

# MATERIALES MOLECULARES MULTIFUNCIONALES

## INTRODUCCIÓN

La multifuncionalidad es una tendencia general en la Ciencia de Materiales actual. En este contexto los materiales basados en moléculas están suscitando una enorme atención ya que además de exhibir la mayoría de las propiedades de interés tecnológico tradicionalmente asociadas a los materiales inorgánicos basados en átomos (ferromagnetismo, conductividad y superconductividad eléctricas, ferroelectricidad, óptica no lineal, etc.), la química molecular ofrece una gran versatilidad en cuanto al diseño de los materiales se refiere. En este aspecto, los materiales basados en moléculas aventajan claramente a aquellos basados en átomos. Así, mediante una elección adecuada de los bloques moleculares de partida es posible construir arquitecturas supramoleculares que combinen dos propiedades difíciles o imposibles de mezclar en un sólido inorgánico convencional. Esto abre nuevas expectativas de aplicación en electrónica molecular.

Una aproximación atractiva para obtener materiales multifuncionales consiste en construir sólidos híbridos formados por dos redes moleculares de manera que cada una introduzca una propiedad en el material resultante.<sup>1,2</sup> Esta aproximación puede dar lugar a materiales bi-funcionales en los cuales las dos propiedades son quasi-independientes ya que las dos subredes tan sólo interactúan entre sí a través de contactos intermoleculares débiles. Podemos imaginar, por ejemplo, un material formado por la combinación de una capa magnética inorgánica, que da lugar



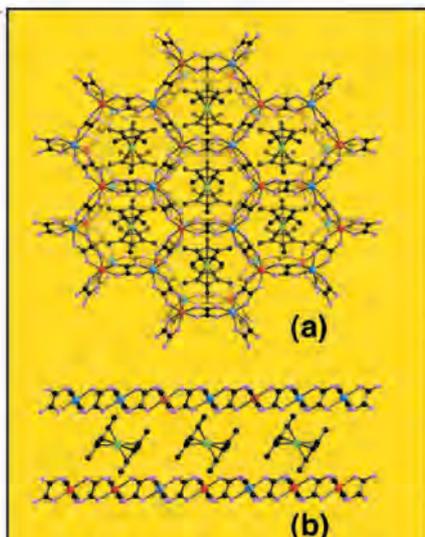
**Eugenio Coronado**  
Instituto de Ciencia Molecular.  
Universidad de Valencia  
Dr. Moliner 50. 46100 Burjassot  
E-mail: [eugenio.coronado@uv.es](mailto:eugenio.coronado@uv.es)

a magnetismo cooperativo, con una molécula orgánica que actúa como componente estructural controlando la separación entre capas. Si las moléculas insertadas entre las capas poseen además electrones desapareados, el resultado es un material híbrido que combina magnetismo cooperativo y paramagnetismo. Si, por el contrario, estas moléculas son dadores  $\pi$ -electrónicos del tipo TTF (tetratiofulvaleno) que se apilan en estado sólido para dar lugar a bandas de energía con electrones deslocalizados, el resultado es un material magnético y conductor. Una segunda aproximación consiste en aproximar las dos subredes moleculares para que interactúen fuertemente entre sí, o incluso para que se unan y formen una única red. Este acoplamiento puede dar lugar a materiales multifuncionales en los cuales una propiedad dada (por ejemplo el ferromagnetismo o la conductividad eléctrica) se va a poder controlar mediante la aplicación de un estímulo externo (por ejemplo la luz) que actúa sobre la segunda propiedad. El resultado en este caso es un material fotomagnético ó un material fotoconductor. En este artículo se presentan algunos ejemplos que ilustran la novedad y amplio interés de este tipo de materiales híbridos, haciendo especial hincapié en aquéllos que contienen

una parte magnética. Para el químico molecular la búsqueda de multifuncionalidad le plantea el desafío de desarrollar estrategias de síntesis que le permitan obtener selectivamente materiales híbridos de elevada complejidad química y estructural. Para el físico estos materiales le pueden proporcionar una oportunidad única para observar nuevos fenómenos físicos debido al acoplamiento o asociación inusual de propiedades.

## MATERIALES MAGNÉTICOS HÍBRIDOS

De entre los imanes basados en moléculas, aquellos que presentan estructuras en capas son especialmente interesantes para diseñar materiales magnéticos híbridos. Un ejemplo muy versátil de esta posibilidad lo constituyen las sales bimetalicas del tipo  $[\text{cat}][\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}(\text{ox})_3]$  ( $\text{M}^{\text{II}} = \text{Mn, Fe, Co, Cu y Zn}$ ;  $\text{M}^{\text{III}} = \text{Cr, Fe y Ru}$ ), donde  $\text{ox}^{2-}$  representa al ligando oxalato,  $(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$ .<sup>3</sup> Estos compuestos de coordinación se ordenan ferro o ferrimagnéticamente con temperaturas críticas,  $T_c$ , comprendidas entre 5 y 44 K.<sup>4</sup> Estructuralmente están formados por capas magnéticas cargadas negativamente separadas por cationes orgánicos voluminosos,  $[\text{cat}]^+$ , del tipo  $[\text{XR}_4]^+$  ( $\text{X} = \text{N, P}$ ;  $\text{R} = \text{Ph, nPr, nBu, ...}$ ). Dichos cationes ejercen un efecto plantilla sobre la formación de las capas bimetalicas, controlando al mismo tiempo la separación y el empaquetamiento entre las mismas. La sustitución de estos cationes electrónicamente "inocentes" por otros no inocentes, como por ejemplo el catión paramagnético decametilferricinio  $[\text{FeCp}^*_2]^+$ , permite la preparación de

