

# VIDA CIENTÍFICA

Comenzamos esta sección con un tercer trabajo de la serie "Nuevos Materiales" que versa sobre materiales moleculares orgánicos. Los profesores Gema de la Torre y Tomás Torres de la Universidad Autónoma de Madrid nos han brindado una exhaustiva exposición de estas estructuras orgánicas, poniéndonos como ejemplo la familia de las Ftalocianinas, describiendo sus propiedades eléctricas y ópticas y sus aplicaciones presentes y futuras.

Entre las colaboraciones, disponemos de temas tan diversos y actuales como los algoritmos genéticos o la contaminación de acuíferos por nitratos; la semblanza del Dr. Yang, Premio Nobel de Física de 1956, como continuación del trabajo sobre la violación de la paridad que apareció en el número anterior; y una generalización del teorema sobre extensión de funciones reales, haciéndolo extensivo a las funciones continuas. Como veis, ampliamos el abanico de temas científicos y esperamos que nos sugiráis aquellos aspectos de la Ciencia que más interés os suscitan, con objeto de buscar a los profesores o investigadores más adecuados para la realización de los mismos.

Entre los Premios científicos de relieve internacional hemos incluido los Premios Príncipe de Asturias, ya que, además, en 1998 se concedieron a dos físicos españoles, Pedro Echenique y Emilio Méndez.

Por último, contamos con la colaboración del Profesor Javier San Martín, de la Facultad de Filosofía de la UNED, en la que, al hilo del último libro de Gustavo Bueno, hace unas reflexiones sobre si la Ciencia forma parte o no de la Cultura universal.

## NUEVOS MATERIALES

### Parte III: Materiales Moleculares Orgánicos: el Ejemplo de las Ftalocianinas

#### 1. INTRODUCCIÓN

Los *Materiales Moleculares*<sup>1</sup> están constituidos por unidades

moleculares de origen orgánico o metaloorgánico que pueden ser sintetizadas individualmente y organizadas, en una segunda etapa, en algún tipo de fase condensada (cristal, cristal-líquido, película fina...) (*Figura 1*). Estos *sistemas supramoleculares* presentan propiedades eléctricas, ópticas o magnéticas no convencionales, semejantes en algunos casos a las de los metales.

El hecho de que los materiales moleculares estén siendo cada vez más solicitados para su aplicación en diversas áreas tecnológicas<sup>2</sup> deriva de la diversidad y manejabilidad de estos sistemas.

Dada la pequeña magnitud de las fuerzas intermoleculares en la fase condensada (fuerzas hidrófobas, van der Waals, etc.), se puede afirmar que las propiedades del mate-

