. Chem. Soc.* 118 (1996) 12747.
- [9] J. F. Nicoud, C. Serbutoviez, G. Puccetti, I. Ledoux and J. Zyss, *Chem. Phys. Lett.* 175 (1990) 257.



# CONTROL DE LA LONGITUD DE CONJUGACIÓN EN POLIARILENVINILENOS QUIRALES MEDIANTE UNIDADES 1,1'-BINAFTALÉNICAS

Rafael Gómez, José Luis Segura  
y Nazario Martín

*Departamento de Química Orgánica, Facultad de Química,  
Universidad Complutense, E-28040, Madrid*

## Abstract

Se presenta la síntesis de copolímeros ópticamente activos con elevada afinidad electrónica, y con una intensa fluorescencia que contienen unidades de 1,1'-binaftaleno como espaciadores para controlar la longitud de los cromóforos emisores.

*Palabras clave:* polímeros conjugados, quiralidad, fluorescencia.

## 1. Introducción

Los polímeros p-conjugados tales como poli- $\pi$ -fenilenvinileno (PPV) o politiofeno (PT) han recibido una gran atención durante los últimos años debido a su aplicación en procesos de transferencia electrónica fotoinducida (PET) así como por sus propiedades electroluminiscentes.

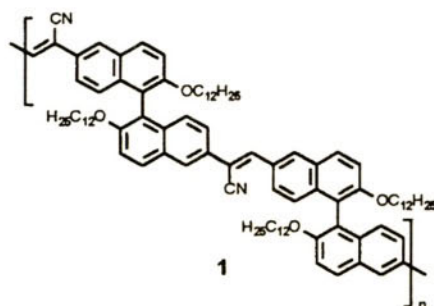
El panorama de la electroluminiscencia orgánica se desarrolló de manera espectacular cuando en 1990 el denominado "grupo de Cambridge" dio a conocer el comportamiento electroluminiscente del polímero conjugado PPV.[1] Gracias a la facilidad de procesado y la estabilidad de los polímeros conjugados así como por sus altos rendimientos de fluorescencia, estos materiales se han convertido en los candidatos más idóneos para la fabricación de diodos emisores de luz (LEDs).[2]

Uno de los principales problemas que presentan estos polímeros y que determina su aplicabilidad en la fabricación de OLEDs es su baja afinidad electrónica. Por ello, uno de los aspectos esenciales a considerar en el diseño de este tipo de materiales es precisamente la mejora de su



capacidad aceptora de electrones. La introducción de unidades cianovinilénicas en el sistema polimérico conjugado ha demostrado ser una de las estrategias más eficaces para obtener polímeros con alta afinidad electrónica útiles en la fabricación de dispositivos con electrodos estables y de elevada duración.

Una de las características básicas de los polímeros conjugados es que inevitablemente contienen defectos distribuidos al azar, como fragmentos no conjugados, lo que conduce a una distribución estadística de las longitudes de los cromóforos dentro de los polímeros.



Aunque el empleo de materiales oligoméricos en la fabricación de LEDs permite un estricto control sobre la longitud de conjugación, este tipo de materiales moleculares tiene gran tendencia a cristalizar, lo que produce un rápido deterioro de las características de los dispositivos.[3] Con el fin de combinar la estabilidad de los materiales poliméricos y el control sobre la longitud de conjugación, la síntesis de polímeros con cromóforos aislados que forman parte de la cadena polimérica no conjugada (en los que los electrones  $p$  quedan confinados en el cromóforo) posee una importante utilidad.[4]

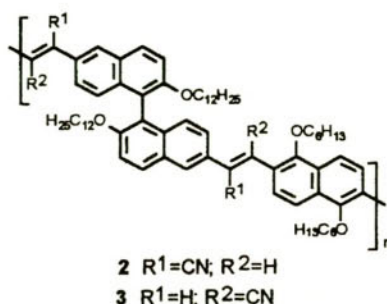
## 2. Resultados y discusión.

La síntesis de los polímeros **1-3** (Figura 1) se ha llevado a cabo a partir de monómeros funcionalizados de 1,1'-binaftaleno (**4**, **5**) y naftaleno (**6**, **7**) (Figura 2) dotados de largas cadenas alquílicas para mejorar la solubilidad de los productos finales (**1-3**).

Los polímeros **1-3** (Figura 1) se obtienen mediante condensación de Knoevenagel [5] entre los dialdehídos **4** y **6** y los dicianometil derivados **5** y **7** con buenos rendimientos. Así, por reacción de **4** con **5**, se obtiene el polímero **1**, mientras que **2** se obtiene por condensación de **4** con **6** y el polímero **3** se obtiene por reacción de **4** con **7**.

Este tipo de polimerización permite la unión de las unidades monoméricas a través de puentes cianovinilénicos, mejorándose así la afinidad electrónica de los productos.

La buena capacidad aceptora de los polímeros se ha comprobado mediante medidas de voltamperometría cíclica ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $v=200$  mV/s, SCE como referencia, GCE como electrodo de trabajo y  $\text{Bu}_4\text{NClO}_4$  como electrolito soporte).



Los polímeros **1-3** se oxidan a potenciales próximos a 1,2 V; mayores en comparación con los de otros polímeros conjugados (0,6-1,0 V) [6] y se reducen aproximadamente a -1,5 V. Este comportamiento se debe a la presencia de las unidades cianovinilénicas en la cadena polimérica.

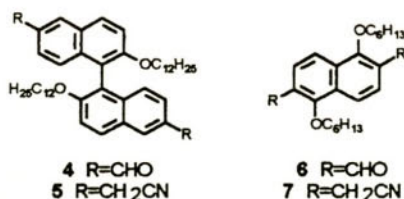


Figura 2

Dado que se han empleado unidades de 1,1'-binaftaleno enantioméricamente puras, se han obtenido polímeros con quiralidad en su cadena principal. Se ha observado que polímeros de este tipo pueden exhibir electroluminiscencia polarizada circularmente sin necesidad de orientar macroscópicamente los cromóforos. [7]

Las características fotofísicas de los compuestos **1-3** se han estudiado mediante espectroscopia de absorción UV-Vis y de fluorescencia. En la Tabla 1 se muestran los valores de los máximos de absorción y de emisión (registrados al excitar a  $\lambda_{\text{máx}}$  de absorción).

Tabla 1: *Propiedades fotofísicas de 1-3*

COMPUESTO	ABSORCION ( $\lambda_{\text{máx}}$ ,nm)	EMISION ( $\lambda_{\text{máx}}$ ,nm)
<b>1</b>	382	475
<b>2</b>	422	496
<b>3</b>	378	485

Los espectros de emisión y de absorción (Figura 3) presentan unos desplazamientos de Stokes de 93 nm para **1**, 74 nm para **2** y 107 nm para **3** por lo que la reabsorción de la luz emitida por los materiales es prácticamente despreciable, lo cual es muy importante para su posible aplicación en la fabricación de LEDs.

