

# Materiales orgánicos fotocromáticos

En las últimas décadas de este siglo el uso de ordenadores se ha integrado en todas las partes de nuestra sociedad. La creciente cantidad de datos que deben ser almacenados y manipulados ha impulsado el diseño de ordenadores más rápidos y con mayores capacidades y prestaciones. Uno de los mayores retos en este campo es el desarrollo de compuestos y técnicas que nos permita introducir el máximo número de datos en la menor cantidad de material posible; el más importante objetivo en este campo sería lograr el almacenamiento de la información a nivel molecular e incluso a nivel atómico. El uso de sistemas ópticos y el procesado de los datos a través de la luz (compact-disk) es un campo de creciente interés.

Los materiales más tradicionalmente investigados con este fin han sido las tierras raras y los metales de transición. Una alternativa es el uso de moléculas orgánicas ya que ello podría redundar en un incremento en la capacidad de almacenamiento de la información, teóricamente hasta el nivel molecular<sup>1</sup>. Las ventajas de los compuestos orgánicos son entre otros la facilidad en su preparación y sobre todo la posibilidad de modular las propiedades de los compuestos introduciendo pequeños cambios en la estructura molecular. En los últimos años el diseño y síntesis de compuestos orgánicos con aplicaciones como materiales fotocromáticos orgánicos ha experimentado un enorme crecimiento. Moléculas orgánicas son hoy en día ampliamente aceptadas en la preparación de materiales con aplicación en la óptica no lineal<sup>2a</sup>, cristales líquidos<sup>2b</sup>, (super) conductores orgánicos<sup>2c</sup>, sensores ópticos<sup>2d</sup>... etc.

En los últimos años, el sistema perfluorociclopentánico (7-13, Esquemas 1-4) está siendo estudiado por numerosos grupos de investigación debido a su potencial aplicación en sistemas de memoria óptica entre otros<sup>9-11</sup>. En el presente artículo se pretende inicialmente describir los condicionantes que una molécula orgánica debe cumplir para tener aplicación en este tipo de materiales así como introducir el concepto de "interruptor molecular". Se pretende asimismo hacer una breve descripción de las propiedades y limitaciones de fotocromos orgánicos muy conocidos para finalmente mostrar en detalle las características, preparación y aplicaciones del sistema perfluorociclopentánico.

capacidad de una molécula orgánica en la preparación de un material utilizable en sistemas de memoria óptica debemos considerar la siguiente afirmación:

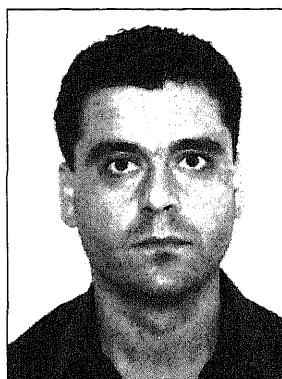
*"Cualquier molécula (a la que denominaremos "interruptor") que presente dos estados (A y B) estables, identificables y reversiblemente interconvertibles puede en principio ser usada como un elemento de memoria en un sistema informático utilizando una lógica binaria" (asimilando A/B a la lógica binaria 1/0), (Figura 1).*

La interconversión reversible entre A y B deberá basarse en diversas propiedades de las moléculas como la transferencia de electrones, isomerizaciones, fotociclaciones...etc,

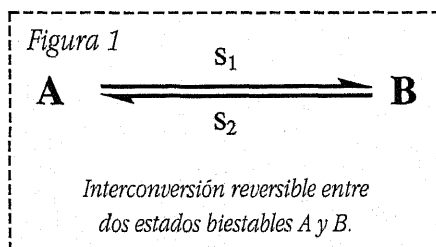
mientras que el estímulo externo ( $s_1$ ,  $s_2$ ) que induzca la interconversión puede ser el calor, los campos magnéticos o eléctricos y por supuesto la luz. Así pues, podemos definir fotocromismo como *el cambio reversible inducido por la luz entre dos estados (A y B) de una molécula con diferente espectro de absorción.*

Aparte de consideraciones económicas o medioambientales para que una molécula fotocromática tenga aplicaciones prácticas de *interruptor* en sistemas de memoria óptica debe reunir otros requisitos como:

- Existencia de interconversión fotocromática entre las dos formas biestables A y B.
- Ausencia de interconversión térmica de los isómeros en un largo rango de temperatura (por ejemplo entre -20 y +60 °C).



