

Las ftalocianinas y sus singulares propiedades electrónicas

DE LOS MACROCICLOS TETRAPIRRÓLICOS DE ORIGEN NATURAL: LAS PORFIRINAS.....

Las porfirinas^{1,2} son una familia de macrociclos de origen natural que se encuentran omnipresentes en nuestro mundo, y se han dado en llamar "pigmentos de la vida".^{3,4} Esta significativa denominación refleja su importancia en numerosas funciones biológicas. De hecho, la vida, tal y como la entendemos, depende de una amplia gama de procesos biológicos producidos o catalizados por proteínas que contienen porfirinas.

Fue Küster en 1912, quien propuso por primera vez la estructura de estos compuestos, y en aquel tiempo nadie le creyó, ni siquiera Hans Fischer,⁵ el padre de la moderna química de porfirinas. Las porfirinas (1) son pigmentos de color rojo intenso o púrpura, que tienen en común un gran anillo aromático constituido por cuatro anillos de pirrol, unidos por cuatro puentes metileno (carbonos *meso*). Este tipo de agrupación da lugar a una molécula macrocíclica plana, cuyas propiedades representan mucho más que la suma de sus partes. No en vano las propiedades fisicoquímicas de las porfirinas no pueden deducirse de las de los pirroles.

La planaridad de las porfirinas puede verse afectada por diferentes factores, que pueden llegar a distorsionar la molécula. Así, la cavidad central del heteroanuleno puede coordinar una enorme variedad de átomos como por ejemplo metales, dando lugar a los macrociclos metalados (2). Cuando estos metales son demasiado pequeños para ajustarse al hueco porfirínico, como ocurre en el caso del níquel, el macrociclo se distorsiona y retuerce para optimizar su enlace con el



Mª Salomé Rodríguez Morgade



Gema de la Torre



Tomás Torres

Departamento de Química Orgánica
Universidad Autónoma de Madrid
Cantoblanco
28049 Madrid

metal. La distorsión también puede producirse por protonación de los dos nitrógenos piridínicos, o también por sustitución en los carbonos meso con grupos voluminosos.

Existen numerosas variaciones estructurales naturales del macrociclo porfirínico, y cada una tiene su propio nombre. Por ejemplo, si los carbonos 7 y 8 son saturados, tenemos una clorina (3), macrociclo que se encuentra en la clorofila.

Además, si los carbonos 17 y 18 son también saturados, estamos hablando de una bacterioclorina (4). Otra variación estructural importante está constituida por las corrininas (5) cuyo ejemplo más conocido es la cobalamina del coenzima de la vitamina B₁₂. En este macrociclo sólo hay tres carbonos *meso*.

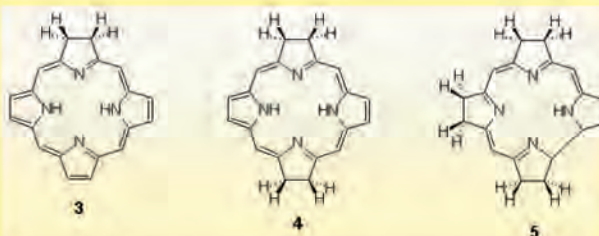


Figura 2. Estructuras de clorina (3), bacterioclorina (4) y corrina (5)

La estructura electrónica de las porfirinas proviene de un esqueleto de 20 átomos de carbono que rodean a un núcleo formado por cuatro átomos de nitrógeno. Se trata de una molécula aromática con 22 electrones π que cumple por tanto la regla de Hückel de los $[4n + 2]$ electrones π . Sin embargo, en el principal modo de deslocalización sólo se consideran 18 electrones π , de manera que la estructura de las porfirinas recuerda la de un heteroanuleno de 18 miembros (Véase Figura 3). Esto explica porqué las clorinas (20 electrones π) y las bacterioclorinas (18 electrones π) son también aromáticas. La aromaticidad de estos macrociclos se evidencia por RMN. Así la corriente diamagnética del anillo desapantalla los protones β del anillo de pirrol, y también los protones de los carbonos *meso* ($\delta = 8$ a 10 ppm), además de desplazar a campo alto, por encima del tetrametilsilano, a los protones N-H de la cavidad

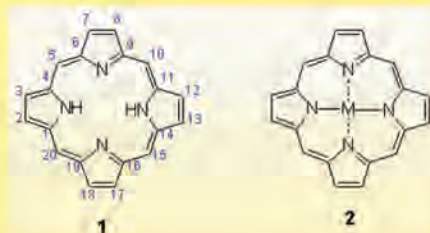


Figura 1. Estructura de una porfirina en forma de base libre (1) y de complejo metálico (2)

central ($\delta = -2$ a -4 ppm). Por otra parte existe una tautomería entre los protones N-H de la molécula de porfirina (Figura 3), según demuestra su espectro de ^{13}C RMN a -60°C , debido a que el equilibrio es lento en la escala de tiempo de la RMN a esta temperatura.

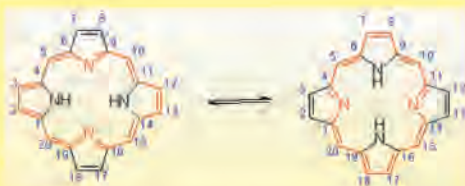


Figura 3. Principal modo de deslocalización de los dos tautómeros de porfirina

Sobre las porfirinas se pueden llevar a cabo reacciones de sustitución electrófila aromática tales como nitración, halogenación, sulfonación, formilación, acilación y deuteración, tal y como corresponde a su naturaleza. La principal diferencia con respecto a otras moléculas aromáticas como el benceno, es que la sustitución puede tener lugar en la posición *meso* o en la posición β de los anillos de pirrol. Comparando la reactividad de los carbonos *meso* con la de los pirroles, los primeros tienen tendencia a ser deficientes en electrones, y por lo tanto, son menos reactivos.⁶ Aún así, la reactividad en un sitio u otro puede controlarse mediante la elección del metal central.⁷

Sin lugar a dudas, una de las características más fascinantes de las porfirinas la constituyen sus propiedades ópticas, responsables de su enorme importancia biológica. Al igual que los demás compuestos aromáticos, estos sistemas absorben radiación en dos regiones del espectro. La característica diferencial de estos pigmentos es que las dos bandas de absorción aparecen en las regiones del ultravioleta cercano y visible, respectivamente, siendo las responsables de sus colores intensos. Por lo tanto, las porfirinas presentan una absorción intensa entre 390-425 nm (dependiendo de si la porfirina está sustituida en la posición *meso* o β) llamada banda B o Soret, en honor a su descubridor, además de dos o cuatro bandas mucho más débiles situadas entre 480-700 nm, llamadas bandas Q. El número y posición exacta de estas bandas viene determinado por la sustitución periférica y la metalación.

Por qué las porfirinas son importantes

La similitud entre clorofila, hemoglobina o el macrociclo de la vitamina B₁₂, denota gran economía en la manera en la que estos pigmentos fueron diseñados y es una evidencia del origen común de los seres vivos.⁸ Una de las peculiaridades más interesantes de las porfirinas es que pequeñas variaciones en la estructura básica del macrociclo tetrapirrólico se traducen en una variedad de funciones bioquímicas. La función principal de los macrociclos porfirinoides en la naturaleza es la de coordinar metales, los cuales son los centros de multitud de acontecimientos biológicos de importancia. Así, por

ejemplo, en la clorofila (6), el metal coordinado por la cavidad central del heteroanuleno es el magnesio. La función de la porfirina es la de una antena luminosa, es decir, captura fotones de la luz en las regiones del ultravioleta cercano (400 nm) y del rojo (650-700 nm). El sistema conjugado aromático de la clorofila es ideal para esta misión mientras que tanto los sustituyentes periféricos como el metal central tienen la función de modular esta absorción. Además el magnesio es un centro que coordina agua, que se utiliza como fuente de electrones en el proceso fotosintético. La energía de los fotones se atrapa en forma de electrones excitados, los cuales son conducidos a centros reactivos por cadenas de proteínas transportadoras de electrones, para generar moléculas de alto contenido energético, que son necesarias para transformar dióxido de carbono en carbohidratos. Asimismo, el flujo de electrones desde la clorofila hacia fuera conlleva la oxidación de las moléculas de agua con la consiguiente producción de oxígeno. Es este oxígeno proveniente de la fotosíntesis, el que se transporta, almacena y reduce por proteínas que contienen la agrupación hemo en muchos organismos, entre ellos los mamíferos.⁹

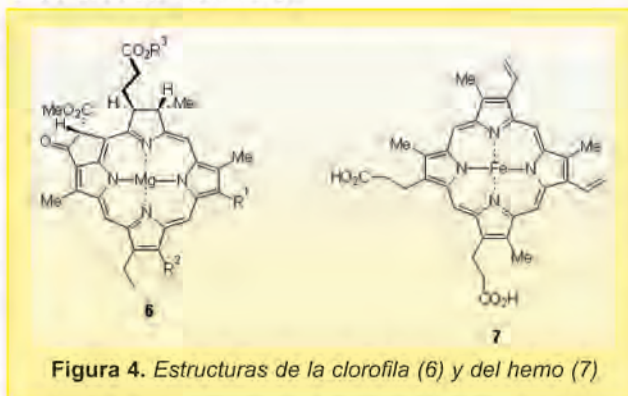


Figura 4. Estructuras de la clorofila (6) y del hemo (7)

Todo esto se lleva a cabo también con la intervención de las porfirinas. El metabolismo celular consiste en una cadena de reacciones de oxidación en la que se forman moléculas de alta energía como la adenosina trifosfato (ATP) y la dicitinamida adenina dinucleótido fosfato (NADP), necesarias para el funcionamiento de las células. Una parte de los residuos de este proceso son electrones, los cuales son eliminados por moléculas de oxígeno mediante la formación de agua. Otro residuo mayoritario del metabolismo de carbohidratos es el dióxido de carbono. Por lo tanto para cualquier organismo superior es esencial poseer el sistema necesario para conseguir oxígeno, transportarlo a todos los rincones y acumularlo, así como el de eliminar el dióxido de carbono. La protoporfirina IX del hemo (7), compleja un ión de hierro capaz de unirse reversiblemente al oxígeno, de manera que este gas puede ser transportado por la hemoglobina, o guardado en el tejido muscular por la mioglobina. Lo asombroso de este proceso es que el hierro no cambia irreversiblemente de estado de oxidación al unirse al oxígeno. La combinación del ligando porfirínico y el entorno de la proteína cambia el potencial redox del hierro y frena su posterior combinación con el agua. Dicho de otra manera, estos factores inhiben la habitual oxidación de Fe(II) a Fe(III) en

presencia de aire y agua. La hemoglobina también transporta el dióxido de carbono a donde puede ser fácilmente eliminado.