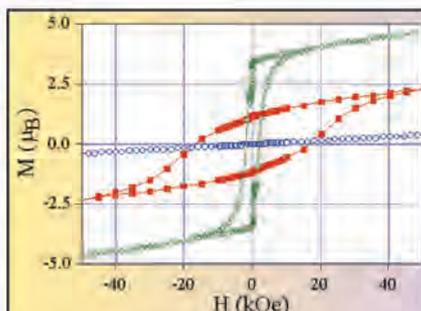


**Figura 1.** Estructura de la sal ferromagnética  $[\text{FeCp}^*_2][\text{MnCr}(\text{ox})_3]$ : (a) visión cenital; (b) visión lateral mostrando la estructura multicapa.

materiales magnéticos híbridos en los cuales una red ferromagnética extendida coexiste con una red paramagnética molecular (Figura 1).<sup>5</sup> Como podemos observar en la figura 1b los cationes insertados no penetran en la capa bimetalica. Por tanto, las propiedades magnéticas de estos materiales híbridos no se ven afectadas por la presencia de estos iones paramagnéticos. De hecho, las temperaturas de ordenamiento magnético no cambian al sustituir los cationes  $[\text{XR}_4]^+$  por  $[\text{FeCp}^*_2]^+$ . No obstante, las capas ferromagnéticas sí que afectan el magnetismo de los iones paramagnéticos. Así, por debajo de  $T_c$  el campo magnético interno creado en el material por las capas ferromagnéticas produce un cambio en señal de resonancia de espín electrónico asignada al  $[\text{FeCp}^*_2]^+$  que se desplaza hacia campos bajos debido a una polarización del espín de este ion. De estos cambios es posible estimar que el campo magnético interno que siente el ion situado entre las capas ferromagnéticas es del orden de 3000-4000 Oersted.

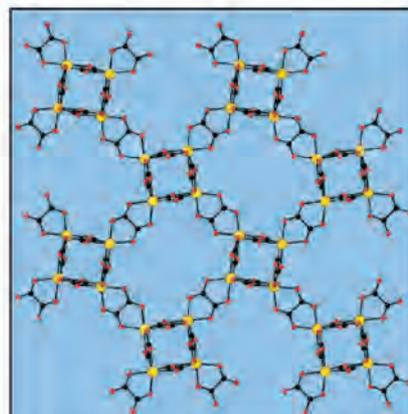
Estos materiales magnéticos híbridos proporcionan muchas otras oportunidades en magnetismo ya que la química molecular permite cambiar fácilmente tanto la composición química del material como la naturaleza del catión molecular

insertado y con ello la estructura de la red bimetalica. Así por ejemplo la introducción de pequeños cambios en la composición de la red inorgánica conduce a cambios significativos en las propiedades físicas del sólido.<sup>6</sup> Teniendo en cuenta que en estas capas la interacción de canje  $\text{M}^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{III}}$  es ferromagnética mientras que la interacción  $\text{M}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$  es antiferromagnética, la preparación de disoluciones sólidas  $\text{M}^{\text{II}}(\text{Cr}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}})$  permite estudiar el efecto de tener en la red bidimensional interacciones que compiten. El resultado es la observación de un comportamiento de tipo vidrio de espín<sup>7</sup> acompañado por un aumento drástico en los campos coercitivos de estos imanes que pueden pasar de tener valores de 750 Oe. en el compuesto puro de  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{III}}$ , a valores tan altos como 16.700 Oe en el compuesto mixto  $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}_{0.5}\text{Cr}^{\text{III}}_{0.5}]$  (Figura 2). Estos valores todavía se pueden aumentar más si el  $\text{Cr}^{\text{III}}$  se sustituye por un centro magnético más anisótropo como el  $\text{Ru}^{\text{III}}$ . En este caso se alcanzan valores de  $H_c$  de 22.000 Oe.<sup>8</sup>



**Figura 2.** Comparación de los ciclos de histéresis a 2 K de los compuestos  $[\text{CoCp}^*_2][\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{III}}(\text{ox})_3]$  (verde) y  $[\text{CoCp}^*_2][\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{ox})_3]$  (azul) con la disolución sólida  $[\text{CoCp}^*_2][\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{III}}_{0.5}\text{Fe}^{\text{III}}_{0.5}(\text{ox})_3]$  (rojo).

Un cambio en la naturaleza del catión insertado puede producir cambios drásticos en la estructura de la red inorgánica debido al efecto plantilla que ejerce este catión. Por ejemplo, un catión octaédrico del tipo  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  induce la formación de una red bimetalica tridimensional  $[\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}(\text{ox})_3]^-$  (Figura 3). Los compuestos de este tipo son imanes blandos con temperaturas críticas de hasta 7 K.<sup>9</sup> Comparados

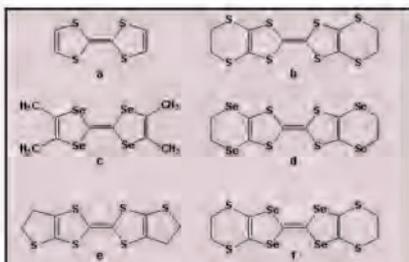


**Figura 3.** Estructura de la red aniónica quiral de fórmula general  $[\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}(\text{ox})_3]^-$  ( $\text{M}^{\text{II}} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ ;  $\text{M}^{\text{III}} = \text{Cr}, \text{Fe}$ ).