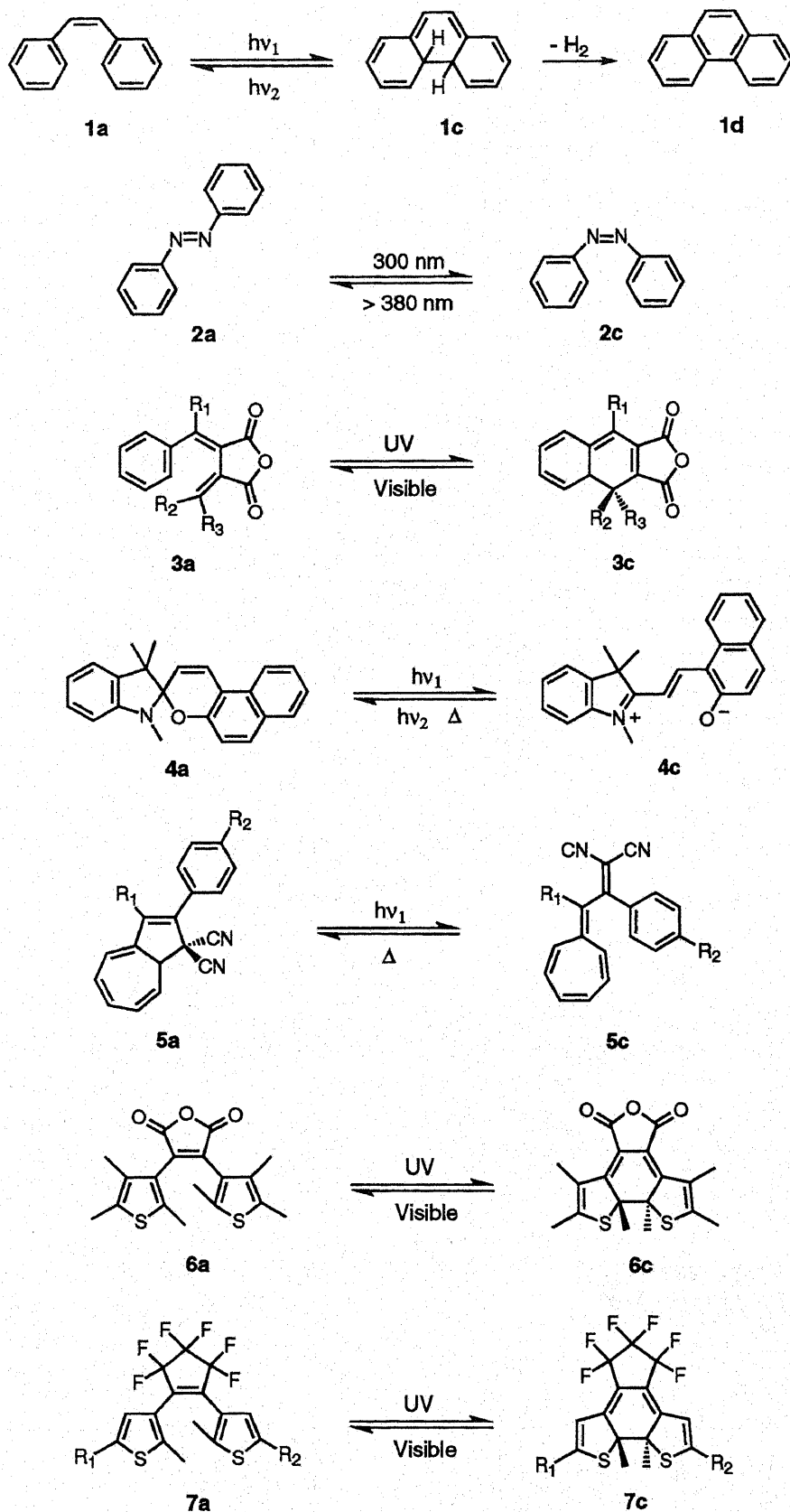
Dr. Alvaro Fernández-Acebes  
Universidad del País Vasco  
Facultad de Farmacia-  
Departamento de  
Química Orgánica  
Campus Universitario de Vitoria,  
Marqués de Urquijo s.n.  
01080 Vitoria-Gasteiz  
e-mail: qopfeaca@vc.ehu.es



## INTERRUPTORES MOLECULARES

La creciente demanda de altas densidades de almacenamiento informático, altas velocidades de grabado y lectura así como el rápido crecimiento en el conocimiento sobre la construcción de materiales orgánicos ordenados estructuralmente ha estimulado la búsqueda de moléculas orgánicas con aplicación en este campo<sup>3c</sup>. Para racionalizar la apli-

Esquema 1



Representación del equilibrio reversible de varios fotocromos orgánicos.