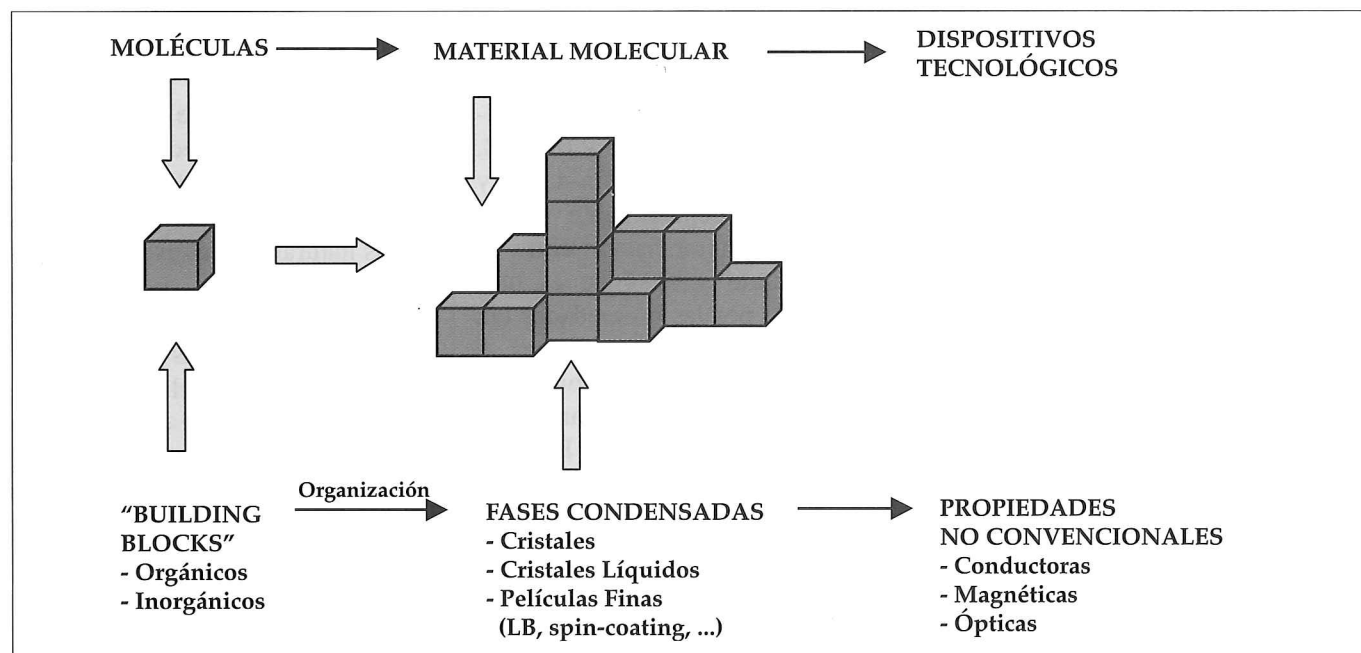


Figura 1. Materiales Moleculares.

rial molecular provienen de las características físico-químicas de las unidades moleculares aisladas, así como de la disposición relativa que éstas adoptan en dicha fase. La gran *versatilidad* de la síntesis orgánica ofrece la posibilidad de introducir variaciones sobre una estructura base, de manera que modificaciones en la composición química puedan dar lugar a distintas propiedades físicas macroscópicas. De esta manera es posible *modular* las propiedades del material en función de la aplicación que se le demande.

Una de las características más interesantes de los materiales moleculares es la posibilidad de controlar la *arquitectura supramolecular*, lo que puede permitir fabricar dispositivos a escala nanométrica (*miniaturización*), objetivo éste de gran interés tecnológico.<sup>2</sup>

Alguno de los inconvenientes que, en general, presentan este tipo de materiales a la hora de su aplicación industrial son su falta de estabilidad química, térmica, fotoquímica o electromagnética y su baja reproducibilidad, es decir, la pérdida de sus propiedades físicas después de un número determinado de ciclos de actuación. Por otro lado, una limitación en la obtención de materiales orgánicos es la necesidad de diseñar y preparar *estructuras supramoleculares ordenadas*. La elaboración de los materiales mediante la organización en fases condensadas de las unidades moleculares es un problema que no ha sido resuelto de forma definitiva.

Existen diferentes tipos de fases condensadas en los que pueden organizarse estas unidades moleculares. La característica común de todas estas estructuras es que las moléculas ajustan sus propias posiciones para alcanzar un mínimo termodinámico. Ejemplos de ellas son, entre otras, los *crisales líquidos*<sup>3,4</sup> y las *películas finas*.<sup>5</sup> La preparación de estas películas puede llevarse a cabo empleando diferentes técnicas, como sublimación a vacío, spin-coating, y la de Langmuir-Blodgett. Esta última técnica permite la obtención de películas *homogéneas, ordenadas* y de *espesor controlado* de moléculas anfifílicas.

Las propiedades conductoras<sup>6</sup> y magnéticas<sup>7</sup> de los materiales moleculares han sido hasta ahora objeto principal de estudio para su aplicación en diferentes áreas tecnológicas. Sin embargo, se habla ya de la sustitución paulatina del electrón por el fotón y se puede aventurar que, en la actualidad, nos encontramos en la era de la *fotónica*, como etapa intermedia entre la *electrónica* y la *fotónica*.<sup>8</sup> Ejemplo de ello es la comercialización de los dispositivos ("displays") de cristales líquidos y el uso masivo de las fibras ópticas en la tecnología de las comunicaciones, aplicaciones en las que fotones y electrones se usan simultáneamente. En este área, los materiales orgánicos con propiedades ópticas no lineales pueden desempeñar un papel fundamental en la manipulación y procesado de señales ópticas, como interruptores y moduladores, ya que ofrecen serias ventajas sobre los materiales inorgánicos.

## 2. FTALOCIANINAS COMO MATERIALES MOLECULARES

Entre la amplia variedad de compuestos orgánicos que pueden ser utilizados para la fabricación de los materiales moleculares se encuentran los **Metalomacrociclos**. Dentro de este grupo, cabe destacar la familia de las **Ftalocianinas**<sup>9</sup> (**Pcs**) por sus particulares características electrónicas y químico-físicas.