Si cambiamos el entorno proteínico también cambia la manera en que el hierro está enlazado y por lo tanto su química. Así, por ejemplo, en el citocromo C el átomo de hierro pasa de un estado de oxidación a otro al producir la transferencia electrónica en la respiración celular. Por otro lado el cobalto del coenzima de la vitamina B₁₂ (8) reduce especies orgánicas e interviene en procesos que implican la transferencia de átomos de hidrógeno.⁹

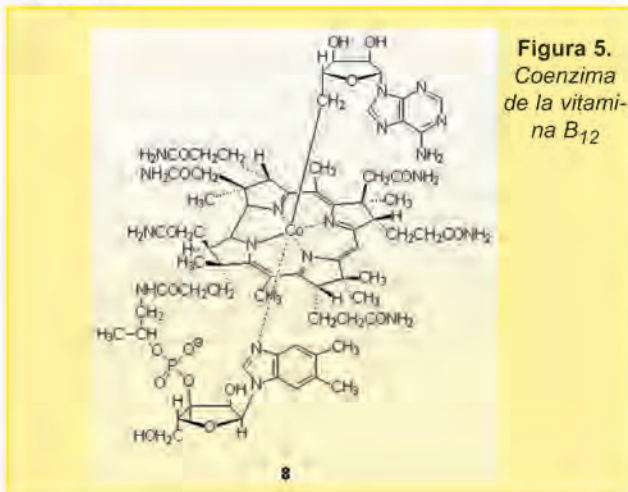


Figura 5.
Coenzima
de la vitamina
B₁₂

Por todo lo expuesto, no es sorprendente que estas moléculas tengan un interés fundamental para químicos y bioquímicos y que continúen siendo estudiadas intensamente. Los macrociclos porfirinoides se utilizan en la búsqueda de nuevas fuentes de energía, como nuevos remedios en la lucha contra el cáncer, o como componentes de ordenadores moleculares, mucho más pequeños y potentes que nuestras máquinas actuales.

Análogos porfirínicos sintéticos: Las porfirinas del futuro

Inspirado por la importancia de las porfirinas, en los últimos años ha florecido un nuevo área de investigación dedicado a la preparación y estudio de macrociclos polipirrólicos no porfirínicos. El principal objetivo es generar sistemas completamente sintéticos que tengan algún parecido estructural a las porfirinas naturales, pero que sean diferentes químicamente, para distintas aplicaciones, desde modelos bioinorgánicos y desarrollo farmacéutico hasta sensores y materiales moleculares. En este contexto han aparecido cuatro grandes direcciones de investigación que comprenden la síntesis de porfirinas "contraídas",¹⁰ isómeros de porfirina,¹¹ porfirinas expandidas¹² y azaporfirinas.^{13,14} Uno de los principales estímulos es el deseo de modificar, extender y refinar la rica química de coordinación de las porfirinas recurriendo a ligandos más pequeños, más grandes o "reorganizados". Así, recientemente han aparecido una gran variedad de nuevos ligandos polipirrólicos, de los cuales la safirina (9), el porficeno (10) o

la hexafirina (11) constituyen ejemplos. (Figura 6)

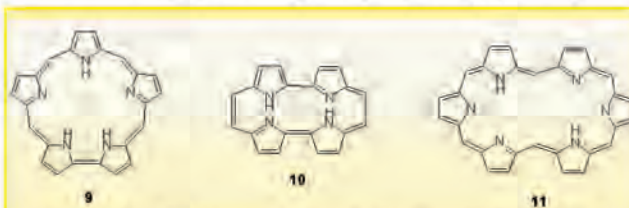


Figura 6. Estructuras de la safirina (9), porficeno (10) y hexafirina (11)

Hay muchos otros tipos de macrociclos porfirínicos modificados. Sin embargo hasta ahora ninguno de ellos merece mención tan especial como el caso de las tetraazaporfirinas, y más concretamente las ftalocianinas, puesto que constituyen los análogos porfirínicos más útiles descubiertos hasta la fecha.

...A SUS ANÁLOGOS SINTÉTICOS CON APLICACIONES TECNOLÓGICAS: LAS FTALOCIANINAS

Aunque a menudo los investigadores consideran la impredecibilidad de la química como una especie de maldición, la mayoría de los grandes avances provienen de accidentes fortuitos. Este es el caso de las ftalocianinas,^{15,16} una clase muy importante de materiales funcionales que fue descubierta más que inventada. En 1928, durante la preparación de ftalimida a partir de anhídrido ftálico y amoníaco en la planta de Grangemouth perteneciente a Scottish Dyes, el reactor de vidrio se agrietó, de manera que la mezcla de reacción se puso en contacto con el revestimiento de acero exterior. El resultado de esto fue la formación de una impureza azul contaminando la ftalimida blanca, que al principio causó gran consternación, aunque a continuación se aisló e investigó como colorante. Poco tiempo después Scottish Dyes pasó a formar parte de la multinacional ICI, y se inició una colaboración con Sir Reginald Linstead del Imperial College de Londres, que enseguida resultó en la elucidación estructural del misterioso material.¹⁷

La molécula de ftalocianina está relacionada estructuralmente con la de las porfirinas, tanto es así, que una denominación formal de estos pigmentos azules es la de *tetrabenzotetraazaporfirinas* (12). Se trata de macrociclos planos aromáticos constituidos por cuatro unidades de isoindol, unidos a través de las posiciones 1,3 mediante puentes aza. Por lo tanto, el esqueleto básico de las ftalocianinas está integrado por una nube de 42 electrones π deslocalizada sobre un conjunto de 40 átomos, de los cuales 32 son de carbono y 8 son de nitrógeno. Al igual que ocurre con las porfirinas, la deslocalización electrónica principal del ligando no se produce sobre los 40 átomos, a pesar de que este modo de deslocalización cumpla la regla de Hückel, sino que tiene lugar preferentemente sobre el anillo interior, de manera que estos compuestos pueden considerarse como heteroanulenos formados por 16 átomos y 18 electrones π (13), conservando así las subunidades isoindólicas su carácter bencenoide.

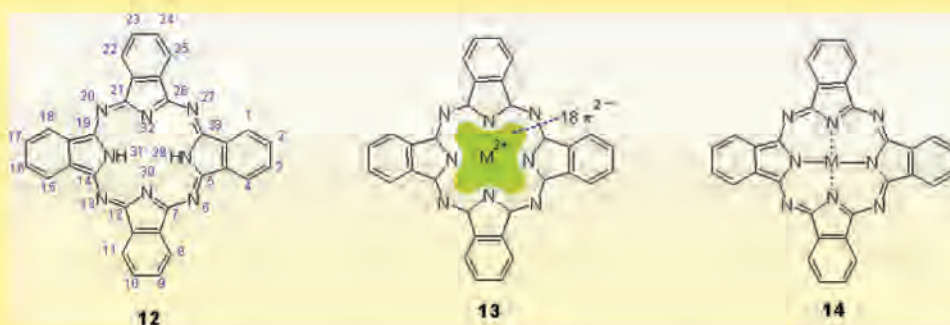


Figura 7. Estructura de una ftalocianina en forma de base libre (12), de complejo metálico (14) y principal modo de deslocalización (13)

Linstead bautizó a este nuevo macrociclo con el nombre de ftalocianina, nombre asociado por una parte a su origen del ácido ftálico, y por otra a su color azul (cianina, del griego). Así pues, fue la ftalocianina de Fe(II) la impureza azul que apareció en el reactor de Grangemouth. En los años 30 ICI encontró en el derivado de cobre un pigmento excepcional y lo vendió con el nombre de *Monastral Blue*. Más tarde aparecieron otros pigmentos del mismo tipo solubles en agua, y hoy en día se producen en el mundo muchos miles de toneladas de ftalocianinas al año, para satisfacer la demanda de colorantes azules y verdes, utilizados en tintas, materiales fotográficos y textiles (como por ejemplo los *jeans*), revestimientos, plásticos y pinturas. Aparte de su utilidad como colorantes, también tienen otras como fotosensibilizadores en la terapia fotodinámica contra el cáncer (PDT), catalizadores para oxidaciones, lubricantes de alta temperatura, semiconductores, fotoconductores, dispositivos electrocrómicos, dispositivos para almacenamiento óptico de datos o cristales líquidos. Además, teniendo en cuenta el potencial de estos materiales como transportadores, almacenadores o transformadores de energía, no es sorprendente que el número de trabajos originales y patentes sobre estos compuestos supere la cantidad de 1000 al año.

Una de las ventajas principales de las ftalocianinas con respecto a las porfirinas es su singular estabilidad. Esta característica, que ayudó a establecerlas definitivamente como colorantes, se pone de manifiesto en diversas situaciones, como en el hecho de que algunas no se desmetalen ni en ácido sulfúrico concentrado, o que el pigmento sea estable hasta temperaturas del orden de 500 °C.