- Resistencia a la fotofatiga y consecuentemente que no se detecten productos de descomposición tras muchas interconversiones.
- Respuesta rápida y posibilidad de que ambas formas sean en todo momento fácilmente detectables e identificables.
- Existencia de un método de lectura *no-destructivo*. Este último punto resulta de especial interés ya que limita la aplicabilidad de muchas familias de compuestos. Para ilustrar de modo sencillo lo que se entiende por lectura *no-destructiva* imaginemos por un instante que se ha preparado un material (por ejemplo en forma de una lámina fina) usando un compuesto orgánico y se quiere estudiar su uso en sistemas de almacenamiento de información. La irradiación sobre él (típicamente con un láser) a una determinada intensidad y longitud de onda nos permitirá grabar un código binario compuesto por infinidad de puntos (1/O = A/B); los problemas sin embargo pueden plantearse a la hora de la lectura ya que para ello el uso nuevamente de la radiación luminosa puede además modificar el estado del sistema (convertir A en B o B en A); ¿Existe un modo de leer esa información sin destruirla?, si la respuesta a esta pregunta es afirmativa estaremos ante un modo de "lectura no destructiva".

En general, el desarrollo de materiales con aplicaciones en memoria óptica conlleva primeramente el diseño y síntesis de moléculas que cumplan los requisitos anteriormente mencionados (de ello nos ocuparemos a continuación) y seguidamente incorporarlas en estructuras supramoleculares con objeto de obtener sistemas moleculares ordenados.

## DE LOS ESTILBENOS A LOS PERFLUOROCICLOPENTENOS

Típicos ejemplos de procesos reversibles fotocromáticos son las isomerizaciones *cis-trans* y las fotociclaciones<sup>3</sup>. Las fotoisomerizaciones de estilbenos (**1a**) o azobencenos (**2**) (ver Esquema 1) son conocidas desde hace muchas décadas, por el contrario el sistema perfluoroci-

clopenténico (7-13, Esquemas 1-4) ha sido descrito en los últimos años y es en la actualidad el centro de numerosas investigaciones para los fines anteriormente descritos. Nos podríamos preguntar la razón del interés en preparar derivados del perfluorociclopenteno en vez de otros sistemas con menor complejidad estructural; para responder a esa cuestión a continuación se pretende describir brevemente sistemas orgánicos fotocromáticos característicos mostrando sus propiedades y limitaciones y la evolución del estudio en este campo hasta la aparición a principios de la década de los 90 los derivados del perfluorociclopenteno.

### (i) Estilbenos

La isomerización *cis-trans* de estilbenos (1a/1c) es conocida desde hace décadas<sup>4</sup> (Esquema 1) y es probablemente el caso más simple de isomerización fotocromática. El *cis*-estilbeno puede originar una ciclación fotoquímica conducente al dihidrofenantreno. La aplicabilidad de estos compuestos en sistemas de memoria óptica se ve sin embargo limitada por la baja estabilidad de la forma cerrada 1c que se oxida fácilmente a fenantreno (1d). La sustitución de los dos hidrógenos por dos grupos metilos soluciona este problema, sin embargo esta familia de productos adolece también de baja estabilidad térmica de la forma cerrada e isomería *cis-trans* en el doble enlace central.

### (ii) Azobencenos

La isomerización fotoquímica de los azobencenos es conocida desde 1937<sup>5</sup>; estos compuestos existen en dos formas isómeras E (*trans*, 2a) y Z (*cis*, 2c) que pueden ser fácilmente identificadas por su diferencia en el espectro de UV (Esquema 1). En principio los azobencenos podrían fun-

cionar como "interruptores moleculares"; aplicando diferentes longitudes de onda se pueden obtener distintas relaciones o distribuciones de isómeros Z y E donde el exceso de uno de los isómeros puede ser detectado por el cambio en el espectro de UV. Sin embargo, estos compuestos presentan dos problemas: reisolomerización térmica a la forma E (2a) del isómero Z (2c) y además que el método de detección basado en medidas de UV modifica el estado fotoestacionario (lectura destructiva).

### (iii) Fúlgidos

Las propiedades fotocromáticas de los fúlgidos fueron descubiertas por Stobbe<sup>6a,b</sup> en 1905 aunque hasta 1978 no se exploró la potencialidad de estos compuestos detalle<sup>6c</sup>. Los fúlgidos son derivados del anhídrido dimetilensuccínico y su biestabilidad se basa en la electrociclación fotoquímica conrotatoria similar a la del 1,3,5-hexatrieno. Tras irradiación con luz UV el fúlgido 3a incoloro se transforma en el dihidronaftaleno coloreado 3c (Esquema 1). La reacción reversa puede ser llevada a cabo con luz

visible. Las dificultades para aplicar estos productos a sistemas de memoria óptica se basan fundamentalmente en la reapertura térmica de la forma cerrada 3c en ausencia de luz UV; este problema puede ser sin embargo solventado en parte mediante la sustitución del grupo fenilo por furilos o tiofenos lo que ralentiza sensiblemente la reapertura térmica.