Las ftalocianinas son macrociclos aromáticos planos, constituidos por cuatro unidades de isoindol unidas por sus posiciones 1,3 a través de átomos de nitrógeno. Su estructura consta de 42 electrones  $\pi$  que se extienden sobre 40 átomos. Sin embargo, la deslocalización electrónica tiene lugar preferentemente sobre el anillo interior, de manera que el ligando ftalocianina se considera formalmente como un sistema aromático formado por 16 átomos y 18 electrones  $\pi$ , al que se encuentran condensados cuatro anillos de benceno que conservan su estructura electrónica (*Figura 2*).

Las ftalocianinas se caracterizan por su elevada *estabilidad*, tanto térmica como química: algunas pueden ser calentadas hasta 500°C a vacío sin descomposición y resisten la acción de ácidos no oxidantes y bases. También son ópticamente estables, tolerando radiaciones electromagnéticas de gran intensidad.

Una de las características que sitúa a estos compuestos en una posición tan destacada dentro del área de los materiales moleculares es su gran *versatilidad*. Los átomos de hidrógeno de la cavidad central

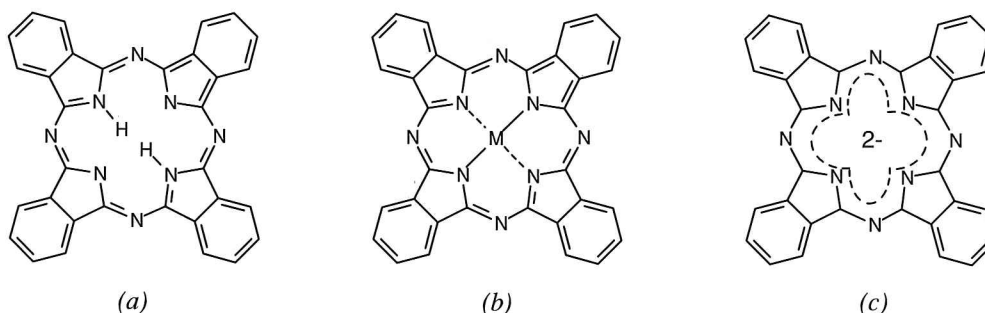


Figura 2. (a) Ftalocianina libre; (b) Metalofthalocianina; (c) Dianión ftalocianinato.

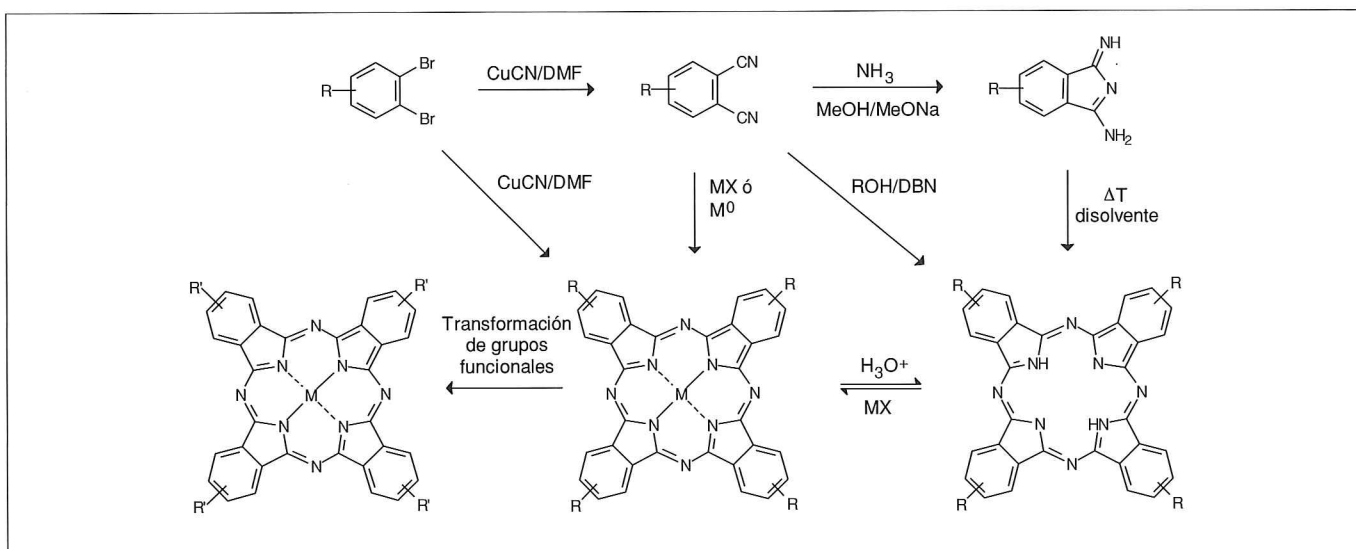


Figura 3. Métodos de síntesis de ftalocianinas.