El ligando dianiónico de las ftalocianinas es capaz de coordinar en su cavidad hasta 70 elementos de la tabla periódica entre los que figuran metales de las series principales y las de transición, lantánidos, actínidos, semimetales como B, Si, Ge y As, e incluso elementos no metálicos como el P dando lugar a las metalo-ftalocianinas (14). Esta cualidad, junto con la plétora de tamaños y cargas que presentan los diferentes iones metálicos, origina una química de coordinación para las ftalocianinas muy variada, que se complica aún más con la complejación posterior de los metales con otros ligandos de igual o distinta naturaleza, en posición axial.¹⁸ La facultad de muchos metales para la coordi-

nación axial, se ha utilizado en ocasiones para aumentar la solubilidad de las ftalocianinas en diferentes disolventes, ya que de por sí estos compuestos presentan una solubilidad muy baja. Sin embargo la sustitución en la periferia, o lo que es lo mismo, en los anillos de benceno, está más desarrollada, y es la herramienta empleada habitualmente para modular la solubilidad, obteniéndose pigmentos solubles en disolventes orgánicos apolares, orgánicos polares o incluso en agua, lo cual facilita su procesado posterior, como se discutirá más adelante.

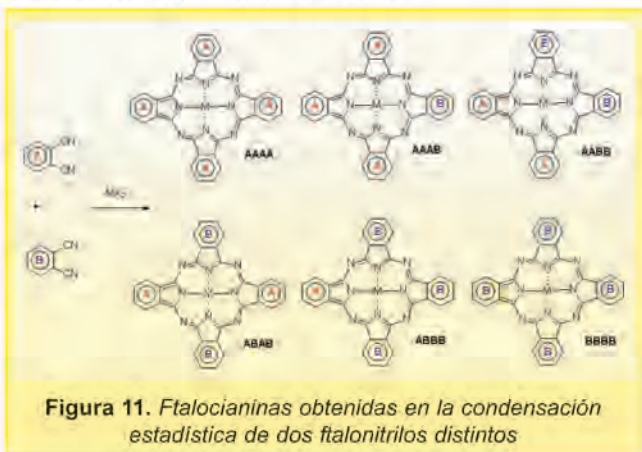
La planaridad de las ftalocianinas también puede verse afectada por diversos factores. Sin embargo tienen una tendencia mucho menor a distorsionarse que las porfirinas. Esto es debido principalmente a que el tamaño de su cavidad central, medido por la distancia entre nitrógenos isoindólicos opuestos, es unos 0,2 Å más pequeño que el de la cavidad de las porfirinas. Por lo tanto, el ligando tetraazaporfírico puede acomodar un ión más pequeño que una porfirina sin perder su planaridad.

Llegados a este punto, uno puede plantearse la pregunta de por qué las ftalocianinas son azules o verdes y las porfirinas rojas o púrpura, si ambos pigmentos tienen una estructura similar y comparten muchas propiedades. Una ojeada a los espectros de absorción de UV-visible de ambos macrociclos nos da la respuesta. El espectro típico de una ftalocianina (Figura 8) presenta una (ftalocianinas metaladas) o dos (ftalocianinas libres) bandas de absorción en el visible, generalmente entre 620-700 nm, correspondientes a las bandas Q, mientras que la banda Soret aparece como una banda ancha en el ultravioleta cercano a 320-340 nm. Lo que provoca la diferencia de color es la intensidad de estas bandas. Así, en las ftalocianinas, las bandas Q son muy intensas, algo así como cuatro veces la banda Soret, justamente lo contrario de lo que ocurre en el espectro de absorción de una porfirina (Figura 8). En este caso las absorciones correspondientes a la banda Q son muy débiles, siendo la banda Soret mucho más intensa y por lo tanto la responsable del color. La diferencia en las propiedades ópticas de las porfirinas y las ftalocianinas es debida a perturbaciones en el sistema π de las ftalocianinas con respecto a las primeras, provocadas por dos factores. Por una parte los átomos de nitrógeno en las posiciones *meso* son más electronegativos que los átomos de carbono y tienden a atraer la densidad

ceno. Esta característica permite su purificación por extracción de las impurezas con un disolvente apropiado. Sin embargo, la solubilidad es un requisito imprescindible para el aprovechamiento de las extraordinarias propiedades electrónicas de las ftalocianinas en diferentes áreas de la ciencia y la industria. De ahí los esfuerzos realizados por numerosos investigadores para introducir sustituyentes lipófilos de tipo alquil, alcoxi y tioéter en los anillos bencénicos o coordinados al metal central y así obtener ftalocianinas altamente solubles en disolventes orgánicos que permitan su procesamiento para diferentes aplicaciones industriales. Si se quiere obtener, por ejemplo, ftalocianinas hidrosolubles para su aplicación en la terapia fotodinámica del cáncer se introducirán sustituyentes de tipo ácido sulfónico, ácido carboxílico o ácido fosfónico.

Por otro lado, la síntesis de ftalocianinas sustituidas portadoras de los mismos sustituyentes en los cuatro anillos de isoindol puede llevarse a cabo por cicloteramerización de diferentes precursores adecuadamente funcionalizados, siempre y cuando los grupos funcionales sean compatibles con las condiciones de reacción. Si no es el caso, se puede realizar la funcionalización posterior del anillo ya formado o incluso la transformación de ciertos grupos que resistan las condiciones de cicloteramerización en los grupos deseados (**Figura 10**).

Sin embargo, uno de los retos más destacados entre los investigadores dedicados a la síntesis de ftalocianinas es la preparación de compuestos asimétricamente sustituidos,^{14,23} es decir, con isoindoles portadores de diferentes grupos funcionales en la misma molécula. Esta asimetría puede ser de gran interés para la modulación de las propiedades electrónicas de las ftalocianinas y para proporcionar a la molécula características simultáneas de, por ejemplo, alta solubilidad y reactividad, si el compuesto contiene cadenas lipófilas en tres unidades isoindólicas y un grupo funcional de tipo amino, alcoxi, yodo, aldehído etc... en la restante. Ftalocianinas formadas por dos unidades isoindólicas diferentemente sustituidas (por ejemplo **A** y **B** en la **Figura 11**) han sido ampliamente descritas en la literatura. Es posible aplicar estrategias sintéticas específicas para la preparación del producto que uno desea obtener (por ejemplo, A_3B o A_2B_2).



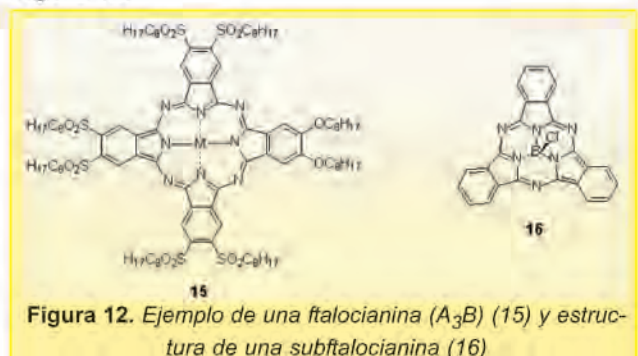
Síntesis de ftalocianinas asimétricamente sustituidas de tipo A_3B

Ftalocianinas que contienen tres unidades idénticamente sustituidas (**A**) y una unidad diferente (**B**)^{14,23} han sido el objetivo de varios grupos de investigación debido en parte a sus propiedades ópticas no lineales (cómo se explicará más adelante) así como por ser materiales de partida para la preparación de estructuras más complejas, tales como derivados binucleares de ftalocianina y diadas o triadas formadas por ftalocianinas y otro tipo de unidades electroactivas. Este tipo de estructuras serán tratadas en un apartado posterior.

Las estrategias empleadas para la preparación de ese tipo de ftalocianinas asimétricamente sustituidas se exponen a continuación.

1. Método estadístico

Esta estrategia ha sido ampliamente utilizada para la preparación de este tipo de derivados, a pesar de no ser un método selectivo. Se basa simplemente en la reacción de dos ftalonitrilos o 1,3-diiminoisoindolinas diferentemente sustituidos que da lugar, en principio, a una distribución estadística de seis ftalocianinas diferentes (**Figura 11**). Consecuentemente, esta ruta exige el empleo de técnicas cromatográficas para la separación del producto deseado de la mezcla de reacción. La dificultad principal en el proceso de separación cromatográfica radica en la gran tendencia a la agregación que presentan estos macrociclos. Por este motivo suelen elegirse sustituyentes rígidos o voluminosos al menos en uno de los ftalonitrilos de partida, lo que suprime en gran medida el fenómeno de agregación. Un ejemplo reciente es la síntesis de ftalocianinas asimétricamente sustituidas portadoras de sustituyentes dendríticos.²⁴ Otra de las estrategias empleadas es la utilización de sustituyentes que aporten características de solubilidad muy diferentes a la molécula final, lo cual permite la fácil separación de las diferentes ftalocianinas asimétricas formadas gracias a las distintas solubilidades de los productos presentes en la mezcla. Un ejemplo de ftalocianina A_3B (**15**) preparada por este método se representa en la **Figura 12**.



Una de las variables que pueden ser manipuladas para dirigir la reacción hacia la máxima formación del pro-

ducto A_3B es la estequiometría. Las consideraciones estadísticas predicen que la reacción de dos precursores diferentes con una reactividad similar conduce a una mezcla de productos en las proporciones siguientes: A_4 (33%), A_3B (44%), otros productos de condensación (23%). Así pues, la proporción 3:1 ha sido la más utilizada para dirigir la reacción hacia la máxima conversión al producto A_3B .²⁵ Los rendimientos experimentales oscilan entre el 10 y el 20%.

Pero además de las consideraciones estadísticas, hay que tener en cuenta el carácter electrónico de los sustituyentes e incluso su posición, ya que son factores que influyen en la reactividad del ftalonitrilo. Por eso, en ocasiones y dependiendo de la reactividad relativa de los precursores que se enfrentan, otras estequiometrías pueden conducir a rendimientos más elevados. Así por ejemplo, una proporción 9:1 o incluso superior, puede ser usada cuando **B** es mucho más reactivo que **A**,²⁷ para reducir la proporción de productos con más de una unidad **B**, e incluso la proporción entre **A** y **B** puede igualarse o invertirse, cuando **B** es menos reactivo que **A**.