LOS SISTEMAS DIARILETÉNICOS TIENEN EN COMUN CON EL ESTILBENO QUE SU FOTOCROMISMO SE BASA EN LA ELECTROCICLACION FOTOQUIMICA CONROTATORIA SIMILAR A LA DEL 1,3,5-HEXATRIENO

### (iv) Espiropiranos

Su potencial fotocromático fue inicialmente descrito en 1956 por Hirshberg<sup>7</sup>; su comportamiento se basa en la reversibilidad entre la forma cerrada espiránica 4a y la abierta 4c mediante una

ruptura heterolítica del enlace oxígeno-carbono (ver Esquema 1); esta última (4c) revierte nuevamente en la forma espiránica 4a mediante irradiación con luz visible o térmicamente. Materiales basados en estos derivados han sido estudiados no solo por su aplicabilidad en sistemas de memoria óptica; lentes de gafas y lunas de vehículos con filtros oscurecibles por el sol están basados en estas familias de compuestos.

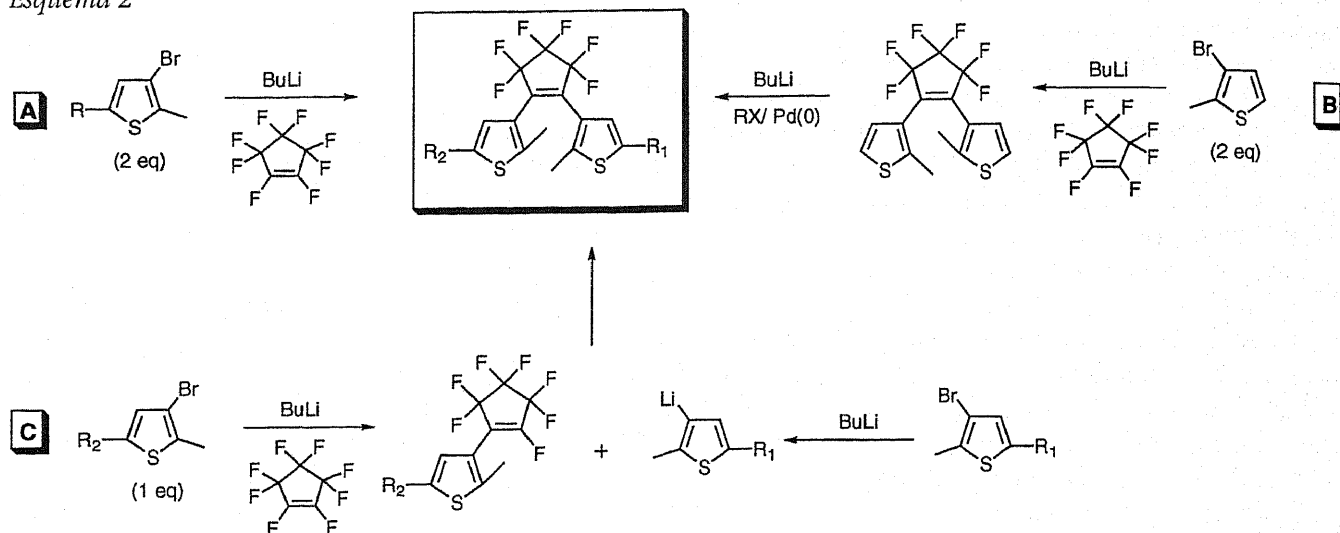
### (v) Azulenos

Más recientemente Daub<sup>8a</sup> ha descrito el fotocromismo de los azulenos basado en una cicloversión de 10 electrones del dihidroazuleno 5a al vinilheptafulveno 5c mediante irradiación con una longitud de onda de 366 nm (ver Esquema 1). Este reordenamiento viene acompañado de un cambio de color desde el amarillo para 5a (absorción UV a 350-360 nm) hasta el rojo para 5c (absorción UV a 460-490 nm). La reversión de 5c a 5a puede ser llevada a cabo térmicamente; la aplicabilidad de estos compuestos a sistemas de memoria óptica se encuentra limitada por la baja estabilidad térmica de 5c con vidas medias muy cortas (segundos) que han sido recientemente mejoradas (hasta días) mediante la introducción de sustituyentes en R<sub>2</sub> como ferrocenos o grupos nitro. Asimismo, la introducción de grupos dadores (dimetilamino) en R<sub>2</sub>, hace que la forma cerrada 5c presente un sistema aceptor-dador a través del sistema conjugado, por ello estos compuestos presentan gran interés desde el punto de vista de la presencia de propiedades de óptica no lineal (NLO) fotomodulables<sup>8b</sup>.