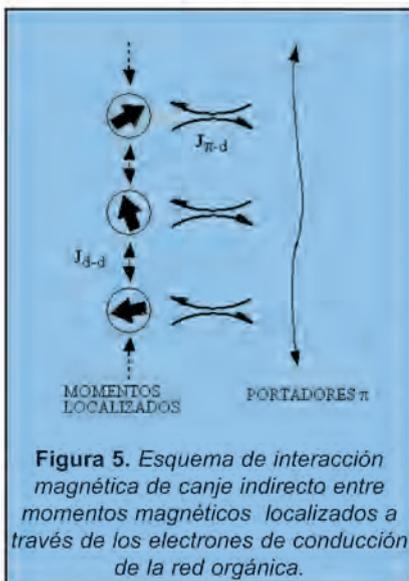
con sus análogos bidimensionales, estos compuestos presentan algunas características que los hacen interesantes en magnetismo molecular. En primer lugar, y a diferencia de las fases 2D, el comportamiento magnético de estos materiales es muy sensible al tamaño del catión. Así, si en lugar de utilizar el complejo  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  se parte del complejo análogo de hierro (II),  $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ , las  $T_c$ 's de los materiales híbridos resultantes se multiplican por dos. Esta observación indica que la red 3D es mucho menos rígida que la 2D. En segundo lugar, el hecho de que el catión sea quiral hace que la red magnética 3D también sea quiral. Por lo tanto, una misma red combina dos propiedades de interés: el ferromagnetismo y la actividad óptica. Esta aproximación molecular abre la posibilidad de diseñar imanes quirales y de observar efectos magneto-ópticos inusuales en estos materiales, como por ejemplo el dicroísmo magneto-quiral. En tercer lugar, la posibilidad de que el catión incorpore una tercera propiedad en el material hace que esta fase sea muy atractiva para construir materiales multifuncionales. Así, con el complejo  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  incorporamos también las propiedades luminiscentes del complejo en el material híbrido.<sup>10</sup>

## CONDUCTORES MAGNETICOS

Los materiales moleculares conductores y superconductores por una parte, y los materiales ferromagnéticos basados en moléculas por otra,



**Figura 4.** Dadores orgánicos de la familia del TTF: a) Tetrathiofulvaleno (TTF); b) Bis(etileneditio)-TTF (BEDT-TTF o ET); c) Tetra(metil)tetraselenofulvaleno (TM-TSF); d) Bis(etilenediseleno)-TTF (BEST); e) Bis(etilenedio)-TTF (BET-TTF); f) Bis(etileneditio)-TSF (BETS).



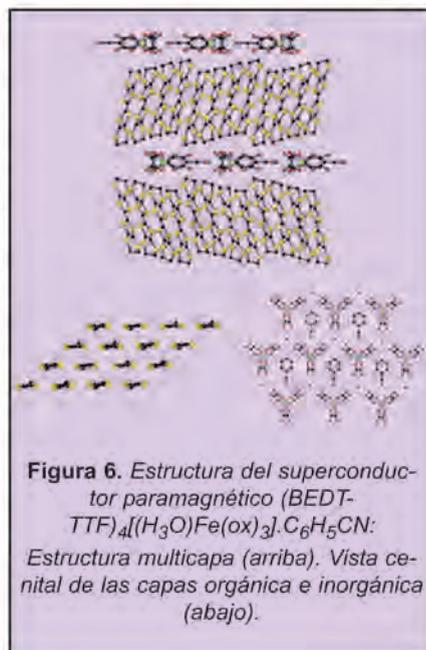
**Figura 5.** Esquema de interacción magnética de canje indirecto entre momentos magnéticos localizados a través de los electrones de conducción de la red orgánica.

han estado durante más de 20 años en la lista de "objetos químicos más buscados" en el área de los materiales moleculares funcionales. En la actualidad este objetivo ha evolucionado hacia un punto común: el de obtener materiales que combinen ambos tipos de propiedades. Típicamente estos materiales híbridos están formados por apilamientos segregados de moléculas orgánicas del tipo TTF y sus derivados (dadores  $\pi$ -electrónicos, **Figura 4**) que se encuentran parcialmente oxidadas y que permiten la deslocalización electrónica, separadas por aniones magnéticos inorgánicos. Además de la curiosidad del químico por diseñar materiales cada vez más complejos y exóticos, existen al menos dos razones físicas que justifican el interés creciente por este tipo de materiales. La primera está relacionada con posibilidad de observar la coexistencia