Como se ha mencionado anteriormente, la sustitución con grupos voluminosos puede facilitar la separación por cromatografía de los compuestos de la mezcla estadística ya que dificulta la agregación. Otra de las ventajas de utilizar sustituyentes voluminosos, especialmente en las posiciones 3,6 de uno de los ftalonitrilos de partida, es que se reduce en gran medida el número de productos formados debido a la repulsión estérica entre grupos adyacentes.²⁸ De esta manera dos unidades **B** funcionalizadas, por ejemplo, con grupos fenilo en *orto* a los grupos nitrilo, no pueden estar adyacentes y coplanares al mismo tiempo, lo que provoca una conversión mayor hacia los derivados de tipo $AAAA$, $AAAB$ y $ABAB$, aún utilizando las mismas proporciones de precursores **A** y **B**.

A pesar de ser un método no selectivo, la condensación estadística ha sido y sigue siendo la ruta más empleada para la preparación de este tipo de derivados, debido a su simplicidad y a los resultados satisfactorios obtenidos con ella.

2. La ruta de la subftalocianina

Este método se desarrolló a finales de los años 80 y puede considerarse como el primer método selectivo de preparación de ftalocianinas A_3B . Este procedimiento implica la preparación previa de una *subftalocianina*,²⁹ que puede considerarse como un homólogo inferior de las ftalocianinas. Las subftalocianinas (**16**) son macrociclos formados por tres unidades de isoindol que presentan un átomo de boro en la cavidad central. Estos derivados aromáticos presentan un sistema electrónico deslocalizado de 14 electrones π y poseen una estructura cónica con una geometría C_{3v} . La síntesis de este tipo de derivados se lleva a cabo por reacción del

ftalonitrilo correspondiente en presencia de BCl_3 u otros derivados de boro.

Además del interés intrínseco de este tipo de compuestos, otra de sus aplicaciones es como precursores en la síntesis de ftalocianinas A_3B .³⁰ La subftalocianina se comporta en este caso como una unidad preorganizada que, idealmente, puede reaccionar con otro ftalonitrilo o 1,3-diiminoisoindolina diferentemente sustituida dando lugar a un derivado abierto formado por cuatro unidades isondólicas que puede volver a cerrarse para formar la ftalocianina asimétrica A_3B . Sin embargo, esta reacción de expansión de anillo no ocurre siempre de una manera selectiva, ya que el intermedio abierto de cuatro unidades o incluso la propia subftalocianina puede romperse en fragmentos más pequeños que a su vez puedan recombinarse para dar lugar a una mezcla de ftalocianinas con diferentes patrones de sustitución. Se han realizado diferentes estudios que muestran la influencia de factores como la reactividad de la diiminoisoindolina o el ftalonitrilo empleado, la estabilidad de la subftalocianina, la nucleofilia de los disolventes y la adición de sales metálicas en el rendimiento y la selectividad de esta reacción. Si se comparan los rendimientos obtenidos para un mismo producto preparado por la ruta estadística y empleando una subftalocianina convenientemente sustituida, se puede decir que, en general, la eficacia ambos procesos es comparable. Sin embargo, este último método puede ser más deseable cuando la condensación estadística conduce a una mezcla de productos insolubles que no pueden ser separados por técnicas cromatográficas.

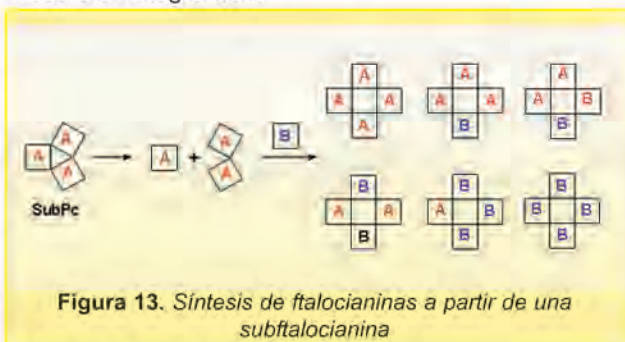
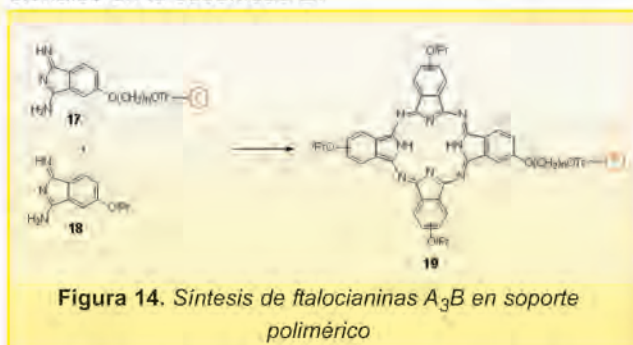


Figura 13. Síntesis de ftalocianinas a partir de una subftalocianina

3. Síntesis en soporte polimérico

Esta estrategia sintética consiste en la unión previa de un ftalonitrilo o 1,3-diiminoisoindolina portador de un grupo funcional adecuado a un polímero insoluble, seguido de la reacción de condensación entre el precursor unido al polímero (**17**) y un exceso de otro precursor diferentemente funcionalizado que se encuentra en disolución (**18**) (Figura 14).³¹ El resultado es una ftalocianina A_3B (**19**) unida al polímero que puede ser separada fácilmente de la ftalocianina simétricamente sustituida formada por autocondensación del precursor soluble y que se encuentra, por tanto en la disolución. Este método tiene la ventaja de un fácil aislamiento de la ftalocianina buscada, siempre y cuando la liberación del polímero sea un proceso eficaz. Sin embargo y

hasta la fecha, no existe en la bibliografía un gran número de ejemplos de ftalocianinas A_3B sintetizadas por este procedimiento. La mayor parte de ellos describen reacciones entre polímeros que presentan grupos hidroxilo y que reaccionan fácilmente con 4-nitroftalonnitrilo, mediante sustitución de tipo *ipso*. La separación de la ftalocianina se hace por tratamiento en medio ácido, dando lugar a la ftalocianina asimétrica portadora de un grupo OH con rendimientos en torno al 20%. Sin embargo, el enorme crecimiento actual de la síntesis en fase sólida permite encontrar en el mercado una gran variedad de fases funcionalizadas que aumentan las perspectivas de síntesis de ftalocianinas asimétricas sustituidas con diferentes grupos funcionales en la subunidad **B**.



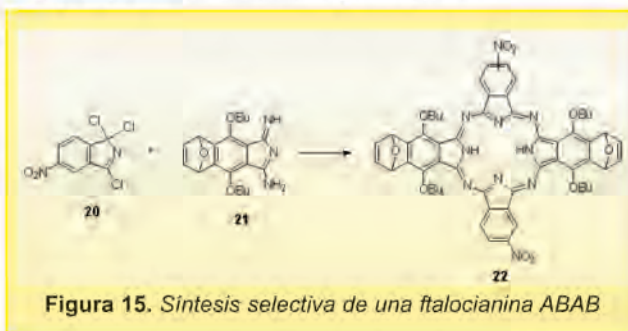
Síntesis de ftalocianinas asimétricamente sustituidas de tipo A_2B_2

Las ftalocianinas del tipo A_2B_2 han sido también objetivo sintético de diferentes grupos de investigación. Existen dos tipos de isómeros estructurales: el isómero C_{2v} (**AABB**) y el D_{2h} (**ABAB**) (ver **Figura 11**). La síntesis estadística no es una opción adecuada en este caso, ya que los dos isómeros presentan características de solubilidad muy similares, por lo que es muy difícil su separación por técnicas cromatográficas. Sólo existen algunos ejemplos que describen la preparación selectiva de estos dos isómeros por métodos estadísticos, especialmente la preparación de derivados de tipo **ABAB**, empleando por ejemplo sustituyentes voluminosos en las posiciones 3,6 del ftalonnitrilo de partida que dificultan enormemente la obtención del isómero **AABB**. Lo más habitual es emplear estrategias específicas que permiten la síntesis exclusiva de uno de los dos isómeros.

1. Ftalocianinas ABAB

La síntesis selectiva de estos isómeros (**22**) se lleva a cabo por reacción de una 1,3-diiminoisoindolina (**21**) con otro derivado de tipo isoindólico con reactividad diferente, por ejemplo 1,3,3-tricloroisoindoleína (**20**), en una proporción 1:1 y en presencia de un agente reductor.³² Esta reacción transcurre a través de un acoplamiento reductivo entre el cloroderivado y la diiminoisoindolina (**Figura 15**). Aunque los primeros autores que publicaron este procedimiento aseguraron que se obtenía exclusivamente el producto buscado en un 50%

de rendimiento, investigaciones más recientes describen la observación de una cierta cantidad de ftalocianina con un patrón de sustitución A_3B en la mezcla de reacción. En cualquier caso, todos los autores coinciden en que la selectividad del proceso es bastante alta. Cabe destacar que este tipo de derivados pueden ser estructuras de partida para la preparación de polímeros de ftalocianina de cadena principal con un alto potencial en diferentes aplicaciones.



2. Ftalocianinas AABB

La síntesis de estos derivados (**24**) implica el uso de un intermedio formado por dos unidades isoindólicas (**Figura 16**) que puede ser sintetizado, aislado y hecho reaccionar, en un paso posterior con otro ftalonnitrilo en condiciones suaves para dar la ftalocianina buscada con un 20% de rendimiento.³³ La preparación de este intermedio (**23**) se lleva a cabo por reacción de un ftalonnitrilo con alcóxido de litio en metanol a reflujo. Estos intermedios presentan una mayor estabilidad cuando están sustituidos con grupos atractores de electrones. En la etapa final de condensación, se detecta la formación de una pequeña cantidad de ftalocianinas con otros patrones de sustitución, aunque se puede decir que la selectividad obtenida es muy alta.



Organización de ftalocianinas en estructuras supramoleculares

Una de las características más relevantes de las ftalocianinas es su tendencia natural a organizarse en fases cristalinas por apilamiento de los anillos aromáticos. Esta autoorganización se debe a las fuerzas atractivas entre anillos aromáticos (interacciones π - π), que además facilitan la obtención de otros tipos de fases condensadas.