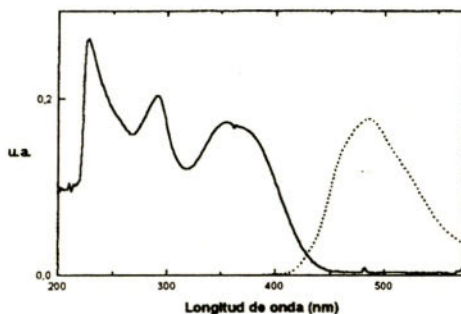


Figura 3. UV-Vis (línea sólida) y PL (línea punteada) para **3**

Con el fin de racionalizar los datos experimentales obtenidos mediante espectroscopia UV-Vis y de fluorescencia, se ha llevado a cabo un estudio de la geometría de compuestos oligoméricos modelo utilizando el método semiempírico AM1. Los cálculos revelan que el ángulo existente entre las unidades naftalénicas del binaftilo en los polímeros **1-3** está próximo a los 90°, por lo que se puede afirmar que el sistema conjugado de **1-3** queda confinado entre dos unidades de binaftaleno. Así, mientras que en **1** este sistema está compuesto por dos unidades de naftaleno conjugadas mediante un puente cianovinilénico, en **2** y **3** está constituido por tres unidades naftalénicas unidas por dos puentes cianovinilénicos.

De esta forma, el desplazamiento batocrómico observado para la  $\lambda_{\text{máx}}$  de absorción y en la banda de emisión de **2** respecto a **1** se puede racionalizar en términos de una mayor longitud del sistema conjugado.

El aparentemente anómalo desplazamiento hipsocrómico de  $\lambda_{\text{máx}}$  de absorción y de la banda de emisión observada para **3** respecto a **2** probablemente sea debido a interacciones estéricas entre los grupos nitrilo de los puentes vinileno y los sustituyentes alcoídicos de los anillos naftalénicos que provocan una reducción de la planaridad de la cadena y disminuyen así el grado de conjugación. [8,9]

Como conclusión, en este tipo de sistemas se dispone de dos formas de modular las propiedades ópticas: por un lado, gracias al sistema de 1,1'-binaftaleno es posible sintetizar materiales poliméricos con longitudes de conjugación definidas y, por otro, es posible modular el grado de conjugación mediante la introducción en las unidades naftalénicas de sustituyentes más o menos voluminosos. La alta afinidad electrónica de estos materiales, junto con su actividad óptica, hace de ellos unos candidatos óptimos para la fabricación de LEDs con emisión de luz polarizada así como para su aplicación en procesos de transferencia electrónica fotoinducida.



## Agradecimientos

Los autores están agradecidos a la DGICYT (Proyecto PB95-0428-CO2), Universidad Complutense de Madrid (Proyecto PR49/98-7805) y a la Comisión Europea (JOR3CT980206) por su ayuda económica.

## Referencias

- [1] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackey, R. H. Friend, P. L. Burn, A. B. Holmes, *Nature* **1990**, *347*, 539.
- [2] a) J. L. Segura, *Acta Polym.* **1998**, *49*, 319-344; b) A. Kraft, A. C. Grimsdale, A. B. Holmes, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 402.
- [3] N. C. Greenham, R. H. Friend, *Solid State Phys.* **1995**, *49*, 1.
- [4] R. Gómez, J. L. Segura, N. Martín, *Chem. Commun.* **1999**, 619-620; b) L. Pu, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 2405.
- [5] N. C. Greenham, S. C. Moratti, D. D. C. Bradley, R. H. Friend, A. B. Holmes, *Nature* **1993**, *365*, 628.
- [6] S. C. Moratti, D. D. C. Bradley, R. Cervini, R. H. Friend, N. C. Greenham, A. B. Holmes en *Advanced Materials for Information Technology* S. Estemad Ed., SPIE Proceedings, **1994**, *108*, 2144.
- [7] P. Dyreklev, M. Berggren, O. Ingannäs, M. R. Anderson, O. Wennerström, T. Hjertberg, *Adv. Mater.* **1995**, *7*, 43.
- [8] M. Hanack, J. L. Segura, H. Spreitzer, *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 663.
- [9] J. L. Segura, N. Martín, M. Hanack, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 643-651.



# CLUSTERS MAGNÉTICOS DE ALTA NUCLEARIDAD ENCAPSULADOS POR POLIOXOMETALATOS: SÍNTESIS, ESTRUCTURA Y MAGNETISMO DE UN NUEVO CLUSTER HEPTANUCLEAR DE CO(II)

**A. Forment-Aliaga, E. Coronado,**

**J.-R Galán-Mascarós y C.-J. Gómez-García**

*Departamento de química Inorgánica, Universidad de Valencia,*

*Dr. Moliner 50, Burjassot 46100, ESPAÑA*

## Resumen

En esta comunicación presentamos la síntesis, estructura y propiedades magnéticas de un nuevo polioxometalato de fórmula  $[\text{Co}-(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_2\text{P}_2\text{W}_{25}\text{O}_{94}]^{16-}$  que contiene un cluster magnético central con siete iones Co(II).

*Palabras clave:* Polioxometalatos, Propiedades magnéticas, Magnetismo molecular, Clusters magnéticos, Cobalto(II)

## 1. Introducción

Los polioxometalatos son fragmentos discretos de óxidos metálicos de forma y tamaños bien definidos formados por poliedros de alta simetría ensamblados compartiendo vértices y/o aristas. Están constituidos por un átomo principal, generalmente wolframio, molibdeno o vanadio, pero además pueden incluir en su estructura diversos tipos de heteroátomos, incluyendo no metales y metales de transición. La estructura más habitual es la de Keggin,<sup>1</sup>  $[\text{XM}_{12}\text{O}_{40}]^{n-}$  (M

<sup>1</sup> M.T. Pope, *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*, Springer-Verlag, Berlin, 1983.



= Mo, W), en la que doce octaedros  $\text{MO}_6$  están ensamblados compartiendo aristas dando lugar a cuatro triadas que se disponen compartiendo vértices alrededor de un hueco tetraédrico que puede ser ocupado por un gran número de heteroátomos X (Fig. 1a). Eliminando una de estas triadas se obtiene un anión trivacante heptadentado,  $[\text{XM}_9\text{O}_{34}]^{m-}$  (Fig. 1b), que puede actuar como ligando coordinando iones metálicos.

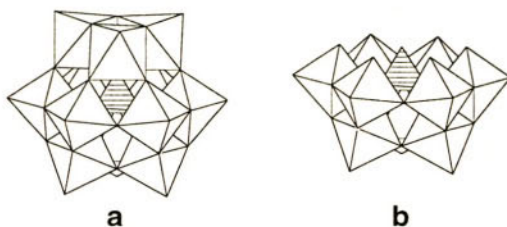


Figura 1. a) Estructura de Keggin; b) Keggin trivacante

Utilizando este anión, se han sintetizado clusters polinucleares de metales de transición ( $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$ ) de nuclearidades crecientes 3, 4, y hasta 9 en función de las condiciones de síntesis.<sup>2,3</sup> Desde el punto de vista magnético, estos polioxometalatos constituyen un modelo ideal para el estudio de las interacciones de canje en clusters de alta simetría de nuclearidades crecientes ya que el esqueleto diamagnético del polianión aísla perfectamente los clusters magnéticos entre sí.