de ferromagnetismo y superconductividad. En general, se considera que estas dos propiedades cooperativas se excluyen mutuamente.<sup>11</sup> La coexistencia de ambas propiedades ha sido durante mucho tiempo objeto de debate en física del estado sólido y ha sido investigada tanto desde el punto de vista teórico como desde el punto de vista experimental en redes inorgánicas extendidas. En un sistema molecular, la débil interacción entre las dos subredes puede facilitar la observación de esta asociación de propiedades, aunque hasta el momento no se ha descubierto ningún material de este tipo. La segunda razón para investigar estos materiales se relaciona con el acoplamiento entre los electrones  $\pi$  y d de las dos subredes y sus consecuencias sobre las propiedades físicas del material. Dicho acoplamiento  $\pi$ -d puede producir una interacción indirecta de canje entre los momentos magnéticos localizados a través de los electrones de conducción de la parte orgánica (**Figura 5**). Este tipo de interacción se asemeja al mecanismo RKKY propuesto por los físicos del estado sólido para explicar las interacciones magnéticas en los metales de transición y de tierras raras y en sus aleaciones.<sup>12</sup> Sin embargo, los sistemas moleculares presentan diferencias significativas con respecto a los metales clásicos. Por una parte, la interacción de canje directo entre las dos subredes electrónicas es mucho más débil en el sistema molecular ya que los electrones de conducción se encuentran separados de los electrones responsables del magnetismo, mientras que en los metales clásicos ambos sistemas electrónicos se encuentran fuertemente acoplados. De hecho, la interacción directa en un metal ferromagnético como el gadolinio es intra-atómica e implica a los electrones desapareados del metal (electrones internos de tipo f) y a los electrones de conducción (principalmente de tipo s). Por otra parte, los conductores moleculares se caracterizan por presentar una fuerte correlación entre los electrones y por estructuras electrónicas de baja dimensionalidad, mientras que el modelo RKKY

supone electrones libres y una estructura electrónica isotrópica. Estas importantes diferencias justifican el intenso esfuerzo dedicado a sintetizar y caracterizar físicamente este nuevo tipo de materiales moleculares ya que pueden presentar comportamientos sorprendentes, como veremos a continuación.

La investigación sobre conductores magnéticos moleculares comenzó hace unos 15 años. La estrategia de síntesis más utilizada ha consistido en oxidar electroquímicamente un dador orgánico en presencia de una disolución que contiene un complejo metálico magnético que actúa como contraion para compensar la carga positiva del componente orgánico. Este método ha permitido obtener un gran número de sales radicales conductoras y magnéticas que crecen sobre el electrodo en forma de cristales. La mayoría son sales radicales del dador BEDT-TTF y de sus derivados con los aniones moleculares más simples, del tipo  $[\text{FeX}_4]^-$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}$ ) ó  $[\text{M}^{\text{III}}(\text{ox})_3]^{3-}$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Fe}$ ). Estas sales son semiconductoras, aunque también se han aislado algunas sales que muestran conductividad metálica y paramagnetismo<sup>13,14</sup> y dos familias de superconductores paramagnéticos.<sup>15,16</sup> La primera familia de superconductores paramagnéticos fue descubierta por P. Day y col. en cristales híbridos formados por capas superconductoras de BEDT-TTF (**Figura**



**Figura 6.** Estructura del superconductor paramagnético (BEDT-TTF)<sub>4</sub>[(H<sub>3</sub>O)Fe(ox)<sub>3</sub>].C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CN: Estructura multicapa (arriba). Vista cenital de las capas orgánica e inorgánica (abajo).

4) separadas por aniones trisoxalatometalato  $[M^{III}(ox)_3]^{3-}$  y moléculas de disolvente (Figura 6). En estos compuestos la temperatura crítica por debajo de la cual se observa la superconductividad varía entre 4 y 8.3 K y es muy sensible al disolvente utilizado pudiendo llegar a suprimirse. Esta observación pone de manifiesto que en los sistemas moleculares cambios sutiles en la estructura pueden tener consecuencias dramáticas en las propiedades. Por otra parte, y a diferencia de lo que sucede en los superconductores inorgánicos, no parece que la superconductividad sea sensible a la presencia de espines localizados. Ello indica que ambas subredes electrónicas son independientes. La segunda familia de superconductores paramagnéticos fue descubierta por H. Kobayashi y col. en materiales formados por el derivado seleniado BETS (Figura 4) y los aniones  $[FeX_4]^-$  ( $X = Cl, Br$ ). En este caso las dos subredes se encuentran más próximas y las interacciones  $\pi-d$ , aunque débiles, tienen efectos importantes sobre las propiedades físicas del material. En este sentido, el resultado más espectacular ha sido la observación de superconductividad inducida por un campo magnético externo.<sup>17</sup> Este resultado está aparentemente en contra de las leyes de la física ya que la aplicación de un campo magnético lo suficientemente fuerte destruye la superconductividad. Sin embargo, en este caso se observa justo lo contrario gracias a la presencia de momentos magnéticos en el seno del material. Una posible interpretación de tan sorprendente comportamiento supone la compensación entre el campo magnético que actúa sobre los espines electrónicos del superconductor y el campo de canje debido a los iones magnéticos.<sup>18</sup>

También se han obtenido conductores magnéticos con aniones moleculares más complejos y voluminosos como por ejemplo los polioxometalatos<sup>19</sup>. Estos clusters de óxidos metálicos de molibdeno, wolframio o vanadio han sido muy útiles para inducir nuevos tipos de empaquetamientos en la subred orgánica

y para generar materiales moleculares con coexistencia de electrones deslocalizados y momentos magnéticos localizados. Sin embargo, su elevada carga y tamaño han favorecido una fuerte localización electrónica en la subred orgánica, lo que ha llevado a conductividades eléctricas bajas y a comportamientos semiconductores en la mayoría de los casos.