### PROPIEDADES DE LOS PERFLUOROCICLOPENTENOS

Los sistemas diarileténicos<sup>9-11</sup> 6a y 7a (Esquema 1) tienen en común con el estilbeno (1a) que su fotocromismo se basa en la electrociclación fotoquímica conrotatoria similar a la del 1,3,5-hexatrieno. Sin embargo en 6a y 7a el uso de un puente central cíclico y la presencia de sustitución en la posición 2 del tiofeno previenen la isomería *cis-*

Esquema 2



Vías más habituales de síntesis de los derivados perfluorociclopentánicos.

trans o la aparición de subproductos. Irradiación de la forma abierta del diazoleto **6a** (amarilla) con luz UV (405 nm) origina la forma cerrada **6c** (marrón) que puede asimismo revertir nuevamente en **6a** mediante el uso de luz visible ( $\lambda > 520$  nm) con elevado rendimiento cuántico. La forma cerrada **6c** es estable a 80 °C durante más de 12 horas, no muestra comportamiento termocrómico y no se observan fotofatigas tras 100 ciclos de apertura-ciclación.

Análogamente, el derivado abierto incoloro **7a** (que llamaremos por comodidad perfluorociclopenteno) origina la forma cerrada **7c** (fuertemente coloreada) tras ser irradiado con luz UV (315-365 nm) que a su vez revierte en **7a** tras irradiación con luz visible ( $\lambda > 590$  nm); la forma cerrada presenta una acusada estabilidad térmica en este caso (estable más de 80 horas a 120 °C), no se detecta fotofatiga tras más de 10<sup>4</sup> ciclos y el rendimiento cuántico es en este caso más elevado. El espectro de absorción UV es radicalmente distinto para **7a** y **7c**, así mientras la forma incolora **7a** presenta una fuerte absorción en la región UV, la forma ciclada (**7c**) presenta una ancha banda en el visible. Además, la enorme variedad que nos permite la sustitución en R va a condicionar (entre otras propiedades) su espectro UV; **7c** es fuertemente rojo (absorción a 500 nm) cuando R = H, azul intenso (absorción a 600 nm) cuando

R = Ph, verde (absorción a 700 nm) cuando R = C=C(CN)<sub>2</sub> ...etc.

### i) Síntesis de los perfluorociclopentenos

La síntesis de estos derivados es normalmente sencilla y no requiere demasiadas etapas sintéticas (ver Esquema 2). Existen distintos tipos de vías para su preparación dependiendo del tipo de derivado que queramos preparar<sup>9-11</sup>, todas ellas tienen en común el acoplamiento con el producto comercial *octafluorociclopenteno* en alguna etapa de la ruta sintética. A pesar de que existen una gran variedad de técnicas para la preparación de estos derivados todas ellas se pueden agrupar en tres tipos de secuencias sintéticas que llamaremos vías A, B y C.

La **vía A** es la más adecuada cuando se desean preparar derivados simétricos y consiste en la litación de dos equivalentes del bromotiofeno (correspondientemente funcionalizado en la posición 5, R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = R) seguida del acoplamiento con un equivalente de octa-

fluorociclopenteno; ambos procesos transcurren normalmente con buenos rendimientos.

Otra alternativa (**vía B**) consiste en tratar en las mismas condiciones a las descritas para la vía A bromotiofenos sin sustitución R en 5 lo que origina perfluorociclopentenos con un H en esa posición; el posterior tratamiento con