Nuestro estudio de los equilibrios de formación de estos clusters en disolución acuosa nos ha permitido aislar un nuevo polioxometalato,  $[\text{Co}-(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_2\text{P}_2\text{W}_{25}\text{O}_{94}]^{16-}$ , de estructura original que contiene un cluster magnético central de siete iones  $\text{Co(II)}$  (Fig. 2)

## 2. Síntesis y estructura

Los clusters magnéticos de  $\text{Co(II)}$  encapsulados en polioxometalatos conocidos hasta la fecha habían sido preparados a partir de una disolución de wolfrato sódico, difosfato sódico y una sal de  $\text{Co(II)}$  en el intervalo de pH entre 6 y 7. En nuestro caso hemos llevado a cabo un estudio sistemático sobre la formación de estos clusters a pH menores. De esta forma se consiguió aislar el cluster  $[\text{Co}_7(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_2\text{P}_2\text{W}_{25}\text{O}_{94}]^{16-}$  por adición de una disolución acuosa de  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  a una disolución también acuosa de  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (en proporción 10:3) acidificada con ácido acético hasta alcanzar un pH de 5.3. El producto fue obtenido como la sal mixta de sodio y potasio en forma de monocristales de color violeta oscuro. También se encontró una pequeña proporción de iones  $\text{Co(II)}$  actuando como contraiones en el sólido.

<sup>2</sup> C.J. Gómez-García, E. Coronado, L. Ouahab, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* 31 (1992) 649.

<sup>3</sup> J.M. Clemente-Juan, E. Coronado, J.R. Galán-Mascarós, C.J. Gómez-García, *Inorg. Chem.*

La estructura cristalina de este compuesto fue analizada por difracción de rayos-X sobre monocristal, y consiste en un empaquetamiento pseudo-hexagonal del cluster  $[\text{Co}_7(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_2\text{P}_2\text{W}_{25}\text{O}_{94}]^{16-}$ , con los cationes colocados en los huecos. Este cluster está constituido por dos subunidades con la estructura de Keggin en las que una de las tríadas ha quedado sustituida por iones  $\text{Co}(\text{II})$ . Estas dos subunidades están unidas por un cluster con el que comparten vértices. Este cluster puente consta de un cobalto tetraédrico central y siete octaedros  $\text{WO}_6$  que comparten aristas entre sí, dando lugar a una estructura novedosa (Fig. 2a). De esta forma, el cluster magnético de nuclearidad siete está formado por seis iones  $\text{Co}(\text{II})$  octaédricos dispuestos en dos tríadas triangulares compartiendo aristas, y por un ión  $\text{Co}(\text{II})$  tetraédrico central que ensambla las dos tríadas a través de dos vértices compartidos con dos de los tres octaedros de cada tríada (Fig. 2b)

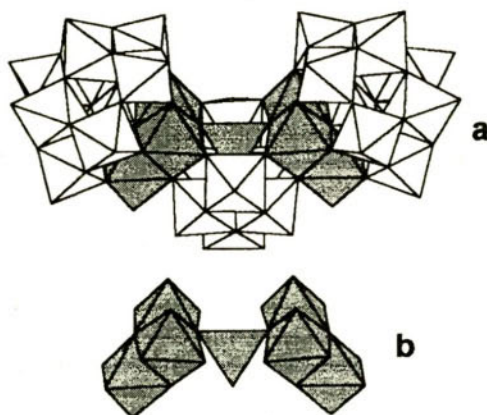


Figura 2. a) Estructura del cluster  $[\text{Co}_7(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_2\text{P}_2\text{W}_{25}\text{O}_{94}]^{16-}$ ; b) estructura del cluster magnético central

### 3. Propiedades magnéticas

El producto  $\chi_m T$ , proporcional al momento magnético, se mantiene prácticamente constante al bajar la temperatura en su valor al ambiente ( $\sim 22 \text{ emu K mol}^{-1}$ ) hasta que por debajo de 50 K presenta una fuerte subida, indicando la presencia de interacciones ferromagnéticas entre los iones  $\text{Co}(\text{II})$ , alcanzando un máximo en torno a 10 K. Después se observa una bajada pronunciada tendiendo a un valor no nulo a muy bajas temperaturas (Fig. 3). De acuerdo con la topología del cluster magnético central, en cada una de las dos tríadas, los octaedros  $\text{CoO}_6$  están compartiendo aristas, de forma que los ángulos  $\text{Co-O-Co}$  están en torno a  $90^\circ$ , lo que debe favorecer las interacciones ferromagnéticas entre los iones, como ya se ha observado en otros polioxometalatos de  $\text{Co}(\text{II})$  de topología similar.<sup>4</sup> Sin embargo, estas dos tríadas están unidas al ión  $\text{Co}(\text{II})$  tetraédrico

<sup>4</sup> C.J. Gómez-García, E. Coronado, P. Gómez-Romero, N. Casañ-Pastor, *Inorg. Chem.* 32 (1993) 3378.

central compartiendo vértices, y por lo tanto en este caso los ángulos Co-O-Co están en torno a  $120^\circ$ , lo que debe favorecer interacciones antiferromagnéticas entre las tríadas y el Co(II) tetraédrico central. Estas interacciones antiferromagnéticas podrían ser las responsables del descenso del producto  $\chi_m T$  a bajas temperaturas, junto con la anisotropía local de los iones Co(II), descartando la posibilidad de pequeñas interacciones antiferromagnéticas entre clusters por el perfecto aislamiento de los clusters magnéticos entre sí gracias al esqueleto diamagnético del polianión.

Ya se conoce un cluster de nueve Co(II) encapsulado en un polioxometalato que presenta estos dos tipos de interacciones de canje, debido a la presencia de ambos tipos de topología.<sup>5</sup> El predominio de interacciones antiferromagnéticas en el cluster nonanuclear hace que el comportamiento del producto  $\chi_m T$  en función de la temperatura presente una bajada continuada. Sin embargo, en nuestro cluster heptanuclear se observa una importante subida inicial, lo que sugiere que las interacciones ferromagnéticas son las predominantes, como es de esperar debido al mayor número de vías de canje que favorecen este tipo de interacciones.

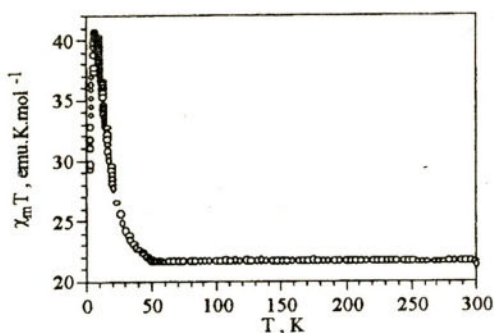


Figura 3. Variación del producto  $\chi_m T$  en función de la temperatura para la sal  $\text{Na}_{11}\text{K}_3\text{Co}[\text{Co}_7(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_2\text{P}_2\text{W}_{25}\text{O}_{94}]$

Aunque la alta nuclearidad de este cluster y la alta anisotropía del ión Co(II) en entorno octaédrico impiden una aproximación teórica sencilla a este sistema, se está intentando abordar el estudio teórico con modelos adecuados que hagan posible reproducir el comportamiento magnético anteriormente descrito.