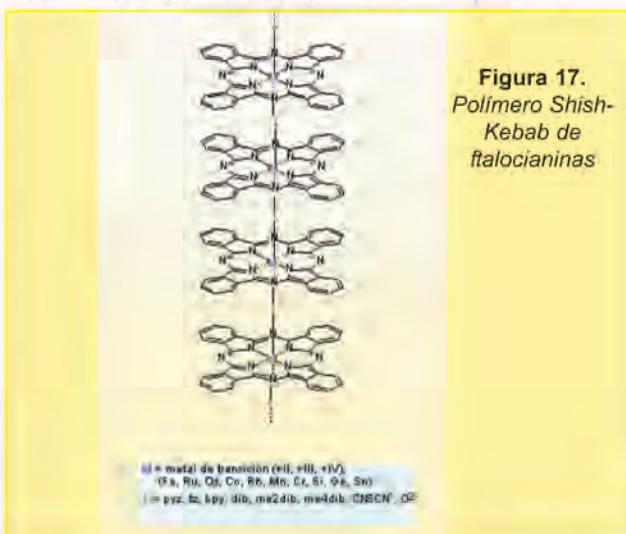
Es posible, por otro lado "dirigir" la organización de las

moléculas de ftalocianina empleando diferentes estrategias. Una de ellas es la sustitución periférica con cuatro o más cadenas lipófilas flexibles. De esta manera pueden obtenerse fases líquido-cristalinas termótropas³⁴ en un amplio rango de temperaturas, las denominadas *mesofases discóticas columnares*. En ellas los anillos aromáticos se apilan en columnas que se disponen paralelamente unas con respecto a otras en una formación periódica bidimensional (hexagonal, tetragonal, rectangular...). Los sustituyentes forman un medio cuasi-líquido alrededor de los núcleos aromáticos planos y son responsables de la fluidez de la mesofase.

Las ftalocianinas pueden organizarse también en otro tipo de fases condensadas: las *películas finas*. La preparación de estas películas permite el aprovechamiento tecnológico de sus propiedades electrónicas ya que pueden incorporarse como componentes de dispositivos electrónicos. Una de las estrategias empleadas para la organización de las ftalocianinas en este tipo de fases condensadas es la sustitución periférica con grupos hidrófilos que permite su ordenación en las llamadas películas de *Langmuir-Blodgett*.²¹ El requisito estructural que debe presentar una molécula orgánica para poder ser organizada por esta técnica es la *anfifilia*, es decir, deben estar constituidas por una parte *hidrófila* que permita su anclaje en una interfase aire-agua, y por una parte *hidrófoba*, que hace a las moléculas insolubles en la subfase acuosa y al mismo tiempo solubles en un disolvente orgánico, lo que permite su dispersión sobre la mencionada subfase y facilita el empaquetamiento de las moléculas mediante interacciones de van der Waals. Una vez dispersas las moléculas, se someten a un proceso de compresión que permite obtener una monocapa homogénea que puede ser transferida sobre un sustrato sólido repetidas veces, pudiéndose acceder así a estructuras constituidas por multicapas de espesor controlado. En el caso de las ftalocianinas, la disposición de las moléculas puede ser paralela o perpendicular a la subfase acuosa, en función del tipo de sustitución periférica, por lo cual es posible obtener diferentes tipos de organización en cada monocapa. Otras técnicas empleadas para la formación de películas finas de ftalocianina son la sublimación a vacío y el "spin coating",²¹ que consiste en la evaporación del disolvente de una dispersión mediante giro de la muestra a gran velocidad. Sin embargo, ninguna de ellas permite controlar el espesor y la uniformidad de la película. Asimismo, es posible la preparación de monocapas de ftalocianinas unidas químicamente a sustratos sólidos; por ejemplo, ftalocianinas que presentan al menos un sustituyente de tipo sulfuro o disulfuro pueden ser ancladas a superficies recubiertas de oro. Son las denominadas "self-assembled monolayers".²¹

La organización de ftalocianinas a través de ligandos puente constituye también una de las estrategias más comunes para la formación de estructuras supramoleculares adecuadas. Es la denominada estrategia "*Shish-Kebab*", que permite el apilamiento cofacial de

metaloftalocianinas por introducción de ligandos bidentados capaces de coordinarse a los centros metálicos, tal y como se muestra en la **figura 17**.¹⁸



LAS FTALOCIANINAS COMO MATERIALES MOLECULARES. RECIENTES AVANCES DE NUESTRO GRUPO DE INVESTIGACIÓN

Los Materiales Moleculares³⁵ están constituidos por unidades moleculares de origen orgánico o metalorgánico que pueden ser sintetizadas individualmente y organizadas o/y polimerizadas, en una segunda etapa en algún tipo de fase condensada (cristal-líquido, película fina...). Estos materiales presentan propiedades eléctricas, ópticas y magnéticas no convencionales. La posibilidad de correlacionar las características estructurales de estos sistemas complejos con las propiedades observadas, así como la modificación de éstas por diseño molecular a través de síntesis orgánica convencional son, junto con la mayor facilidad de procesado, los puntos fuertes de este tipo de materiales. Así por ejemplo, los materiales moleculares y polímeros de tipo conductor (por cuyo descubrimiento se otorgó el Premio Nobel de Química de 2000) poseen importantes ventajas sobre los materiales inorgánicos convencionales, tales como versatilidad, capacidad de modulación, etc., por lo que han atraído una particular atención en los últimos años. En definitiva, el desarrollo de materiales eléctricamente activos de este tipo a escala molecular es necesario para muchas aplicaciones tecnológicas como mecanismos electrónicos, células fotovoltaicas, materiales para registro láser, sensores de gases, etc.

Un ejemplo es el actual desarrollo de las tecnologías fotónicas, que ha creado la necesidad de fabricar materiales ópticos no lineales (NLO) altamente efectivos cuyas propiedades son de gran importancia en campos aplicados. Así, durante los últimos años ha crecido extraordinariamente el interés en materiales orgánicos, moleculares y polímeros para aplicaciones NLO. Estos prometen la obtención de grandes coeficientes ópticos no lineales, conjugada con propiedades físicas

definidas y a un bajo coste. Los materiales orgánicos también ofrecen importantes ventajas sobre los inorgánicos en este área, incluyendo tiempos de respuesta inferiores a los picosegundos, grandes linealidades, bajas pérdidas y pequeñas constantes dieléctricas, y el potencial de ser procesadas en guías de onda. Otras aplicaciones donde los materiales orgánicos pueden ser utilizados son el almacenamiento óptico de datos con alta densidad, holografía, conjugación de fase, convertidores de frecuencia y generadores de segundo y tercer armónico. Mecanismos de este tipo basados en polímeros electroópticamente activos están ya dentro del mercado americano. Mención aparte merecen los limitadores ópticos que están recibiendo una gran atención por sus diversas aplicaciones.

En definitiva, la miniaturización³⁶ de los componentes usados en la fabricación de dispositivos electrónicos y electroópticos, entre otros, y la construcción de sistemas nanoestructurados, ha impulsado decididamente los materiales moleculares y los polímeros funcionales, dentro del campo de los materiales, hacia lo que se ha dado en llamar nanotecnología.³⁷

Como se ha comentado en un apartado anterior, las ftalocianinas^{15,16} se han investigado con detalle durante muchos años especialmente con respecto a sus propiedades como colorantes. En las dos últimas décadas las ftalocianinas han resurgido debido al hecho 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 su interés 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.

Las ftalocianinas son materiales de "amplio espectro" aplicables en la fabricación de mecanismos electrónicos u optoelectrónicos como consecuencia de las propiedades semiconductoras²¹ y ópticas no lineales³⁸ que poseen, por lo que presentan un gran interés científico y tecnológico. Como ya se ha mencionado, la relevancia de las ftalocianinas radica en su variedad y en la flexibilidad de su arquitectura, lo que facilita la "confección a medida" de los parámetros electrofísicos, dentro de un amplio rango, permitiendo consecuentemente modular el comportamiento eléctrico y óptico de estos compuestos.

Por otro lado, las ftalocianinas, como ya se ha dicho, pueden presentar distintos tipos de fases condensadas tales como cristales líquidos, películas de Langmuir-Blodgett, entre otros. Este hecho resulta extremadamente importante tanto para la organización de las ftalocianinas en arquitecturas supramoleculares, que permiten mejorar las propiedades físicas, como para aumentar la procesabilidad de los materiales con vistas a su incorporación en mecanismos moleculares.

Las propiedades fisicoquímicas de las ftalocianinas pueden ser alteradas significativamente por modificación de sus subunidades moleculares (preparación de ciertos análogos como las subftalocianinas (16)) y a través de modificaciones en el metal central, ligando y sustituyentes periféricos, permitiendo así una correlación sistemática entre las modificaciones y los cambios inducidos en las propiedades fisicoquímicas tales como polaridad, solubilidad, comportamiento redox, polarizabilidad, etc.

En todas las áreas mencionadas aún se requiere un considerable esfuerzo sintético especialmente dirigido a la preparación de ftalocianinas adecuadas para formar fases condensadas organizadas en arquitecturas supramoleculares. 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 versatilidad de los métodos sintéticos y la realización de procesos iterativos de optimización de la propiedad física.

La línea de investigación que se desarrolla en el Grupo de Materiales Moleculares del Departamento de Química Orgánica de la UAM tiene como objetivo el desarrollo de nuevos materiales moleculares y de polímeros funcionales con propiedades electrónicas (conductoras, ópticas y magnéticas) basados en subunidades metalorgánicas de ftalocianina y el estudio de sus aplicaciones tecnológicas. Ciertas modificaciones estructurales de las ftalocianinas permiten la "confección a medida" de sus parámetros electrofísicos (polaridad, polarizabilidad, características redox) dentro de un amplio rango. Se persigue también la preparación de materiales moleculares multipropiedad (propiedades ópticas y magnéticas, mesomórficas y conductoras, etc.).