de la ftalocianina pueden reemplazarse por más de 70 elementos de la tabla periódica.<sup>9</sup>

Las ftalocianinas no sustituidas son compuestos muy insolubles y únicamente pueden ser disueltos en disolventes aromáticos de alto punto de ebullición (quinolina, clorobenceno,  $\alpha$ -cloronaftaleno) o en ácidos minerales fuertes. La solubilidad es, sin embargo, un requisito fundamental que debe cumplir un compuesto orgánico para poder convertirse en un material, ya que facilita su procesado en diferentes tipos de fases condensadas. Así, la introducción de sustituyentes lipófilos de tipo alquil, alcoxi y tioeter en los anillos bencénicos conduce a derivados altamente solubles en disolventes orgánicos. También se han introducido una gran variedad de grupos funcionales, así como sustituyentes de tipo éter corona, azacorona y tiocorona que, además de solubilidad, aportan interesantes propiedades de organización a nivel supramolecular. Cuando los sustituyentes periféricos son, entre otros, ácidos sulfónicos, carboxílicos y fosfónicos se obtienen ftalocianinas solubles en agua. Una de las áreas científicas de gran interés donde se emplean ftalocianinas hidrosolubles es la terapia fotodinámica del cáncer (PDT).<sup>10</sup>

La síntesis de ftalocianinas portadoras de los mismos sustituyentes en los cuatro anillos de isoindol puede llevarse a cabo por ciclotetra-

merización de diferentes precursores adecuadamente sustituidos o por funcionalización posterior sobre el anillo ya formado. Las vías de síntesis más generales se representan en la Figura 3.

Las rutas más ampliamente utilizadas consisten en calentar, en un disolvente de alto punto de ebullición, una mezcla de ftalonitrilo con una sal metálica y así obtener metaloftalocianinas, o bien la autocondensación de 1,3-diiminoisoindolinas para preparar los ligandos libres.

La estructura base del anillo de ftalocianina puede ser alterada, dando lugar a una serie de derivados conocidos como *Análogos de ftalocianina*. Las modificaciones más comunes son: a) sustitución de átomos en el sistema tetraazatetrabenzoporfirínico; b) extensión en el plano del sistema aromático; c) formación de dímeros u oligómeros; d) variación en el número de unidades isoindólicas; e) sustitución de una o varias unidades de isoindol por otros sistemas (hetero-) aromáticos. En la Figura 4 se encuentran representados algunos de estos análogos.

Las múltiples modificaciones que pueden efectuarse sobre el anillo de ftalocianina facilitan la variación de los parámetros físico-químicos de los compuestos, lo que permite modular y optimizar las propiedades físicas de éstos. Un ejemplo de ello es la modulación de sus propiedades ópticas.

La ftalocianinas son compuestos que absorben radiaciones correspondientes a la luz visible y que presentan una alta estabilidad óptica. Por este motivo, han sido empleadas tradicionalmente como colorantes y pigmentos en la industria textil y de las pinturas.<sup>11</sup> Además, el elevado coeficiente de extinción de las ftalocianinas y la posición de sus bandas en el espectro electrónico de absorción posibilita su uso como fotosensibilizadores en la terapia fotodinámica del cáncer.<sup>10</sup>

El espectro de UV-visible de una ftalocianina libre presenta dos bandas de absorción en el visible, generalmente entre 620-700 nm, asociadas a transiciones  $\pi \rightarrow \pi^*$  HOMO-LUMO y que se denominan bandas Q. La existencia de dos bandas se debe a que el LUMO se corresponde con un par de orbitales moleculares no degenerados. La mayor simetría de los ftalocianinatos metálicos ( $D_{4h}$ ) frente al ligando libre ( $D_{2h}$ ), provoca la total degeneración de los orbitales componentes del LUMO, conduciendo a una única banda de absorción en el visible. En el espectro se observa también la aparición de dos bandas de origen vibrónico, situadas a una longitud de onda menor que la banda Q y de una banda ancha en el ultravioleta cercano, denominada banda B o Soret, que está relacionada con transiciones  $\pi \rightarrow \pi^*$  desde otros orbitales ocupados de menor energía al LUMO. Los espectros de una ftalo-