Debido a la naturaleza molecular de los complejos magnéticos utilizados, todos los ejemplos anteriores se caracterizan por presentar un comportamiento paramagnético hasta temperaturas muy bajas. Para conseguir un comportamiento magnético cooperativo (ferromagnético, en particular), una posible vía consiste en utilizar como componente inorgánica una red aniónica polimérica en lugar de partir de una especie discreta. El primer logro en este sentido es muy reciente y utiliza como componente magnética a los complejos bimetalicos de oxalato con estructura en capas descritos en el apartado anterior. Comparada con la aproximación anterior, esta vía es mucho más exigente desde el punto de vista de la síntesis y del crecimiento cristalino. Implica la formación de la red polimérica inorgánica, mediante un autoensamblado de los componentes moleculares de partida  $[Cr(ox)_3]^{3-}$  y  $Mn^{2+}$ , al mismo tiempo que la molécula orgánica se oxida electroquímicamente y se empaqueta. Esta aproximación permite obtener cristales de un compuesto híbrido formado por capas alternadas de  $[MnCr(ox)_3]^-$  y de BEDT-TTF que es a la vez ferromagnético, por debajo de 5.5 K, y metálico, al menos hasta 0.2 K<sup>20</sup> (Figura 7). Metales como el hierro o el gadolinio también exhiben simultáneamente estas dos propiedades, pero a diferencia de éstos, en el compuesto anterior las dos subredes electrónicas, responsables del ferromagnetismo y de la conductividad, son independientes. Esto unido a la baja dimensionalidad, hacen que este material híbrido sea muy atractivo y original desde el punto de vista de su fenomenología física. De hecho, su comportamiento magnetorresistivo

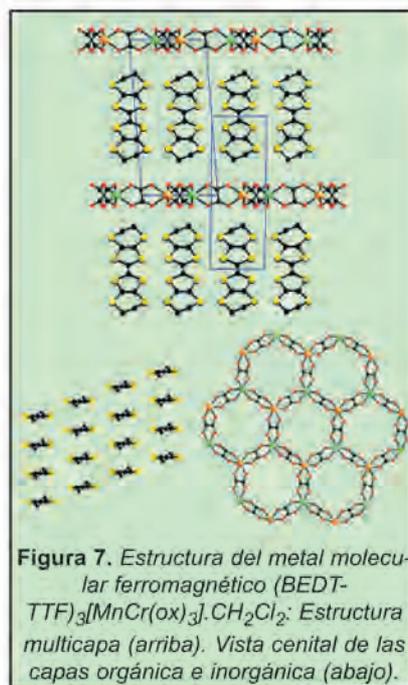
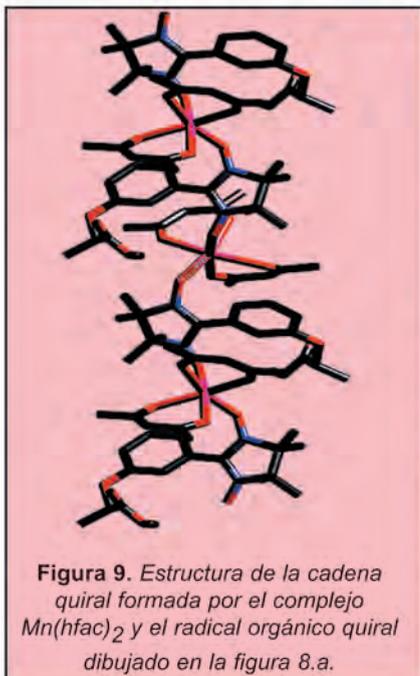
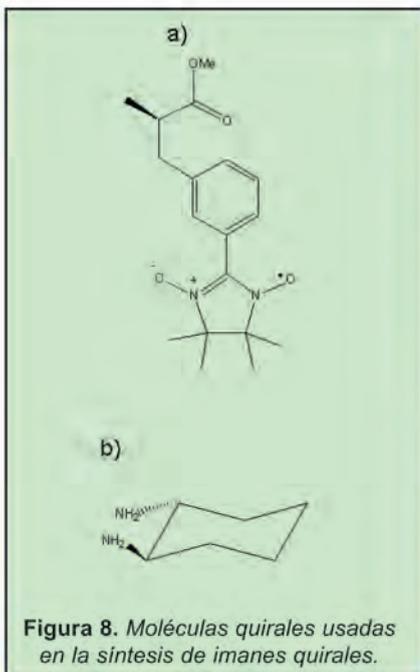


Figura 7. Estructura del metal molecular ferromagnético (BEDT-TTF)<sub>3</sub>[MnCr(ox)<sub>3</sub>].CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: Estructura multicapa (arriba). Vista cenital de las capas orgánica e inorgánica (abajo).