<sup>5</sup> J.R. Galán-Mascarós, C.J. Gómez-García, J.J. Borrás-Almenar, E. Coronado, Adv. Mater. 6 (1994) 221.



# CLUSTERS MAGNÉTICOS DE ALTA NUCLEARIDAD. MODELOS EN CLUSTERS DE VALENCIA MIXTA

J. J. Borrás-Almenar, E. Coronado  
y A. Gaita-Ariño<sup>1</sup>

## Resumen

Se propone un modelo para el análisis de la susceptibilidad magnética del polioxovanadato  $V_{18}O_{42}^{n-}$  de valencia mixta, que presenta combinación de canje magnético y deslocalización electrónica.

*Palabras clave:* Polioxometalatos, propiedades magnéticas, valencia mixta, clusters magnéticos, magnetismo molecular.

## 1. Introducción

Muchos modelos para clusters magnéticos han sido resueltos ya, y hay incluso algunas soluciones exactas de tipo general [1]. En todos estos casos el estudio se ha restringido a sistemas en los cuales los momentos magnéticos se encuentran localizados y en interacción. Un problema mucho más complejo es el de considerar la posibilidad de una deslocalización en el cluster. En este tipo de sistemas se combinan las interacciones magnéticas con la deslocalización electrónica. Los clusters de valencia mixta resultan especialmente interesantes por sus propiedades magnéticas, y su modelización constituye un reto por las dificultades computacionales que comporta la consideración de esta combinación de procesos.

<sup>1</sup> Departamento de Química Inorgánica. Facultad de Química. Universidad de Valencia. C/Dr. Moliner, 50. 46100 Burjassot, SPAIN.

e-mail: eugenio.coronado@uv.es

tel/fax: 96 386 48 59

## 2. Sistema real

Se presentan aquí los resultados de un estudio teórico sobre el polioxovanadato  $V_{18}O_{42}^{n-}$  (Fig. 1) [2].

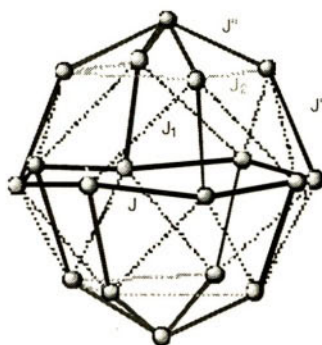


Figura 1. Topología magnética del polioxovanadato  $V_{18}O_{42}^{n-}$

Este cluster puede albergar hasta 18 electrones desapareados, uno en cada centro, con interacciones antiferromagnéticas entre los centros. Es posible la oxidación para dar lugar a especies de valencia mixta con un número menor de electrones desapareados.

Las medidas magnéticas indican que, al disminuir el número de electrones disponibles, se intensifica significativamente su interacción antiferromagnética (Fig. 2), lo cual no deja de ser sorprendente.

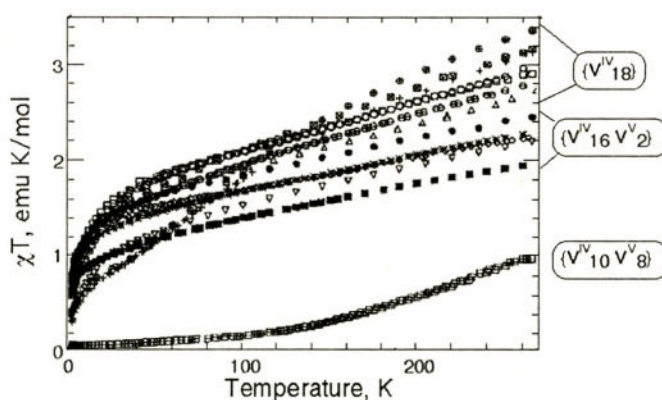


Figura 2. Medidas magnéticas sobre el polioxovanadato  $V_{18}O_{42}^{n-}$

### 3. Sistema modelo

Con el fin de estudiar el origen de este comportamiento hemos desarrollado un modelo que tenga en cuenta ambos procesos electrónicos (canje y transferencias).

El estudio realizado conserva la topología de la molécula original, y se aplican los parámetros de canje antiferromagnético que encontraron Müller et al.. El número de centros se reduce para hacer el problema tratable computacionalmente. Se pasa de una estructura 1-4-8-4-1, de 18 centros (Fig. 1), a la 1-2-4-2-1, de 10 centros (Fig. 3).

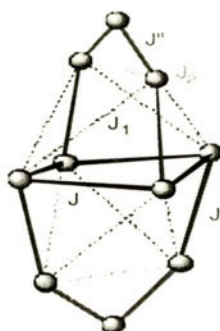


Figura 3. Topología magnética del modelo resuelto

Los cálculos muestran, efectivamente, la estabilización del nivel fundamental de energía simple respecto al triplete al reducir el número de electrones. Con un conjunto de parámetros de transferencia adecuados, se reproducen las curvas experimentales de XT vs T (Fig. 4).

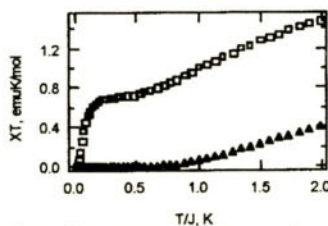


Figura 4. Producto XT calculado para el modelo

### 4. Referencias

- [1] J.J. Borrás-Almenar, E. Coronado, B.S. Tsukerblat, R. Georges, *Localization vs delocalization in molecules and clusters: electronic and vibronic interactions in mixed valence systems*, E. Coronado, P. Delhaès, D. Gatteschi and J. S. Miller, *NATO ASI Series E-351*, 1996, p. 105-139
- [2] A. Müller et al. *Inorg.Chem.* (1997) ,36, 5239-5250.





# ÍNDICE DE AUTORES

Abajo, J. de .....	563	Fernández-Otero, T. ....	15, 643, 649
Alcalá, R. ....	709	Fimia, A. ....	525
Alonso, C. ....	665	Forment-Aliaga, A. ....	721
Amabilino, D. B. ....	359, 703	Frutos, Ó. de .....	383
Azcondo, M. T. ....	661	Gaita-Ariño, A. ....	725
Ballester, L. ....	309, 661, 665	Galán-Mascarós, J.-R. ....	721
Barberá, J. ....	145	García, C. ....	621
Barluenga, J. ....	41	García, H. ....	95
Blaya, S. ....	525	García, J. J. ....	629
Brillas, E. ....	643	García-Frutos, E. M. ....	621
Borrás-Almanar, J. J. ....	725	García-Ortega, H. ....	669
Cabezón, B. ....	625	Garín, J. ....	225
Caminade, A. M. ....	681	Giménez, R. ....	639
Campa, J. G. de la ....	563	Gnanou, Y. ....	681
Cantero, I. ....	15, 649	Gómez, R. ....	715
Carrasco, J. ....	643	Gómez-Escalonilla, M. J. ....	629
Carretero, L. ....	525	Gómez-Lor, B. ....	383
Casado, J. ....	655	González-Cabello, A. ....	617
Colacio, E. ....	599	Gómez-García, C.-J. ....	197, 721
Coronado, E. ....	401, 721, 725	Gomollón, P. ....	639
Cortés, R. ....	589	González, S. ....	495, 697
Cruz, P. de la ....	127, 629	Gouloumis, A. ....	685
Deumal, M. ....	295	Granier, T. ....	383
Díaz-Ortíz, A. ....	127, 629	Gutiérrez, A. ....	309, 665
Díez-Barra, E. ....	343	Gutiérrez, N. ....	611
Echavarren, A. M. ....	383	Hanack, M. ....	289
El-Hachemi, Z. ....	675	Herranz, M. A. ....	495, 691
Escuer, A. ....	505	Hidalgo, C. ....	639
Esperanza, S. ....	625	Hoz, A. de la ....	127, 629
Espíldora, E. ....	127, 629	Langa, F. ....	127, 629
Etxebarría, J. ....	155	Lezama, L. ....	589
Fernández-Lázaro, F. ....	63	López-Navarrete, J. T. ...	259