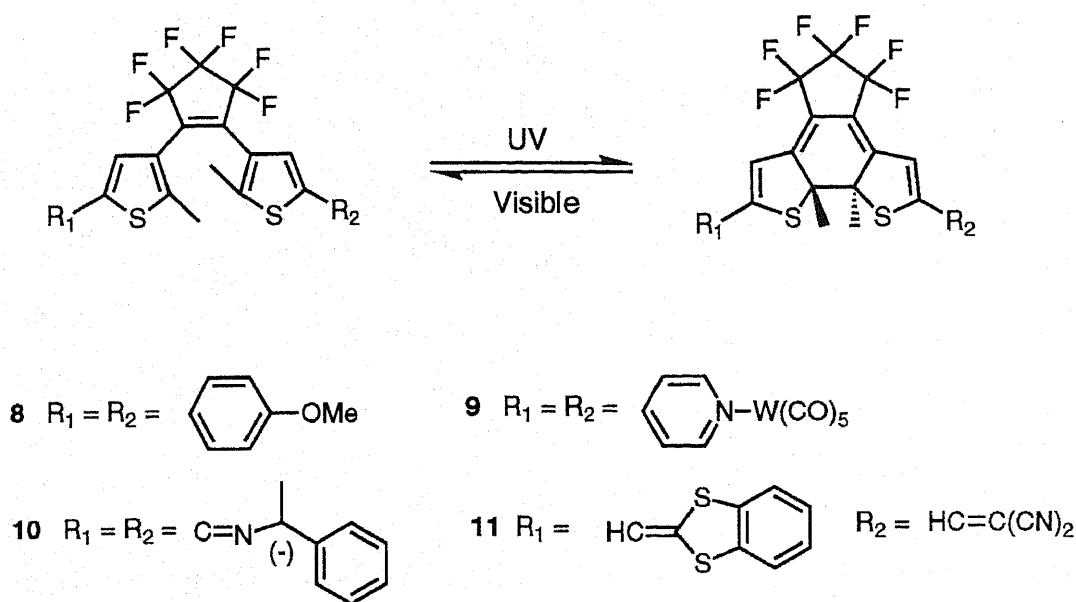
BuLi y RX (donde X es Br o I y R puede ser alquilo, arilo...) en condiciones catalíticas [Pd(0)] origina los correspondientes derivados sustituidos (R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = R). Esta vía resulta especialmente útil cuando el sustituyente R es sensible a las condiciones de reacción utilizadas en el acoplamiento; asimismo el uso de un solo equivalente de BuLi y RX conduce a la formación de derivados asimétricos (R<sub>1</sub> = R, R<sub>2</sub> = H).

Finalmente, la **vía C** es la más ampliamente utilizada para la preparación de derivados asimétricos. Inicialmente, se acopla una de las mitades tiofénicas (R = R<sub>2</sub>) al octafluorociclopenteno (en las mismas condiciones descritas para la vía A) y se aisla.

Seguidamente, la otra unidad tiofénica

LOS PRODUCTOS OBTENIDOS SON SUSCEPTIBLES DE ULTERIORES MODIFICACIONES COMO OXIDACIONES, METALACIONES E INCLUSO NUEVOS ACOPLAMIENTOS, LO QUE DA UNA IDEA DE LA ENORME VARIEDAD ESTRUCTURAL DE ESTOS SUBSTRATOS.

Esquema 3



Apertura y ciclación fotoquímica de derivados perfluorociclopentánicos.

( $R = R_1$ ) es tratada con BuLi y acoplada con el otro resto originando el derivado asimétrico de perfluorociclopenteno.

En las tres vías descritas, los productos obtenidos son susceptibles de ulteriores modificaciones como oxidaciones, metalaciones e incluso nuevos acoplamientos lo que da una idea de la enorme variedad estructural de estos substratos.

### ii) Utilidad de los perfluorociclopentenos

En la actualidad grupos de investigación tan prestigiosos como Irie en Japón o el nóbél Jean-Marie Lehn en Francia centran sus esfuerzos en la preparación y estudio de las propiedades de este tipo de derivados. Como ya se ha dicho anteriormente una de las aplicaciones más buscadas es la utilidad en sistemas de memoria óptica; estos derivados cumplen con todos los requerimientos anteriormente mencionados, además su gran variedad estructural permite encontrar alternativas a la lectura destructiva.


Así por ejemplo el derivado **8**<sup>9a,b</sup> (ver Esquema 3) presenta la particularidad de poseer una considerable diferencia en el índice de refracción entre su forma abierta y cerrada, ello implica que una cuantificación de esta magnitud (índice de refracción) en un material preparado con **8** nos permitirá la lectura (forma abierta o cerrada) sin modificar el equilibrio (lectura no-destructiva).