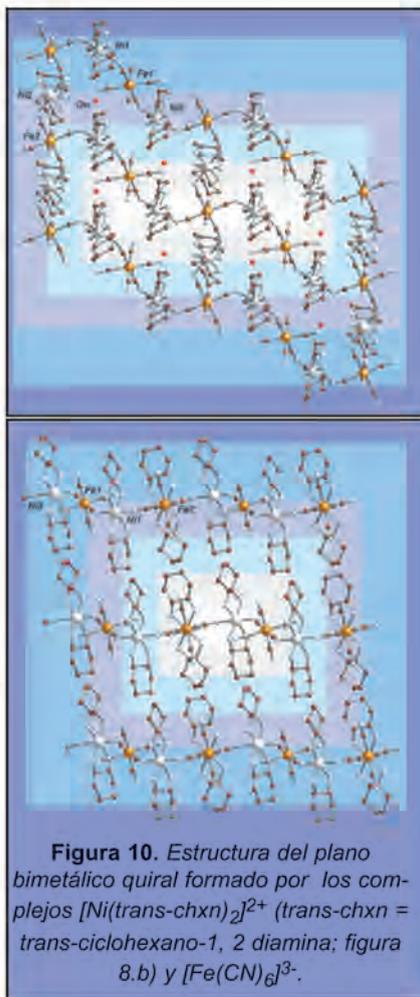
presenta una gran anisotropía y peculiaridades en la conductividad provenientes del campo magnético interno generado por la componente ferromagnética. Queda por demostrar si la ausencia de superconductividad se debe a la presencia de este campo magnético interno.

## MATERIALES MAGNÉTICOS QUIRALES

Una propiedad importante de las moléculas es la quiralidad. Es bien conocido que esta propiedad estructural de las moléculas produce una actividad óptica de las disoluciones o de los sólidos formados por estas moléculas. Este fenómeno también lo podemos inducir en un medio aquiral mediante la aplicación de un campo magnético (efecto Faraday). El acoplamiento entre ambos fenómenos, conocido como dicroísmo magneto-quiral, es un fenómeno que ha sido descubierto recientemente en un material quiral paramagnético.<sup>21</sup> Esto ha motivado la búsqueda de materiales ferromagnéticos quirales ya que en éstos la magnitud del dicroísmo magneto-quiral debería de ser mucho mayor. En el primer apartado hemos visto que una posible estrategia para obtener materiales magnéticos quirales consiste en utilizar como plantilla un complejo



quiral capaz de inducir el crecimiento a su alrededor de una red magnética quiral. Otra estrategia posible consiste en utilizar como ligando una molécula quiral. Con esta aproximación, J. Veciana y col. han obtenido un ferromagneto molecular quiral que se ordena a 3 K.<sup>22</sup> El compuesto está formado por el complejo  $Mn(hfac)_2$  ( $hfac$  = hexafluoracetilacetato) y un radical orgánico quiral enantiopuro del tipo nitronil-nitroxido (**Figura 8**). Este radical actúa como ligando bidentado coordinándose a dos complejos de  $Mn(hfac)_2$  para formar un sis-

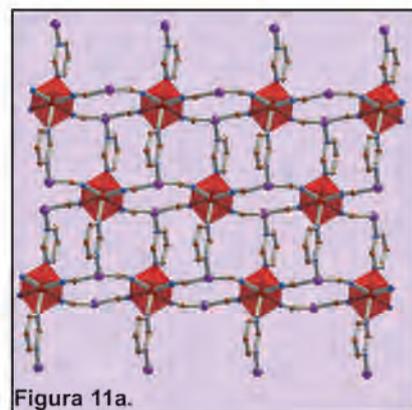


tema monodimensional (**Figura 9**). Una aproximación similar ha permitido a F. Romero y col. obtener cristales de un compuesto bimetalico bidimensional quiral que se ordena ferromagnéticamente a 14 K<sup>23</sup> (**Figura 10**). El ligando quiral que se utiliza en este caso es la  $trans$ -ciclohexano-1,2, diamina (**Figura 8**) que coordina al ion  $Ni(II)$  para formar el complejo quiral enantiopuro trisdiamina  $Ni(II)$ . El compuesto ferromagnético quiral se obtiene por reacción de este complejo con ferricianuro  $[Fe(CN)_6]^{3-}$ . Con estos ejemplos se pone de manifiesto cómo se puede aprovechar una propiedad específica de las entidades moleculares - la quiralidad - para diseñar materiales ferromagnéticos ópticamente activos.

## MATERIALES FOTOMAGNETICOS

Aquellos materiales en los cuales se puede inducir magnetismo mediante irradiación con luz tienen un interés considerable en cuanto a sus apli-

caciones como memorias, sensores y en el procesado de señales. Un ejemplo espectacular de la Química de Coordinación que ilustra la posibilidad de obtener estos compuestos se basa en el fenómeno conocido como "cruzamiento de espín" (spin crossover) ó transición de espín. Los compuestos de este tipo son generalmente complejos octaédricos de  $Fe(II)$ . En estos complejos el entorno de coordinación del  $Fe(II)$  es tal que su configuración electrónica es muy lábil y puede pasar reversiblemente del estado de bajo espín ( $S = 0$ ) al estado de alto espín ( $S = 2$ ) cuando se somete al compuesto a un estímulo externo como una variación térmica, la luz o la presión. En estado sólido la transición de espín es un fenómeno cooperativo que implica cambios estructurales y ópticos. Por lo tanto, puede producirse drásticamente a una temperatura dada y estar acompañado por una histéresis térmica elevada y cambios dramáticos de color. Dicha transición también puede ser inducida por la luz y se denomina entonces efecto LIESST (Light-Induced Excited Spin State Trapping). La mayor parte de complejos conocidos de este tipo son complejos mononucleares. Con el fin de aumentar el efecto cooperativo, una tendencia actual en este área es la de conectar estas entidades moleculares entre sí para formar redes poliméricas rígidas.<sup>24</sup> Un ejemplo que ilustra esta idea se muestra en la **Figura 11a**. El compuesto  $Fe(pmd)_2[Cu(CN)_2]_2$  ( $pmd$  = pirimidina) está formado por una red bimetalica 2D de  $Fe(II)$  y  $Cu(I)$  y presenta una transición de espín abrupta a 132 K con una histéresis de 10 K<sup>25</sup> (**Figura 11b**). Por otra parte, presenta un efecto LIESST