Para ello se lleva a cabo el diseño y la preparación de nuevos derivados de ftalocianinas, subftalocianinas y otros análogos estructurales, su estudio a escala molecular y el control de la arquitectura supramolecular en fases condensadas, principalmente en forma de polímeros, mesofases líquido-cristalinas y películas finas altamente organizadas. Se estudia también el procesado de los cromóforos ftalocianínicos sobre soportes sólidos inorgánicos como zeolitas, con el fin de optimizar sus propiedades.

Se pretende de esta manera mejorar las propiedades conductoras y ópticas no lineales de los materiales, y especialmente su procesabilidad, con vistas a su aplicación en dispositivos optoelectrónicos, en sensores ópticos, y en células fotovoltaicas.

Preparación de sistemas con propiedades ópticas no lineales

Durante los últimos años se han diseñado y sintetizado dentro del grupo, metaloftalocianinas lipófilas altamente solubles en disolventes orgánicos que forman cristales

líquidos discóticos con mesofases columnares hexagonales. Asimismo, se han preparado ftalocianinas asimétricas con alto grado de deslocalización electrónica. Muchos de estos compuestos poseen características estructurales adecuadas para su organización en fases condensadas, y se han estudiado sus propiedades conductoras. Por otra parte, se han preparado diversos cromóforos azaporfirínicos y se han estudiado sus propiedades ópticas no lineales de segundo y tercer orden en solución, películas de spin-coating y películas ultrafinas de Langmuir-Blodgett. Se ha abordado también la síntesis de ftalocianinas con sustituyentes dadores y atractores de electrones en la misma molécula. Este patrón de sustitución (sistema *push-pull*) provoca una polarización asimétrica del sistema π y confiere a la ftalocianina propiedades ópticas no lineales de segundo orden.³⁹

Paralelamente se han preparado sistemas altamente conjugados de ftalocianina⁴⁰ como **25**. También se han sintetizado dímeros de tipo "push-pull" formados por condensación de dos subunidades de ftalocianina y otra unidad porfirazínica, con un alto grado de deslocalización electrónica⁴¹ y se han preparado ciclodímeros y ciclotrímeros bidimensionales de ftalocianina,⁴² como **26**, utilizando como separadores grupos etnilo.

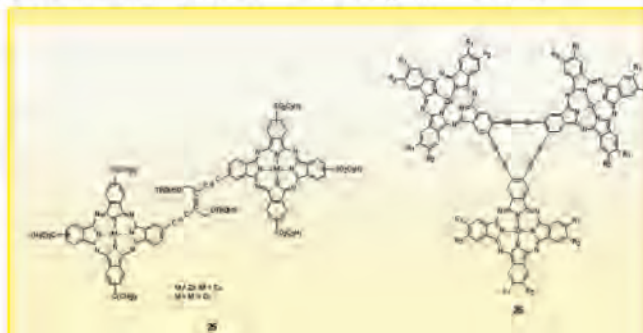


Figura 18. Estructuras de dímero Push-Pull de ftalocianina y (25) y ciclotrímero bidimensional (26)

Además, se han llevado a cabo modificaciones estructurales de ftalocianinas encaminadas a mejorar las propiedades eléctricas y ópticas de estos compuestos. Una de ellas ha sido la incorporación en la estructura de una o dos subunidades de 1,2,4-triazol para dar lugar a sistemas triazolofthalocianínicos,⁴³ como **27** y hemipor-

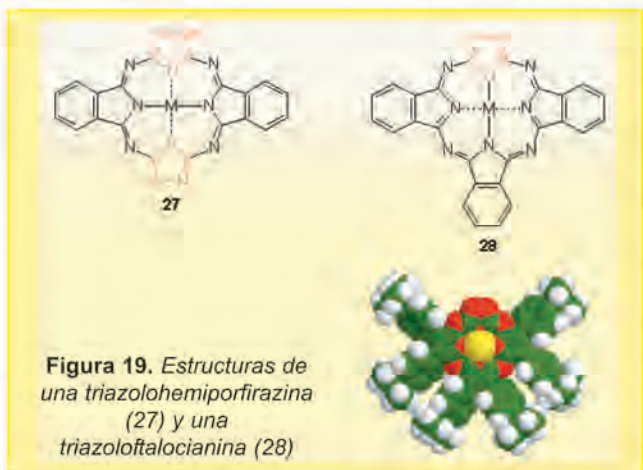


Figura 19. Estructuras de una triazolohemiporfirazina (27) y una triazolofthalocianina (28)

firacínicos,⁴⁴ como **28**. También se han preparado análogos macrocíclicos expandidos de gran interés estructural.⁴⁵ (Figura 19)

Dentro de nuestro grupo se pretenden preparar moléculas con características octupolares basadas en subunidades de ftalocianina y subftalocianina, para el estudio de sus propiedades NLO de segundo orden. Las moléculas denominadas octupolares son aquellas que siendo no centrosimétricas carecen de momento dipolar. Así, se están preparando desde octupolos tetraédricos puros a sistemas multiftalocianina planos, donde las subunidades de ftalocianina adopten distintas geometrías y disposiciones espaciales, que favorezcan la producción de altas no linealidades. También se están sintetizando compuestos que aúnen tanto componentes octupolares como dipolares, ya que esta última característica permitiría su organización a nivel supramolecular, por ejemplo, en presencia de un campo eléctrico intenso. Más concretamente se han preparado sistemas con geometría tetraédrica portadores de una, dos y tres subunidades de ftalocianina como el representado en **29**. Se ha utilizado para ello un método no convencional de formación de sales de fosfonio con el uso de catalizadores de paladio, basado en la reacción entre trifenilfosfina y haluros de metalofthalocianina con sustituyentes dadores y aceptores.⁴⁶

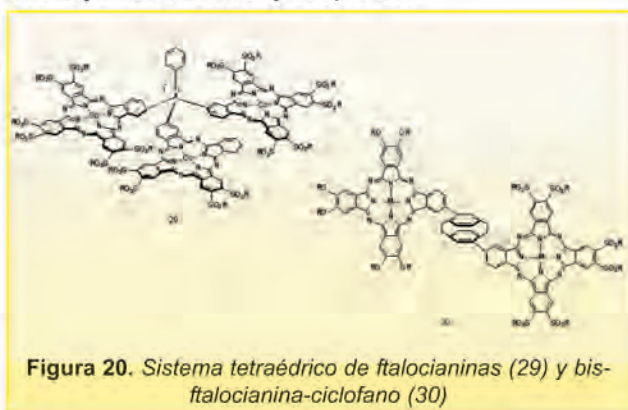


Figura 20. Sistema tetraédrico de ftalocianinas (29) y bis-ftalocianina-ciclofano (30)

Con objeto de acceder a sistemas que combinen características octupolares y dipolares, se están preparando bisftalocianinas-ciclofanos de tipo **30**, que presentan un patrón de sustitución "push-pull" no clásico, a través de la unidad de ciclofano. Se han empleado también estrategias que permiten la organización de estos sistemas a nivel supramolecular formando nanoagregados.⁴⁷

Por otra parte, nuestro grupo de investigación ha sido pionero en la síntesis y en el estudio de las propiedades NLO de segundo orden de subftalocianinas (**16**).^{29,48} Estos análogos de ftalocianina carentes de centro de simetría, que combinan características dipolares y octupolares, exhiben altas polarizabilidades de segundo orden (SHG).⁴⁹ Además, se pretende utilizar la singular geometría de estos compuestos para, combinando dos o más subunidades, acceder a sistemas aromáticos "curvos" de gran tamaño, con previsible componentes octupolares. Así, se han preparado

dímeros de tipo **31** con distinta topología, e incluso trímeros y oligómeros de mayor tamaño de gran interés estructural.⁵⁰

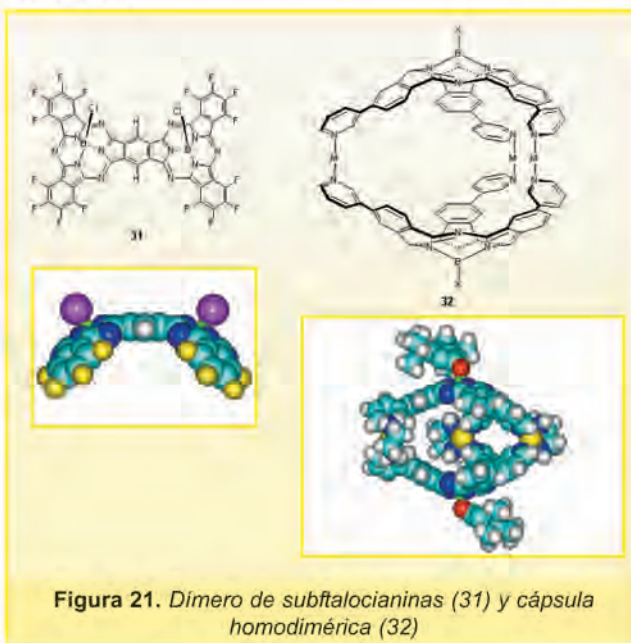


Figura 21. Dímero de subftalocianinas (**31**) y cápsula homodimérica (**32**)

Muy recientemente, hemos descrito también cápsulas homodiméricas funcionales basadas en subftalocianinas (**32**).⁵¹ La quiralidad inherente de las subftalocianinas con simetría C_3 da lugar a un fenómeno de autodiscriminación quiral durante el proceso de autoensamblado que conduce una cápsula con simetría C_{3h} .

Preparación de sistemas dador-aceptor y polímeros funcionales

Las propiedades fotofísicas de las ftalocianinas, cuando están unidas a subunidadesceptoras y dadoras adecuadas, no se han explotado convenientemente en aspectos como su potencial para originar estados de separación de carga en procesos fotoinducidos. Si bien existen numerosos estudios en este sentido en la familia de las porfirinas, apenas se han hecho avances en la

de las ftalocianinas, debido probablemente a su mayor dificultad sintética. Por ello, nosotros nos hemos propuesto preparar sistemas moleculares, supramoleculares y polímeros, basados en ftalocianinas, de carácter tanto dador como aceptor de electrones, capaces de generar estados con separación de carga, de vida media suficientemente alta, para aplicaciones como elementos activos, por ejemplo en células fotovoltaicas.⁵² Ciertas modificaciones estructurales de las ftalocianinas facilitan la modulación de los parámetros fotofísicos de la manera precisa para conseguir los fines pretendidos.