Lozano, A. E. ....	563	Rodríguez-Méndez, M. L. ....	77, 611
Madrigal, R. F. ....	525	Rodríguez-Morgade, M. S. ....	625
Majoral, P. ....	681	Rojo, T. ....	589
Mallavia, R. ....	525	Ros, M. B. ....	51, 245
Martín, N. ....	495, 629, 691, 697, 715	Rovira, C. ....	179, 709
Martínez, C. ....	635	Rubires, R. ....	669
Martínez-Díaz, M. V. ....	351	Ruiz, D. ....	709
Maya, E. M. ....	621	San Román, J. ....	571
Merino, S. ....	681	Sánchez, A. E. ....	665
Minguet, M. ....	703	Sánchez, C. ....	635, 709
Nicolau, M. ....	625	Sánchez, L. ....	495, 629
Novoa, J. J. ....	295	Sastre, Á. ....	481, 685
Orduna, J. ....	113	Sastre, R. ....	513
Oriol, L. T. ....	169, 245	Segura, J. L. ....	547, 715
Ortí, E. ....	271	Seoane, C. ....	495
Palacio, F. ....	449	Torre, G. de la ....	99
Pelegrin, M. ....	635	Torres, T. ....	99, 617, 621, 625, 685
Pérez, M. C. ....	127	Vázquez, P. ....	99, 617, 621, 685
Perpiñán, M. F. ....	309, 661	Veciana, J. ....	427, 703, 709,
Pingarrón, J. M. ....	373	Vidal-Gancedo, J. ....	577
Ramírez-Gutiérrez, O. ...	675	Villanueva, S. ....	15, 643
Ratera, I. ....	709	Viruela, P. M. ....	271
Ribó, J. M. ....	335, 669, 675	Viruela, R. ....	271
Rico, S. ....	661		



# OBRAS PUBLICADAS POR EDICIONES DE LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID

## Colección Estudios

1. VARIOS: *Auguralia. Estudios sobre Lenguas y Literaturas Griegas y Latinas*. (Editados por Manuel Fernández Galiano.) 1984.
2. MORENO CABRERA, Juan Carlos: *Lógica formal y lingüística. Una introducción a la gramática de R. Montague*. 1985.
3. PÉREZ CANTO, María Pilar: *Lima en el siglo XVIII. Estudio socioeconómico*. 1985.
4. MOYA, Gonzalo: *Gonzalo R. Lafora. Medicina y cultura en una España en crisis*. 1985.
5. STRUKOV, Boris A., y LEVANYUK, Arkadi P: *Principios de ferroelectricidad*. Traducción de Fernando Agulló Rueda. 1988.
6. MARTEN ULIARTE, Iván: *Planificación estratégica en empresas diversificadas: análisis de la cartera*. 1987.
7. GARRIDO GONZÁLEZ, Elisa: *Los gobernadores provinciales en el Occidente Bajo Imperial*. 1987.
8. NÚÑEZ RUIZ, Diego: *La mentalidad positiva en España*. 1987.
9. SÁNCHEZ MARTÍNEZ, Guillermo: *Guerra a Dios, a la tisis y a los reyes: Francisco Suárez y Capdevilla, una propuesta materialista para la segunda mitad del siglo XIX español*. 1987.
10. JIMÉNEZ FERNÁNDEZ, Alfonso: *Marcadores emocionales en la conducta vocal*. 1987.
11. ALONSO TRONCOSO, Victor: *Neutralidad y Neutralismo en la Guerra del Peloponeso (431-404 a. C.)*. 1986.
12. HERNÁNDEZ, Eugenio: *Álgebra y Geometría*. 1987.
13. LIZCANO ÁLVAREZ, Jesús: *La dimensión integral de la empresa: un modelo contable*. 1987.
14. ROSELLÓ IZQUIERDO, Eufrasia: *Contribución al Atlas Osteológico de los Teleosteos Ibéricos. I. Dentario y Articular*. 1988.
15. RODRÍGUEZ VICENTE, M<sup>a</sup> Encarnación (ed): *San José de Gracia y San Antonio de Arrona. Economía y sociedad en dos haciendas mineras de Sinaloa en el siglo XVIII*. 1989.
16. HERRERA, Emilio: *Memorias*. Edición de Thomas F. Glick y José M. Sánchez Ron. 1988.