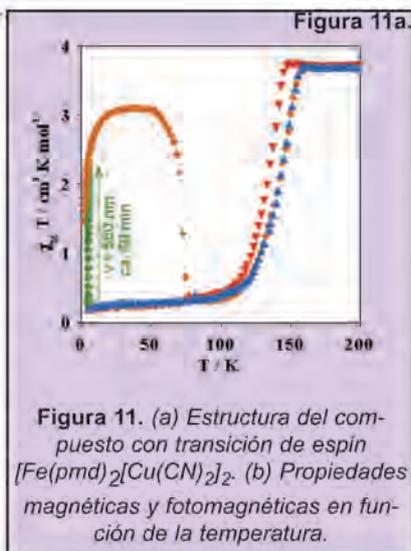


Figura 11. (a) Estructura del compuesto con transición de espín  $[\text{Fe}(\text{pmd})_2[\text{Cu}(\text{CN})_2]_2$ . (b) Propiedades magnéticas y fotomagnéticas en función de la temperatura.

espectacular a bajas temperaturas. Así, por debajo de 50 K una irradiación de la muestra con una lámpara de xenon produce una conversión del 100 % de las moléculas desde el estado de bajo espín al estado metaestable de alto espín. Por debajo de 30 K, la relajación desde este estado metaestable de alto espín es muy lenta y las moléculas se mantienen atrapadas en dicha configuración (el momento magnético apenas varía después de 17 horas !!!). A temperaturas mayores la relajación se acelera, pero se observa que, incluso a 60 K, una fracción importante del estado metaestable se mantiene después de varios minutos.

El desarrollo más obvio de este tipo de investigación es el de tratar de aumentar las temperaturas a las que ocurren estos fenómenos termomagnéticos, fotomagnéticos e incluso piezomagnéticos para aproximarlos a la temperatura ambiente. Otra posibilidad de estas moléculas magnéticas biestables en el contexto de los materiales multifuncionales híbridos es la de incorporarlas en el seno de redes magnéticas ó conductoras. La idea es la de tratar de controlar reversiblemente dichas propiedades con ayuda de una transición de espín inducida por la luz, por ejemplo. Es de esperar que los cambios de volumen inducidos en la molécula por dicha transición afecten a las propiedades de la subred magnética o conductora. Aunque se han hecho algunos intentos, este objetivo todavía no se ha alcanzado.

## CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

En este artículo he tratado de ilustrar con algunos ejemplos las enormes posibilidades que ofrece la química molecular para preparar materiales multifuncionales, principalmente materiales híbridos formados por una combinación de dos componentes moleculares funcionales. Por el momento la aproximación híbrida ha sido muy útil para aumentar la complejidad estructural y electrónica del sistema. Mediante la construcción de materiales formados por dos componentes moleculares se ha mostrado que es posible combinar en un mismo material dos subredes electrónicas que pueden coexistir e incluso interaccionar. Aunque la mayor parte de estos materiales no pueden considerarse multifuncionales, la obtención de estos híbridos representa la etapa crítica hacia la multifuncionalidad. La ingeniería cristalina necesaria para diseñar un sólido que muestre dos propiedades físicas de interés (ferromagnetismo, conductividad metálica, superconductividad, óptica no lineal) está justo en sus inicios pero ya ha proporcionado los primeros frutos tanto en lo referente a la creación de nuevos tipos de materiales (imanes conductores, superconductores paramagnéticos, imanes quirales,...), como a la observación de nuevos fenómenos físicos (superconductividad inducida por un campo magnético).

Es de esperar que la imaginación del químico y su pasión por crear objetos cada vez más complejos proporcione en el futuro muchos más ejemplos de este tipo. En este sentido, ha de señalarse que la aproximación híbrida hacia la multifuncionalidad no se limita a los materiales cristalinos. Utilizando la química molecular también es posible preparar películas híbridas formadas por dos subredes electrónicas que pueden mostrar multifuncionalidad. Un ejemplo lo constituye el uso de la técnica de Langmuir-Blodgett para preparar películas ultrafinas (de unos pocos nanómetros de espesor) formadas por un número controlado de monocapas de moléculas organizadas en dos

dimensiones. Mediante la utilización de dos tipos de moléculas funcionales, una inorgánica y magnética, y otra orgánica del tipo TTF, se consiguen preparar películas en las cuales coexisten momentos magnéticos localizados y electrones deslocalizados.<sup>26</sup>

Evidentemente los logros en este campo dependen en gran medida de un esfuerzo conjunto de químicos sintéticos (orgánicos e inorgánicos), químico-físicos, físicos y químicos del estado sólido y teóricos. De hecho, gracias a la larga tradición de los grupos europeos para colaborar en el área de los materiales moleculares (en particular, en los materiales magnéticos y en los conductores moleculares), Europa se encuentra situada en la vanguardia de la investigación sobre materiales moleculares multifuncionales, al mismo nivel que Japón y ciertamente por delante de los Estados Unidos. Dentro de Europa, los grupos españoles ocupan un lugar destacado y están jugando actualmente un papel de liderazgo. No es casual entonces que muchos de los logros que se han descrito en este artículo provengan de laboratorios españoles.