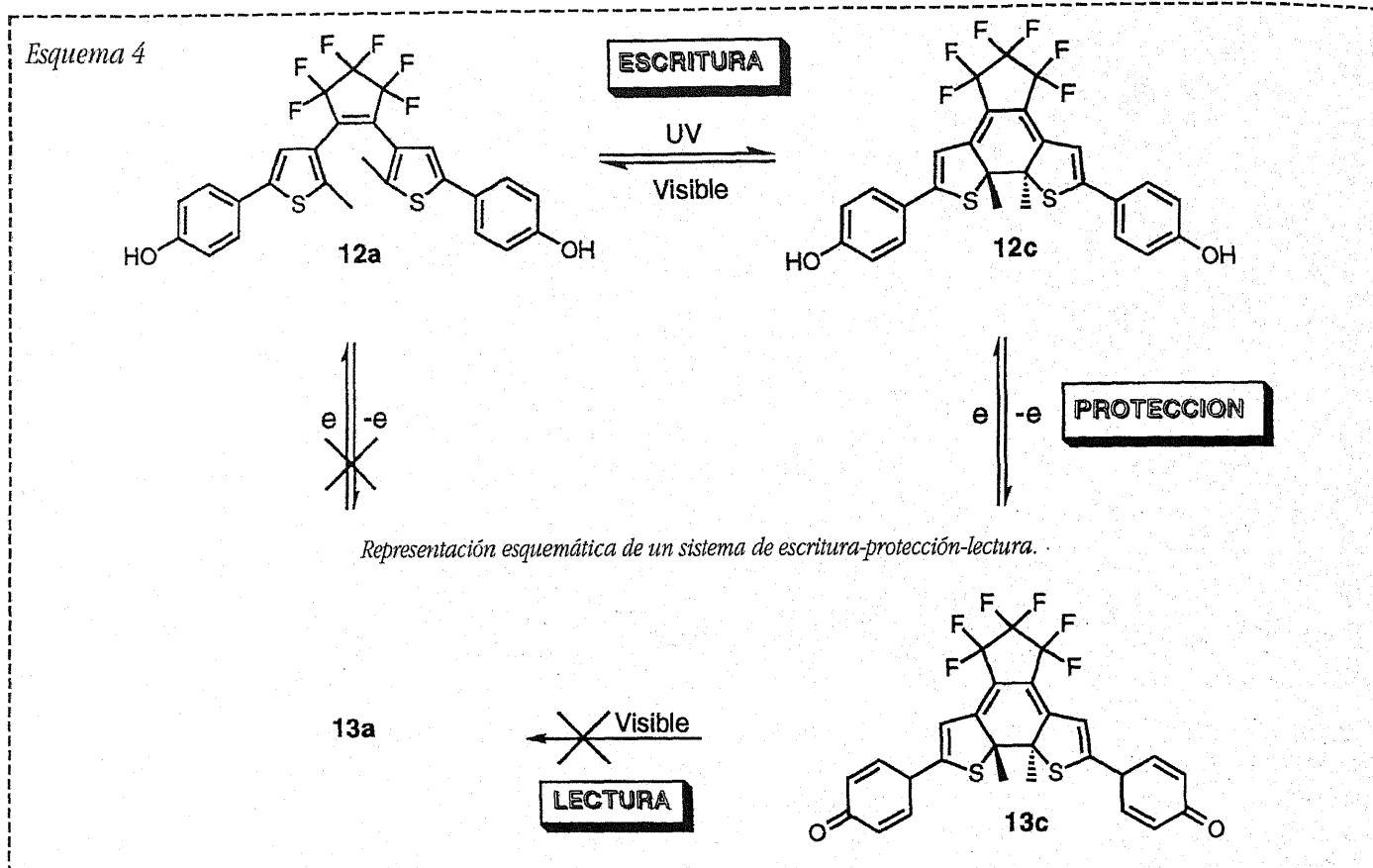
Análogamente, el derivado organometálico **9**<sup>1a</sup> (ver Esquema 3) tiene como particularidad ser fuertemente fluorescente en la forma cerrada y muy débilmente en la abierta; en este caso la cuantificación de la fluorescencia (cuando se excita a longitudes de onda que no afectan el equilibrio) permitirá nuevamente una lectura no destructiva. Otro ejemplo es el derivado ópticamente activo **10**, que presenta distinto poder rotatorio entre su forma abierta y cerrada lo que supone una nueva alternativa a la lectura.

Finalmente, el derivado bisfenólico **12** muestra distinta actividad redox entre sus forma abierta y cerrada, así en las mismas condiciones de oxidación la forma cerrada **12c** se oxida a la correspondiente bisquinona **13c** mientras que la abierta **12a** permanece estable (ver Esquema 4); la particularidad en este caso es que **13c** es excepcionalmente estable a la luz visible, UV y temperatura y nunca revierte a la forma bisquinónica abierta **13a**. Estamos por tanto a priori ante un sistema de escritura-protección-lectura no destructiva; podemos utilizar un material derivado de **12** para hacer el grabado, proteger la información químicamente a través de la oxidación a quinona (**12c** a **13c**), y finalmente leer con luz visible (a las que **12a** y **13c** son estables) sin modificar el equilibrio (ver referencia 9b para más detalles sobre este sistema).