17. DOMÍNGUEZ LOZANO, Pilar: *Las circunstancias personales determinantes de la vinculación con el Derecho Local. Estudio sobre el Derecho Local Altomedieval y el Derecho Local de Aragón, Navarra y Cataluña (siglos IX-XV)*. 1988.
18. CALERO, Antonio M.: *Estudios de Historia: 1. El libro de la Monarquía (de Alfonso XII a Juan Carlos I). 2. Granada contemporánea*. 1989.
19. MORENO HERNÁNDEZ, Amparo: *Perspectivas psicológicas sobre la conciencia. Su desarrollo en relación con la acción*. 1989.
20. BENAVIDES LUCAS, Manuel: *De la ameba al monstruo propicio. Raíces naturalistas del pensamiento de Ortega y Gasset*. 1988.
21. ROSA, Alberto; QUINTANA, José, y LAFUENTE, Enrique (ed.): *Psicología e Historia. Contribución a la investigación en Historia de la Psicología. I. Simposio de Historia de la Psicología*. 1989.
22. RAMOS SAINZ, María Luisa: *Estudio sobre el ritual funerario en las necrópolis fenicias y púnicas de la Península Ibérica*. 1989.
23. FERNÁNDEZ, J.; CUSO, F.; GONZÁLEZ R., y GARCÍA SOLE, J. (ed): *Láseres sintonizables de estado sólido y aplicaciones*. 1989.
24. RODRÍGUEZ CACHO, Lina: *Pecados sociales y literatura satírica en el siglo XVI. Los coloquios de Torquemada*. 1989.
25. PÉREZ MANZANO, Mercedes: *Culpabilidad y prevención*. 1990.
26. PARDO MERINO, Antonio; ALONSO TAPIA, Jesús: *Motivar en el aula*. 1990.
27. MADRAZO, Santos y PINTO, Virgilio: *Madrid en la época moderna: espacio, sociedad y cultura*. Coloquio celebrado los días 14 y 15 de diciembre de 1989. Editado por la UAM y Casa de Velázquez. 1991.
28. KARLSSON, Fred: *Gramática básica del finés*. 1991.
29. DUOANDIKOETXEA ZUAZO, Javier: *Análisis de Fourier*. 1991.
30. LANZA, Ramón: *La Población y el Crecimiento Económico de Cantabria en el Antiguo Régimen*. 1991.
31. PÉREZ ECHEVERRÍA, M<sup>a</sup> del Puy: *Psicología del Razonamiento Probabilístico*. 1990.
32. LOLO, Begoña: *La música en la Real Capilla de Madrid. José de Torres y Martínez Bravo (h. 1670-1738)*. 1990.
33. MONTOYA, M<sup>a</sup> Ángeles, y FRÍAS, Juan Carlos: *La Condición obrera hace un siglo*. 1991.
34. PEREZ-PRAT DURBAN, Luis: *Cooperación política y Comunidades Europeas en la aplicación de Sanciones económicas internacionales*. 1991.
35. ARROYO ILERA, Fernando, y FERNÁNDEZ GARCÍA, Felipe: *Aproximación al conocimiento del confort térmico urbano de Madrid*. 1991.
36. CRESPO, Emilio, GARCÍA RAMÓN, José Luis, y otros: *Homérica*. 1992.
37. MIGUEL APARICIO, Elena de: *El aspecto verbal en la sintaxis del español: perfectividad e impersonalidad*. 1992.
38. REYERO, Carlos: *París y la crisis de la pintura española, 1799-1889 (del Museo del Louvre a la torre Eiffel)*. 1993.
39. FERREIROS DOMÍNGUEZ, José: *El nacimiento de la teoría de conjuntos, 1854-1908*. 1993.
40. FLAQUER MONTEQUI, Rafael: *La opinión pública alicantina durante la Guerra Civil (1936-1939)*. 1994.
41. GARCÍA-BERMEJO OCHOA, Juan Carlos: *Introducción a las comparaciones de confianza*. 1994.
42. RODRÍGUEZ PEQUEÑO, Fco. Javier: *Ficción y géneros literarios*. 1995.
43. NÁÑEZ FERNÁNDEZ, Emilio: *Diccionario de construcciones sintácticas del español. Preposiciones*. 1995.



44. CAUDET, Francisco: *Zola, Galdós, Clarín. El Naturalismo en Francia y España*. 1995.
45. BERNIS, Cristina; ARIAS, Silvia; CASTRO, Sonia; DÍAZ, Beatriz; FERNÁNDEZ, Victoria; MONTERO, Pilar; ROBLES, Francisco; VAREA, Carlos: *Cambios globales en los estilos de vida y sus consecuencias sobre la salud reproductora*. 1996.
46. ZAMORA BONILLA, Jesús P.: *Mentiras a medias. Unas investigaciones sobre el programa de la verosimilitud*. 1996.
47. MARTÍN, Pablo, y SALAS, Carlos (Ed.s): *Cuestiones de integración y desarrollo*. 1996.
48. BECERRA, Eduardo: *Pensar el lenguaje; escribir la "escritura"*.
49. FERNÁNDEZ ALBADALEJO, P.; MARTÍNEZ MILLÁN, J., y PINTO CRESPO, V. (Coords.): *Política, religión e inquisición en la España moderna. Homenaje a Juan Pérez Villanueva*.
50. RODRÍGUEZ ESTEBAN, J. A.: *Geografía y colonialismo. La Sociedad Geográfica de Madrid (1876-1936)*. 1996.
51. AA.VV.: *Los S.I.G. y el análisis espacial en arqueología*. 1997.
52. VALENZUELA RUBIO, M. (Coordinador): *Los turismos de interior. El retorno a la tradición viajera*. 1997.
53. CUESTA ABAD, J. M.: *Las formas de Sentido. Estudios de Poética y Hermenéutica*. 1997.
54. CANTO DE GREGORIO, A. M.: *Epigrafía Romana de la Beturia Céltica (E.R.B.C.)*. 1997.
55. GÓMEZ CABIA, F.: *Estructura y actualidad del pensamiento de Mijail Bajtin*. 1997.
56. AA.VV.: *Ciencia, técnica y cultura. Homenaje a la figura y la obra de Carlos París*. 1998.
57. SERRADILLA CASTAÑO, A. M.: *El régimen de los verbos de entendimiento y lengua en español medieval*. 1998.
58. MARTÍN GARCÍA, J.: *La Morfología Léxico-Conceptual: las palabras derivadas con RE-*.
59. DE LA FUENTE GARCÍA, V., y ORTUÑO RUBIO, E.: *Biosistemática de la sección FESTUCA del género FESTUCA L. (Poaceae) en la Península Ibérica*. 1998.
60. MORALEJA JUÁREZ, A.: *Bastasar Gracián: forma política y contenido ético*. 1999.
61. COLUBI LÓPEZ, M.: *Boskovic y la visión mecánica de la naturaleza (1740-1785)*. 1999.
62. C. PIÑERO GIL, E., y SOMACARRERA ÍÑIGO, P. (Eds.): *Visions of Canada approaching the millennium*. 1999.
63. GRANADOS MARTÍNEZ, I. y TORO VELASCO, M. (Eds): *Conservación de los lagos y Humedales de Alta Montaña de la Península Ibérica*. 2000.
64. SÁNCHEZ MORENO, E.: *Vetones: historia y arqueología de un pueblo prerromano*. 2000.
65. QUERON SANZ, J.M.: *Cruzadas y literatura: El Caballero del Cisne y la leyenda genealógica de Godofredo de Bouillon*. 2000.
66. SALEH ALKHALIFA, W.: *Siglo y medio de teatro árabe (contenido tradicional y teatro)*. 2000.
67. MARTÍNEZ DE PISÓN, E.: *Estudios sobre el paisaje*. 2000.
68. GÓMEZ, J.: *Individuo y sociedad en las comedias (1580-1604) de Lope de Vega*. 2000.
69. ALDA MEJÍAS, S.: *La participación indígena en la construcción de la república de Guatemala, S. XIX*.
70. NÁÑEZ FERNÁNDEZ, Emilio: *Diccionario de construcciones sintácticas del español. Preposiciones*