Así, hemos dedicado parte de nuestro esfuerzo al diseño, síntesis y estudio de propiedades electroquímicas y fotofísicas de sistemas basados en ftalocianinas conectadas, covalente- y no covalentemente, a diferentes tipos de unidades electro- y fotoactivas, tanto aceptoras como dadoras, como antraquinona⁵³, ferroceno,⁵⁴ y ruteniotrisbipiridina, entre otras.

Con el mismo objetivo, se han preparado díadas ftalocianina-fullereno (Pc-C60) como **33**, por medio de una cicloadición 1,3-dipolar sobre el C₆₀ de un iluro de azometino generado *in situ* por reacción de la correspondiente aldehído-ftalocianina con un derivado de glicina.⁵⁵ Se ha encontrado una fuerte interacción entre las dos subunidades electro- y fotoactivas, tanto en el estado fundamental, como en el estado excitado, habiéndose puesto de manifiesto la capacidad de este tipo de sistemas para dar lugar a procesos de transferencia electrónica fotoinducida, desde la ftalocianina al fullereno, que origina estados de separación de carga de vida alta, tanto en solución,⁵⁶ como en estado sólido⁵⁷. Este tipo de díadas se están aplicando a la preparación de sistemas nanoestructurados, y en combinación con polímeros conductores, a la construcción de dispositivos fotovoltaicos.

Se han preparado también díadas ftalocianina-fullereno con carácter supramolecular, como **34**⁵⁸ a partir de sistemas de éteres dibenzo-24-corona-8 (DB24C8)-ftalocianina y fullereno unido covalentemente a un catión dibencilamonio (DBA). Los complejos se forman

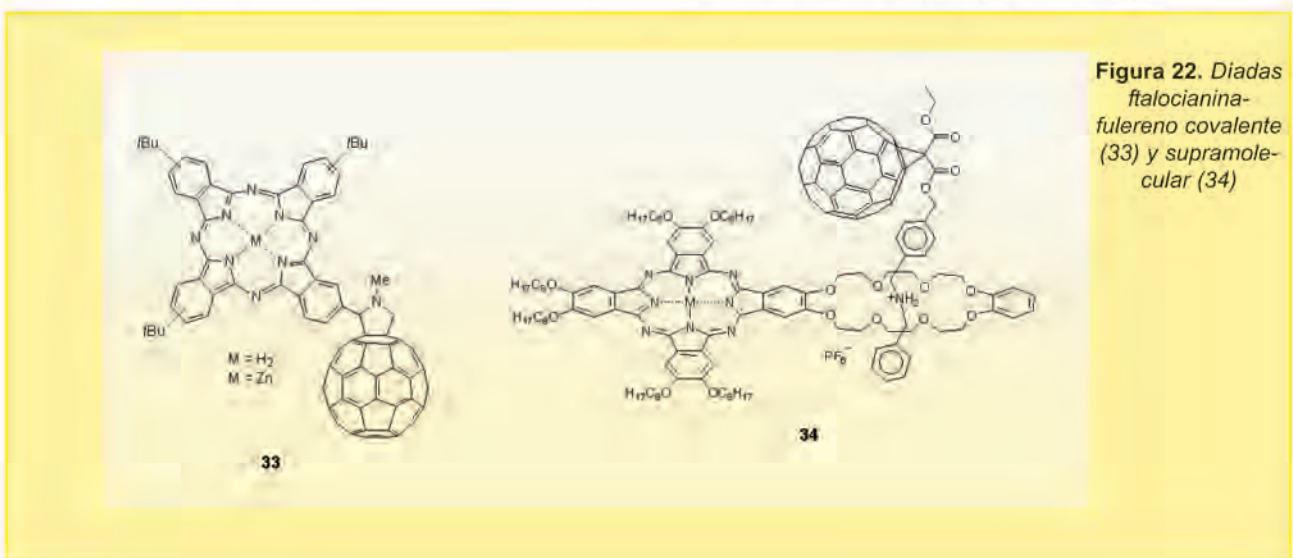


Figura 22. Díadas ftalocianina-fullereno covalente (**33**) y supramolecular (**34**)

por reconocimiento molecular a través de enlaces de hidrógeno entre el DB24C8 y el DBA. Este tipo de sistemas da lugar, en solución, a procesos de transferencia electrónica fotoinducida, que origina estados de separación de carga de vida media aún mayor que en el caso de **33**.

Recientemente hemos descrito por primera vez ftalocianinas unidas a nanotubos de carbono (**35**). Los nanotubos de carbono presentan una variada gama de propiedades eléctricas, ópticas y mecánicas, que dependen de su diámetro y helicidad. Su aplicabilidad futura dependerá de la capacidad de procesamiento de estos materiales. Por lo tanto, la preparación de derivados solubles en disolventes orgánicos que faciliten esta procesabilidad (en películas finas, etc.), y permitan estudiar sus propiedades y características, es de un indudable interés.⁵⁹ Por otra parte, la posibilidad de acceder a materiales multipropiedad, por unión a nanotubos de otros materiales o moléculas con propiedades físicas dadas, abre unas posibilidades insospechadas dentro del área de la nanotecnología. En nuestro caso la incorporación de manera covalente de la ftalocianina al nanotubo (SWNT),⁶⁰ una vez purificado adecuadamente, se ha hecho por oxidación de éste con ácidos apropiados (nitríco y sulfúrico) para generar grupos ácidos carboxílico en su superficie, activación de estos grupos de manera adecuada (p.e. con cloruro de tionilo) y finalmente derivatización con ftalocianinas adecuadamente funcionalizadas (aminoftalocianinas), para dar lugar a derivados de tipo amida.

Por último, cabe comentar que nuestro grupo está también interesado en la preparación de polímeros funcionales basados en ftalocianinas. El uso extenso de polímeros conductores para la preparación de dispositivos optoelectrónicos y fotovoltaicos en mezclas con ftalocianinas es actualmente rutinario. El papel de la ftalocianina es de fotosensibilizador, activando la formación de excitones en el polímero por transferencia de energía. Sin embargo, hasta ahora se han descrito muy pocos casos en los que la ftalocianina se encuentre incorporada en el polímero, ya sea como grupo lateral o formando parte de su esqueleto. En este sentido, nosotros hemos preparado α -cianopolifenilvinileno con subunidades de ftalocianina en la cadena lateral como **36**,⁶¹ cuya preparación se ha llevado a cabo por

reacción de condensación tipo Knoevenagel entre un dialdehído derivado de ftalocianina y 1,4-biscianometilbenceno, en presencia de una base.

También se han preparado politiofenos portadores de subunidades de ftalocianina, como **37**, con objeto de acceder a sistemas dador (polímero conjugado)-aceptor (metalomacro ciclo). Se han utilizado para ello monómeros consistentes en diadas ftalocianina-tiofeno, que han sido posteriormente polimerizadas, o copolimerizadas con otros monómeros derivados de tiofeno. Las propiedades de los polímeros **36** y **37** son objeto de estudio en la actualidad. La metatesis de olefinas está siendo asimismo empleada en nuestro grupo de trabajo como herramienta efectiva para la preparación de otros polímeros, conjugados y no conjugados, que incorporan ftalocianinas.

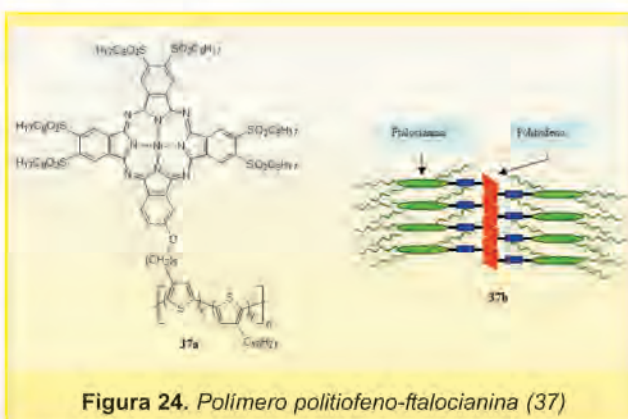


Figura 24. Polímero politiofeno-ftalocianina (**37**)

Agradecimiento.

TT quiere manifestar su más sincero agradecimiento a los colaboradores y colegas que, en gran número y mayor dedicación, han participado en el desarrollo de esta línea de investigación desde su comienzo. Sus nombres aparecen en las citas bibliográficas. También quiere dejar patente su reconocimiento por la financiación de numerosos proyectos de investigación concedidos por la CICYT, la Comunidad de Madrid y la Unión Europea a lo largo de todos estos años.