## AGRADECIMIENTOS.

Es un placer expresar mi agradecimiento a todos aquellos colegas y amigos que han contribuido al desarrollo de este área de investigación. Sus nombres aparecen en las referencias. Algunos de los resultados que aquí se describen han sido desarrollados en el marco del proyecto MAT2001-3507.

## REFERENCIAS

1. K. Awaga, E. Coronado, M. Drillon, *MRS Bull.* **2000**, *11*, 52.
2. E. Coronado, M. Clemente-Jeón, J. R. Galán-Mascarós, C. Giménez-Saiz, C. J. Gómez-García, E. Martínez-Ferrero, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 3955.
3. S. Decurtins, R. Pellaux, A. Hauser, M. E. Von Arx. *Magnetism: A Supramolecular Function*, NATO ASI Series, vol. C-484, O. Kahn (Ed.). Kluwer Academic Publishers, 1996 p. 487.
4. (a) H. Tamaki, Z.J. Zhong, N. Matsumoto, S. Kida, M. Koikawa, N. Achiwa, Y. Hashimoto, H. Okawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6974; (b) C. Mathonière, J. Nuttall, S.G. Carling, P. Day, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1201.
5. (a) M. Clemente-León, E. Coronado, J.R. Galán-Mascarós, C.J. Gómez-García, *Chem. Commun.* (1997) p. 1727; (b) E. Coronado, J.R. Galán-Mascarós, C.J. Gómez-García, J. Enslin, P. Gütllich, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 552.
6. E. Coronado, J. R. Galán-Mascarós, C. J. Gómez-García, J. M. Martínez-Agudo, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 558.
7. A. Battacharjee and S. Iijima, *Phys. Stat. Sol. (a)* **1997**, *159*, 503.
8. E. Coronado, J. R. Galán-Mascarós, C. J. Gómez-García, J. M. Martínez-Agudo, *Synth. Met.* **2001**, *122*, 501.
9. (a) E. Coronado, J. R. Galán-Mascarós, C. J. Gómez-García, J. M. Martínez-Agudo, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 113; (b) R. Andres, M. Brissard, M. Gruselle, C. Train, J. Vaisserman, B. Malezieux, J. P. Jamet, M. Verdaguer, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 4633.
10. (a) S. Decurtins, H. W. Schmalte, R. Pellaux, P. Schneuwly, A. Hause, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1451; (b) A. Hauser, H. Riesen, R. Pellaux, S. Decurtins, *Phys. Lett.* **1996**, *261*, 313.
11. T. Matsubara, A. Kotani, *Superconductivity in Magnetic and Exotic Materials*, Springer Series in Solid State Science, vol. 52, Springer Berlin, **1984**
12. J. R. Elliott, *Magnetism*, vol. //A, Rado & Suhl (Eds.), Academic Press, New York, **1965**, p. 385
13. (a) P. Day, M. Kurmoo, T. Mallah, I. R. Marsden, M. L. Allan, R. H. Friend, F. L. Pratt, W. Hayes, D. Chasseau, G. Bravic and L. Ducasse, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10722; (b) S. Rashid, S.S. Turner, P. Day, J.A.K. Howard, P. Guinneau, E.J.L. McInnes, F.E. Mabbs, R.J.H. Clark, S. Firth, T. Biggs, *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 2095.
14. E. Coronado, L. R. Falvello, J. R. Galán-Mascarós, C. Giménez-Saiz, C. J. Gómez-García, V. N. Lauhkin, A. Pérez-Benitez, C. Rovira, J. Veciana, *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 984.
15. M. Kurmoo, A. W. Graham, P. Day, S. J. Coles, M. B. Hursthouse, J. M. Caulfield, J. Singleton, L. Ducasse, P. Guionneau, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 12209.
16. H. Kobayashi, H. Tomita, T. Naito, A. Kobayashi, F. Sakai, T. Watanabe, P. Cassoux, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 368.
17. S. Uji, H. Shinagawa, T. Terashima, T. Yakabe, Y. Terai, M. Tokumoto, A. Kobayashi, H. Tanaka, H. Kobayashi, *Nature* **2001**, *410*, 908.
18. O. Cepas, R. H. McKenzie, J. Merino, *Phys. Rev. B*, **2002**, *65*, 100502.
19. E. Coronado, C. J. Gomez-García, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 273.
20. E. Coronado, J.R. Galán-Mascarós, C.J. Gómez-García, V. Lauhkin, *Nature* **2000**, *408*, 447.
21. G. L. J. A. Rikken, E. Raupach, *Nature* **1997**, *390*, 493.
22. M. Minguet, D. Luneau, E. Lhotel, V. Villar, C. Paulsen, D. B. Amabilino, J. Veciana, *Angew. Chem, Int. Ed.* **2002**, *41*, 586.
23. E. Coronado, C. J. Gómez-García, A. Nuez, F. M. Romero, E. Rusanov, H. Stoeckli-Evans, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 4615.
24. J. A. Real, A. B. Gaspar, V. Niel, M. C. Muñoz, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *236*, 121.
25. V. Niel, A. Galet, A. B. Gaspar, M. C. Muñoz, J. A. Real, *Chem. Commun.* **2003**, 1248.
26. M. Clemente-León, E. Coronado, P. Delhaes, C. J. Gómez-García, C. Mingotaud, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 574.