Muy recientemente, se han encontrado asimismo otras interesantes propie-

dades de estos compuestos; así el hecho de que **8** presente un índice de refracción fotomodulable ha permitido su uso en la preparación de materiales en la óptica guiada<sup>1c</sup>. Asimismo, dado que el compuesto **11** presenta un grupo fuertemente dador ( $R_1$ ) y otro fuertemente aceptor ( $R_2$ ) conectados a través de un sistema conjugado tenemos a priori un sistema con actividad de óptica no lineal (NLO); se ha encontrado que esta actividad NLO es más alta en la forma cerrada (totalmente conjugada) que en la abierta con lo cual nos encontramos ante un sistema con actividad NLO fotomodulable<sup>9a,b</sup>.

A modo de resumen podríamos afirmar que de los sistemas fotocromicos descritos anteriormente, los perfluorociclopentenos son los que mejor cumplen los requerimientos previamente enumerados para tener aplicación en sistemas de memoria óptica de ahí que en la actualidad estén siendo intensamente estudiados con estos fines. Las aplicaciones de este tipo de sistemas no deberían sin embargo limitarse únicamente a la memoria óptica; cualquier propiedad que presenten estos compuestos podrá ser fotomodulada a voluntad y con ello lograr materiales en que parámetros como: poder rotatorio, índice de refracción, polaridad, reactividad, luminiscencia, mesomorfismo (en cristales líquidos), actividad NLO, acidez ... varíen al ser irradiados con luz a determinada longitud de onda. 



## AGRADECIMIENTOS

El autor de este artículo manifiesta su agradecimiento a la Comunidad Europea (TMR, ERB4001GT960401) por la financiación de este proyecto así como al profesor Jean-Marie Lehn por el apoyo en su realización.

## REFERENCIAS

- P. Ball, L. Garwin, *Nature*, 1992, 355, 761.
- a) *Materials for Nonlinear Optics, Chemical Perspectives*; Marder, S.R.; Sohn, J.E.; Stucky, G.D. Eds.; American Chemical Society: Washington, 1991. b) C. Escher.; R. Wingen, *Adv. Mater.* 1992, 4, 189. c) *Organic Superconductors*; T. Ishiguro, K. Yamaji; Eds.; Springer Verlag: Berlin, 1990. d) D.N. Reinhoudt, E.R.J. Sudholter, *Adv. Mater.* 1990, 2, 23.
- a) *Photochromism, Molecules and Systems in Studies in Organic Chemistry 40*; Durr, H. Bouas Laurent H., Eds.; Elsevier: Amsterdam, 1990. b) *Organic Photochromes*; El'tsov, A.V. De., Plenum Press: New York, 1990. c) M. Irie, *Photoreactive Materials for Ultrahigh Density Optical Memory*, Elsevier, 1994. d) B.L.Feringa, W.F. Yager, B. Lange *Tetrahedron* 1993, 49, 8267.
- Véase por ejemplo: J. Saltiel, Y.P. Sun en referencia 3a, capítulo 3, página 64.
- G.S. Hartley, *Nature*, 1937, 140, 281.
- a) H. Stobbe, *Chem. Ber.* 1905, 38, 3673. b) H. Stobbe, *Chem. Ber.* 1904, 37, 2232. c) H.G. Heller, R.M. Megitt, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, 1974, 923
- a) Y. Hirshberg, *J. Am. Chem. Soc.* 1956, 78, 2304. b) Y. Hirshberg, *New Scientist*, 1960, 7, 1243.
- a) J. Daub, T. Knöchel, A. Mannschreck, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1984, 23, 960. b) D.J. Williams, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1984, 23, 690.
- a) S. L. Gilat, S. H. Kawai, J.-M. Lehn, *Chem. Eur. J.* 1995, 1, 275. b) S. H. Kawai, S. L. Gilat, R. Ponsinet, J.-M. Lehn, *Chem. Eur. J.* 1995, 1, 285. c) G. M. Tsivgoulis, J.-M. Lehn, *Chem. Eur. J.* 1996, 2, 1399.
- a) M. Hanazawa, R. Sumiya, Y. Horikawa and M. Irie, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1992, 206; b) M. Irie, O. Miyatake, K. Uchida, *J. Am. Chem. Soc.* 1992, 114, 8715; c) M. Irie, O. Miyatake, K. Uchida, T. Eri-guchi, *J. Am. Chem. Soc.* 1994, 116, 9894; d) M. Irie, K. Sayo, *J. Phys. Chem.* 1992, 96, 7671.
- a) A. Fernández-Acebes and J.-M. Lehn, *Adv. Mat.* 1998, 10, 1519; b) A. Fernández-Acebes and J.-M. Lehn, *Chem. Eur. J.* 1999, in press. c) J. Peretti, J. Biteau, J.-P. Boilot, F. Chaput, V.I. Safarov, J.-M. Lehn, A. Fernández-Acebes, *App. Phys. Lett.* 1999, 74, 12, 1657.