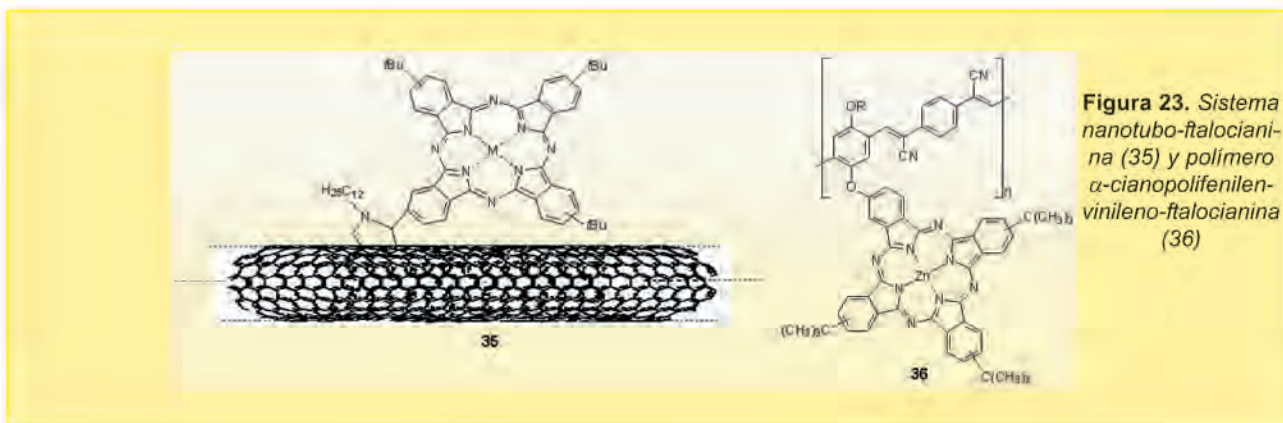


Figura 23. Sistema nanotubo-ftalocianina (**35**) y polímero α -cianopolifenilvinileno-ftalocianina (**36**)

BIBLIOGRAFIA

1. *The Porphyrin Handbook*, Vols. 1-14, Editores: Karl M. Kadish, Kevin M. Smith, Roger Guilard, Academic Press. San Diego, **2000, 2003**.
2. D. Dolphin, *The Porphyrins*, Academic Press: New York, **1978**.
3. A. R. Battersby, C. J. R. Fookes, G. W. J. Matcham, E. McDonald, *Nature* **1980**, *285*, 17.
4. B. Kräutler, *Chimia* **1987**, *41*, 277.
5. H. Fischer, H. Orth, *Die Chemie des Pyrrols*, Vols I-III, Akademische Verlag, Leipzig, 1934, 1937, 1940.
6. R. B. Woodward, *Ind. Chim. Belge* **1962**, 1293.
7. J. -H. Führop en *The Porphyrins*, Vol. 2, Editor D. Dolphin, Academic Press, New York **1978**, p. 131.
8. A. Eschenmoser, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 5.
9. L. R. Milgrom, *The Colours of Life. An Introduction to the Chemistry of Porphyrins and Related Compounds*, 2nd Ed. Oxford University Press, **1997**, pp. 13-20.
10. J. L. Sessler, S. J. Weghorn, *Expanded, Contracted and Isomeric Porphyrins*, Elsevier: Oxford; **1997**.
11. J. L. Sessler, A. Gebauer, E. Vogel, "Porphyrin Isomers" en *The Porphyrin Handbook*, Vol. 2, Editores: K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard, Academic Press: San Diego, CA and Burlington, MA, **2000** pp. 1-54.
12. J. L. Sessler, A. Gebauer, S. J. Weghorn, "Expanded Porphyrins" en *The Porphyrin Handbook*, Vol. 2, Editores: K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard, Academic Press: San Diego, CA and Burlington, MA, **2000** pp. 55-124.
13. N. Kobayashi, "meso-Azaporphyrins and their Analogues" en *The Porphyrin Handbook*, Vol. 2, Editores K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard, Academic Press: San Diego, **2000**, pp. 301-359.
14. M. S. Rodríguez-Morgade, G. de la Torre, T. Torres, "Design and Synthesis of Low-Symmetry Phthalocyanines and Related Systems" en *The Porphyrin Handbook*, Vol. 15, Editores: Karl M. Kadish, Kevin M. Smith, Roger Guilard, Academic Press. San Diego, **2003**, pp. 125-160.
15. *Phthalocyanines: Properties and Applications*, Vols. 1-4, Editores: C. C. Leznoff, A. B. P. Lever, New York: VDH, **1989, 1993, 1993 & 1996**.
16. *The Porphyrin Handbook*, Vols. 15-20, Editores: Karl M. Kadish, Kevin M. Smith, Roger Guilard, Academic Press. San Diego, **2003**.
17. R. P. Linstead, *J. Chem. Soc.* **1934**, 1016.
18. M. Hanack, M. Lang, *Adv. Mater.* **1994**, *6*, 819.
19. M. J. Stillman, T. Nyokong en *Phthalocyanines: Properties and Applications*, Vol. 1, Editores: C. C. Leznoff, A. B. P. Lever, LSK Cambridge, **1989**, pp. 133-289.
20. G. Nicolas, P. Durand, *J. Chem. Phys.* **1979**, *70*, 2020.
21. G. de la Torre, M. Nicolau, T. Torres, "Phthalocyanines: Synthesis, Supramolecular Organization and Physical Properties" en *Supramolecular Photosensitive and Electroactive Materials*, Editor: H. S. Nalwa, Academic Press, San Diego, **2001**, pp. 1-111.
22. Hanack, M.; Heckmann H.; Polley R. en *Methods of Organic Chemistry (Houben-Weyl)* (Ed. E. Schaumann), Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1998**, Vol. E 9d, p. 717.
23. G. de la Torre, C. G. Claessens, T. Torres, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 2821.
24. M. Brewis, G. J. Clarkson, A. M. Holder, N. B. McKeown, *Chem. Commun.* **1998**, 1979.
25. E. M. Maya, C. García, E. M. García-Frutos, P. Vázquez, T. Torres, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 2733.
26. I. Chambrier, M. J. Cook, S. J. Cracknell, J. McMurdo, *J. Mater. Chem.* **1993**, *3*, 841.
27. T. Torres, G. de la Torre, J. García-Ruiz, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 2323.
28. M. S. Rodríguez-Morgade, M. Hanack, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1042.
29. C. G. Claessens, D. González Rodríguez, T. Torres, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 835.
30. A. Sastre, B del Rey, T. Torres, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 8591.
31. C. C. Leznoff, *Can. J. Chem.* **2000**, *78*, 167.
32. J. G. Young, W. Onyebuagu, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 2155.
33. K. J. M. Nolan, M. Hu, C. C. Leznoff, *Synlett* **1997**, 593.
34. J. Simon, P. Bassoul en *Phthalocyanines: Properties and Applications*, Vol. 2, Editores: C. C. Leznoff, A. B. P. Lever, LSK Cambridge, **1993**, p. 223-299.
35. "Los Materiales Moleculares en España en el Umbral del Siglo XXI", (Eds. P. Vázquez, T. Torres, N. Martín), UAM Ediciones, Colección de Estudios, Madrid, 2001.
36. V. Balzani, A. Credi, F.M. Raymo, J.F. Stoddart, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3348.
37. R. Dagani, *Chem. Eng. News (C & EN)* **2000**, October 16, 27.
38. G. de la Torre, P. Vázquez, F. Agulló-López and T. Torres, *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 1671, S. M. O'Flaherty, S. V. Hold, M. J. Cook, T. Torres, Y. Chen, M. Hanack, W. J. Blau, *Adv. Mater.* **2003**, 19.
39. E. M. Maya, E. M. García-Frutos, P. Vázquez, T. Torres, G. Martín, G. Rojo, F. Agulló-López, R. H. González-Jonte, V. R. Ferro, J. M. García de la Vega, I. Ledoux, J. Zyss, *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 2110.
40. E. Maya, P. Vázquez, T. Torres, *Chem Eur. J.* **1999**, *5*, 2004. E.M. Maya, P. Vázquez, T. Torres, L. Gobbi, F. Diederich, S. Pyo, L. Echegoyen, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 823.
41. G. de la Torre, M.V. Martínez-Díaz, T. Torres, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 8888.
42. E.M. García-Frutos, F. Fernández-Lázaro, E.M. Maya, P. Vázquez, T. Torres, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 6841.
43. M. Nicolau, B. Cabezón, T. Torres, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *190-192*, 231.
44. F. Fernández-Lázaro, T. Torres, B. Hauschel, M. Hanack, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 563.
45. M. S. Rodríguez-Morgade, B. Cabezón, S. Esperanza, T. Torres, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 2407. M. K. Islyaikin, E. A. Danilova, L. D. Yagodarova, M. S. Rodríguez-Morgade, T. Torres, *Org. Letters*, **2001**, *3*, 2153.

BIBLIOGRAFIA

46. G. de la Torre, A. Gouloumis, P. Vázquez, T. Torres, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2895.
47. A. de la Escosura, M. V. Martínez-Díaz, P. Thordarson, A. E. Rowan, R.J.M. Nolte. T. Torres, *J. Am. Chem. Soc.*, en prensa.
48. C. G. Claessens, T. Torres, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 2168.
49. 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**, *49*, 12808. G. Martín, G. Rojo, F. Agulló-López, V.R. Ferro, J.M. García de la Vega, M.V. Martínez-Díaz T. Torres, I. Ledoux, J. Zyss, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 13139.
50. C.G. Claessens, T. Torres, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2561.
51. C.G. Claessens, T. Torres, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14522.
52. C.J. Brabec, N.S. Sariciftci, J.C. Hummelen, *Adv. Funct. Mater.*, **2001**, *11*, 15.
53. A. Gouloumis, S.-G. Liu, P. Vázquez, L. Echegoyen, T. Torres, *Chem. Commun.*, **2001**, 399.
54. A. González, P. Vázquez, T. Torres, *Tetrahedron Lett.*, **1999**, *40*, 3263.
55. A. Gouloumis, S.-G. Liu, Á. Sastre, P. Vázquez, L. Echegoyen and T. Torres, *Chem. Eur. J.* **2000**, 3600-3607.
56. D.M. Guldi, A. Gouloumis, P. Vázquez, T. Torres, *Chem. Commun.* **2002**, 2056.
57. M.A. Loi, H. Neugebauer, P. Denk, C.J. Brabec, N.S. Sariciftci, A. Gouloumis, P. Vázquez, T. Torres, *J. Mat. Chem.* **2003**, *13*, 700.
58. D. M. Guldi, J. Ramey, M. V. Martínez-Díaz, A. de la Escosura, T. Torres, T. Da Ros, M. Prato, *Chem. Commun.* **2002**, 2774.
59. M. Holzinger, O. Vostrowsky, A. Hirsch, F. Henrich, M. Kappes, R. Weiss, F. Jellen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4002 y bibliografía allí citada.
60. G. de la Torre, W. Blau, T. Torres, *Nanotechnology*, en prensa.
61. J.L. Segura, N. Martín, *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 2403.