## Colección de bolsillo

1. REMIRO BROTONS, Antonio (ed.): *La amenaza de guerra nuclear*. 1985.
2. DEPARTAMENTO DE FILOLOGÍA LATINA: *Textos latinos anotados*. 1984.
3. FERNÁNDEZ GARCÍA, Felipe: *El clima de la meseta meridional. Tipos de tiempo*. 1985.
4. HERRÁEZ, Isabel; LÓPEZ, Jerónimo; RUBIO, Luisa, y FERNÁNDEZ, María Eladia (ed.): *Residuos urbanos y medio ambiente*. 1989.
5. VAUGHAN, Charles Richard: *Viaje por España en 1808*. Introducción, traducción y notas de Manuel Rodríguez Alonso. 1987.
6. DUCE, María Rosario (ed.): Menores. *La experiencia española y sus alternativas*. 1987.
7. MAS HERNÁNDEZ, Rafael; GÓMEZ MENDOZA, Josefina; LUNA RODRIGO, Gloria; MOLLA RUIZ-GÓMEZ, Manuel, y SÁEZ POMBO, Ester: *Ghetos universitarios. El campus de la Universidad Autónoma de Madrid*. 1987.
8. FEO PARRONDO, Francisco: *Propiedad, usos del suelo y diversificación económica en el suroeste madrileño*. 1987.
9. ARISTÓFANES: *La asamblea de las mujeres. Lisístrata. Las tesmoforiantes*. Edición de Luis M. Macía Aparicio y Jesús de la Villa Polo. 1987.
10. FIDALGO HIJANO, Concepción: *La transformación humana del paisaje en la Serranía de Atienza*. 1987.
11. PAJARÓN SOTOMAYOR, Rocío: *La educación física de la mujer en España. Perspectiva de la segunda mitad del siglo XIX*. 1987.
12. RODRÍGUEZ BLANCO, María Eugenia; CRESPO GÜEMES, Emilio; LEDESMA PASCAL, Amanda; MACÍA APARICIO, Luis M.; MAQUIERIA RODRÍGUEZ, Helena; STRIANO CORROCHANO, Araceli, y VILLA POLO, Jesús de la: *Alcíbiades. Antología de textos con notas y comentarios*. 1988.
13. JAQUE RECHEA, Francisco; RUEDA SERÓN, Antonio, y SÁNCHEZ LÓPEZ, Carlos: *Un análisis de las relaciones Universidad-Empresa: realidades y posibilidades*. 1987.
14. Balsa, Jesús; SANTIAGO, José María y NARANJO, José María (ed.): *Estudios de Etología. Primeras Jornadas de Etología de la Universidad Autónoma de Madrid*. 1988.
15. URRUTIA NÚÑEZ, Angel: *Arquitectura doméstica moderna en Madrid*. 1988.
16. BROENS, Nicolás: *Monarquía y capital mercantil: Felipe IV y las redes comerciales portuguesas (1627-1635)*. 1989.
17. MARRAUD GONZÁLEZ, Huberto: *Teoría de Modelos Elemental*. 1990.
18. ALONSO TAPIA, Jesús: *Motivar en la adolescencia: Teoría, evaluación e intervención*. 1992.
19. MARTÍNEZ MILLÁN, José (ed.): *Instituciones y elites de poder en la Monarquía Hispánica durante el siglo XVI*. 1992.
20. ORDÁÑEZ GALLEGO, A.: *Lenguaje médico. Estudio sincrónico de una jerga*. 1992.
21. PARADELA ALONSO, Nieves: *El otro laberinto español. Viajeros árabes a España entre el siglo XVII y 1936*. 1993.
22. MARTÍN ROJO, Luisa; GÓMEZ ESTEBAN, Concepción; ARRANZ LOZANO, Fátima y GABILLANDO PUJOL, Ángel (eds.): *Hablar y dejar hablar (Sobre racismo y xenofobia)*. 1994.

23. BAYÓN CERDÁN, Julio: *Conocimiento y Poder*. 1995.
24. GÓMEZ MENDOZA, Josefina; LÓPEZ ONTIVEROS, Antonio; MARTÍNEZ DE PISÓN, Eduardo; ORTEGA CANTERO, Nicolás; QUIRÓS LINARES, Francisco: *Geógrafos y naturalistas en la España contemporánea: Estudios de historia de la ciencia natural y geográfica*. 1995.
25. ROMERALES, Enrique: *El problema del mal*. 1995.
26. YRAOLA, Aitor (Comp.): *Historia contemporánea de España y cine*. 1997.
27. DE LA TORRE, Isabel (Coord.): *El sentido de la vida*. 1997.
28. VV.AA.: *Lejos de los cipreses y otros cuentos* (VII Concurso de Cuentos de la UAM). 1999.
29. BENITO DE LUCAS, J.: *Vida y poesía en José Hierro*. 1999.
30. V.V.A.A.: *Última compasión y otros cuentos*. (VIII Concurso de Cuentos de la UAM). 2000.
31. ÁNGELA D.BUSCALIONI.: *Mur*. 2000.
32. ALFONSO J. IGLESIAS VELASCO.: *El proceso de paz en Palestina*. 2000.
33. AGUADO OREA, J.Javier.: *Adquisición de los complementos pronominales personales en español*. 2000
34. RÓDENAS VILAR, Rafael.: *Maestros de escuela en el Madrid de los Austrias*. 2000.
35. VV.AA.: *Con el azul de tus sueños y la oscuridad de la noche* (IX Concurso de Cuentos de la UAM). 2001.

## Documentos de Trabajo

1. GOSÁLVEZ, J., y GARCÍA DE LA VEGA, C.: *Seminarios de Citogenética*. 1995.
2. FERNÁNDEZ-PIQUERAS, J., y TALAVERA, A.: *Avances en Genética Molecular Humana*. 1995.
3. GRACIANI PÉREZ-R., A.; RODRÍGUEZ ARTALEJO, F.; BANEGAS BANEGAS, J. R.; HERNÁNDEZ VECINO, R., y DEL REY CALERO, J.: *Consumo de alimentos en España en el período 1940-1988. Una estimación a partir de balance alimentario*. 1996.
4. MATEOS SANZ, M.<sup>a</sup> del M.: *Mente y computación*. 1995.
5. FROUFE, M.: *El inconsciente cognitivo. Datos, teorías y aplicaciones*. 1996.
6. TAKAGI, K.: *Manual de lengua japonesa*. 1996.
7. ALONSO, E.: *Curso de Teoría de la Computación*. 1996.
8. GARCÍA DE LA CRUZ, J. M., y MARTÍN URBANO, P.: *La eficacia espacial del transporte terrestre español. Datos, teorías y aplicaciones*. 1996.
9. LIRAS, A.: *Cuestiones prácticas de enzimología*. 1996.
10. GONZÁLEZ CASADO, J. M.: *Manual de Geología*. 1996.
11. ROLLINSON, P.: *An Introduction to Academic Writing. Writing Essays in English*. 1996.
12. MARTÍN URIZ, A., y WHITTAKER, R.: *Meanings in Texts. Reading Strategies for University Students*. 1996.
13. LARA, F.; GARCÍA-VILLARACO, A.; ILUSTRAC. GALICIA, D.: *Manual de prácticas de botánica. Laboratorio de Biología Ciencias Ambientales*. 1997.
14. DE JUAN FERNÁNDEZ, A.: *Los valores atípicos en econometría. 1 el modelo lineal general*. 1997.
15. FACULTAD DE DERECHO: *Programa Practicum Iuris*. 1999.
16. JIMÉNEZ ZAMUDIO, R.: *Inscripciones sumerias de las estatuas de Gudea de Lagash. Texto transliterado y cuneiforme con notas, léxico y signario*. 1997.
17. FACULTAD DE DERECHO: *Derecho Civil I. Casos prácticos*. 1997.
18. ROMERALES, E.: *Concepciones de lo divino. Introducción al Teología Filosófica*. 1997.
19. MAQUIEIRA D'ANGELO, V.: *Revisiones y críticas feministas desde la Antropología Social. Las contradicciones de Edward Westermarck: un reformador de la sexualidad*. 1997.
20. VALIENTE FERNÁNDEZ, C.: *Políticas públicas de género en perspectiva comparada: La mujer trabajadora en Italia y España (1990-1996)*. 1997.
21. FOLGUERA, P.: *Historia de la unidad europea*. 1997.
22. GONZÁLEZ VELASCO, J.: *Electrocatalisis. Su relevancia en la resolución de problemas energéticos y medioambientales*. 1997.
23. PÉREZ CANTÓ, M.<sup>a</sup> P., y MÓ ROMERO, E.: *De Reinos a Repúblicas. Una aproximación a la historia de la América hispana*. 1997.



24. DE JUAN FERNÁNDEZ, A.: *Los valores atípicos en econometría. 2. Modelos univariantes de series temporales*. 1997.
25. GARCÍA-BARROS, E. (Coord.): *Prácticas de Zoología General*. 1997.
26. FACULTAD DE DERECHO: *Derecho Civil.II. Casos prácticos*. 1997.
27. OCEJA FERNÁNDEZ, Luis V., y BERENGUER SANTIAGO, J.: *Cuaderno de prácticas de psicología social*. 1998.
28. MARRAUD, H.: *Introducción a la Teoría de los Sistemas Deductivos*. 1998.
29. FERNÁNDEZ RICO, J., y GARCÍA DE LA VEGA, J. M. (Eds.): *Temas actuales de Química Cuántica*. 1998.
30. FACULTAD DE DERECHO: *Derecho civil III. Casos prácticos*. 1998.
31. MORENO CABRERA, J. C.: *Materiales para un curso de sintaxis general*. 1998.
32. PARADELA ALONSO, N.: *Manual de sintaxis Árabe*. 1998.
33. SEGURA CABRAL, J. M.: *Manual de ecografía digestiva*. 1998.
34. FACULTAD DE DERECHO: *Derecho Civil IV. Casos prácticos*. 1998.
35. HUERTAS MARTÍNEZ, J. A.; RODRÍGUEZ MONEO, M.<sup>a</sup>, y SOTILLO MÉNDEZ, M.<sup>a</sup>: *Prácticas de Motivación y Emoción*. 1999.
36. GONZÁLEZ-CONDE LLOPIS., C: *Fuentes de información estadística*. 1999.
37. CALVO, J. A.: *Fundamentos de Navegación aérea*. 2000.
38. GONZÁLEZ-CONDE LLOPIS., C: *Estadística aplicada con Excel 97*. 2000.
39. MARTÍN ÁLVAREZ, PEDRO J.: *Quimiometría alimentaria*. 2000
40. GONZÁLEZ-CONDE LLOPIS., C: *Estadística*. 2000.
41. RAMOS RUIZ, Ricardo: *Técnicas de investigación en biología molecular*.
42. ROLLINSON, Paul: *Model academic essays: a sourcebook*.
43. ROLLINSON, Paul: *An academic writing workbook*.

## Cuadernos de apoyo

1. MARTA E. CASÁUS y CARLOS GIMÉNEZ.: *Guatemala hoy: reflexiones y perspectivas interdisciplinarias*. 2000.
2. FEDERICO LANZACO SALAFRANCA. *El mundo de la empresa japonesa ante el siglo XXI: necesidad de un nuevo modelo*. 2000.
3. ARTURO PÉREZ MARTÍNEZ.: *Las relaciones diplomáticas entre España y Japón*. 2000.
4. JULIO GONZALO: *Plank's constant*. 2000.
5. ALIEV F.G.; GOMEZ-SAL, J. C.; SUDEROW, H., y VILLAR, R. (Eds.): *Some modern aspects of the physics of strongly correlated electron systems*.

## Cuadernos del I.C.E

1. BRINCONES CALVO, Isabel (comp.): *Lecciones para la formación inicial del Profesorado*. 1990.
2. BOSQUE, J., y MORENO, A.: *DEMOS. Un programa para la enseñanza y el estudio con ordenador del crecimiento de la población*. 1992.
3. ARROYO ILERA, Fernando (ed.): *Lecturas sobre medio ambiente. Algunas aplicaciones educativas*. 1992.
4. GRUPO LOGO: *Hoja de cálculo en la enseñanza de las matemáticas en secundaria*. 1992.
5. ALONSO TAPIA, Jesús: *¿Qué es lo mejor para motivar a mis alumnos? Análisis de lo que los profesores saben, creen y hacen al respecto*. 1992.
6. GARCÍA SOLE, J. y JAQUE RECHEA, F. (Comps.): *Temas actuales de la física*. 1992.
7. MALDONADO, A., SEBASTIÁN, E. y P. SOTO: *Retraso en lectura: evaluación y tratamiento educativo*. 1992.
8. GARCÍA RUANO, J. L.: (Comp.): *Curso de actualización en química: aspectos relevantes de la química actual*. 1993.
9. TAIBO, Carlos: *Los cambios en el este: una guía introductoria*. 1994.
10. CARRIEDO LÓPEZ, N., y ALONSO TAPIA, J.: *¿Cómo enseñar a comprender un texto?* 1994.
11. ÁLVAREZ, J. B., y POLO, A. (comps.): *Contribución a la educación ambiental: el tratamiento de los residuos urbanos*. 1994.
12. RODRÍGUEZ MONEO, M. (comp.): *El papel de la psicología del aprendizaje en la formación inicial del profesorado*. 1995.
13. BRINCONES, Isabel: *La construcción del conocimiento. Aplicaciones para la enseñanza de la física*. 1995.
14. MELCON BELTRÁN, J. (prólogo H. Capel): *Renovación de la enseñanza en la geografía en los orígenes de la España contemporánea*. 1995.
15. RUBIO SÁEZ, Nicolás: *Los bosques españoles. Introducción al estudio de la vegetación*. 1996.
16. LEÓN GASCÓN, J. A.; MARTÍN GINARD, Á., y PÉREZ SAN JOSÉ, O. (Comp.): *La comprensión de la prensa en contextos educativos*. 1996.
17. PERALTA, F. J.: *Una incursión en los números irracionales y algunas ideas para aobtener aproximaciones de los mismos*. 1996.
18. ASENSIO, M.; POL, E., y SÁNCHEZ, E.: *El aprendizaje del conocimiento artístico*. 1998.
19. TELLO RIPA, B.: *El malestar ambiental de la ciudad*. 1998.
20. GARCÍA AZCÁRATE, A.: *Pasatiempos y juegos en clase de matemáticas*. 1999.
21. SÁENZ CASTRO, C.: *Materiales para la enseñanza de la teoría de probabilidades*. 1999.
22. VARELA NIETO, M. P.; MANRIQUE DEL CAMPO, M. J.; PÉREZ DE LANDAZÁBAL, M. C. Y FAVIERES MARTÍNEZ, A.: *Un desarrollo curricular de la física centrado en la energía*. 1999.








ISBN 84-7477-787-9



9 788474 777871

**UAM**  
 **EDICIONES**