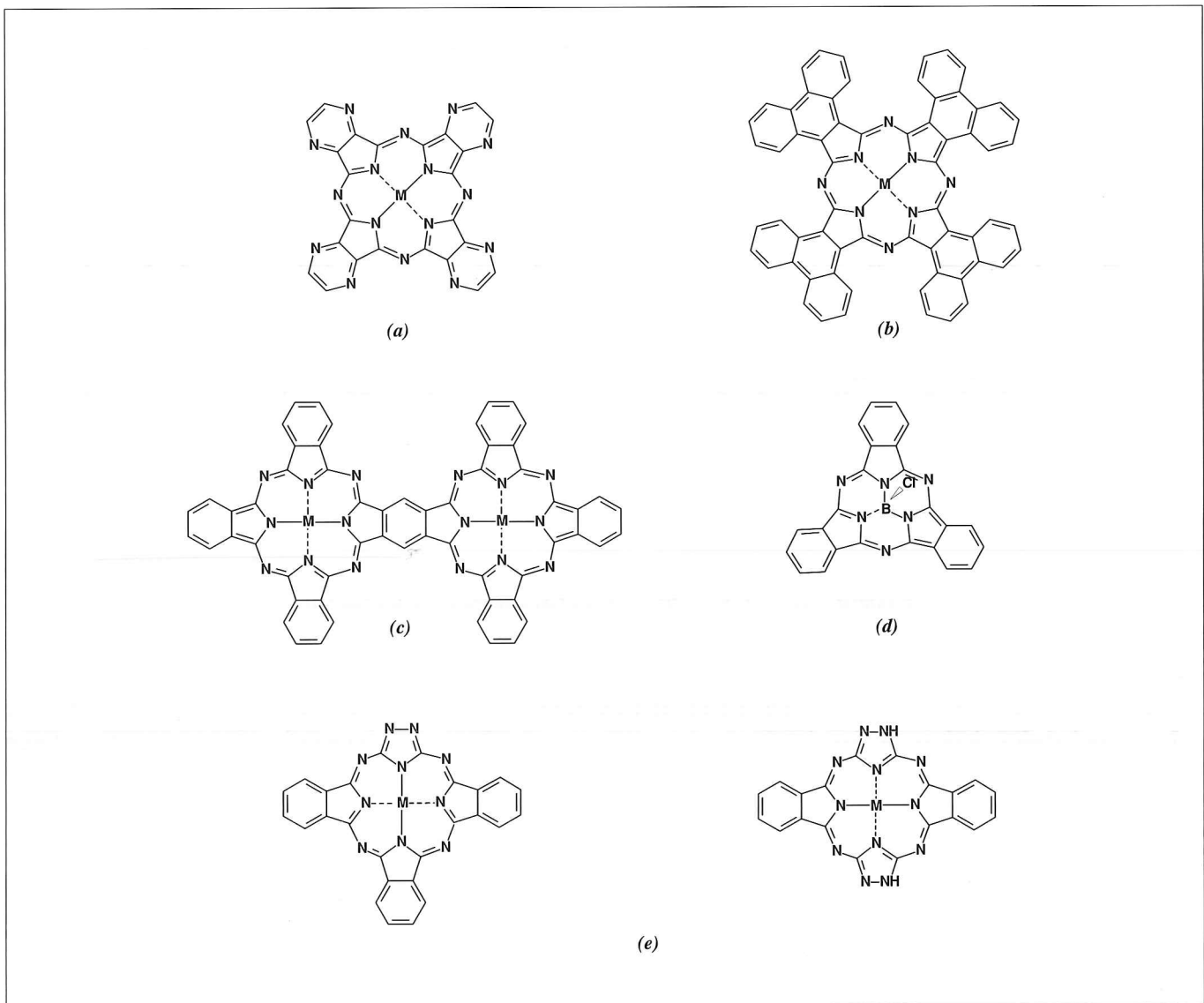


Figura 4. Análogos de ftalocianina: (a) Pirazinoporfirazina; (b) Fenantrenocianina; (c) Diftalocianina; (d) Subftalocianina; (e) Triazoloftalocianina (izquierda) y Triazolohemiporfirazina (derecha).

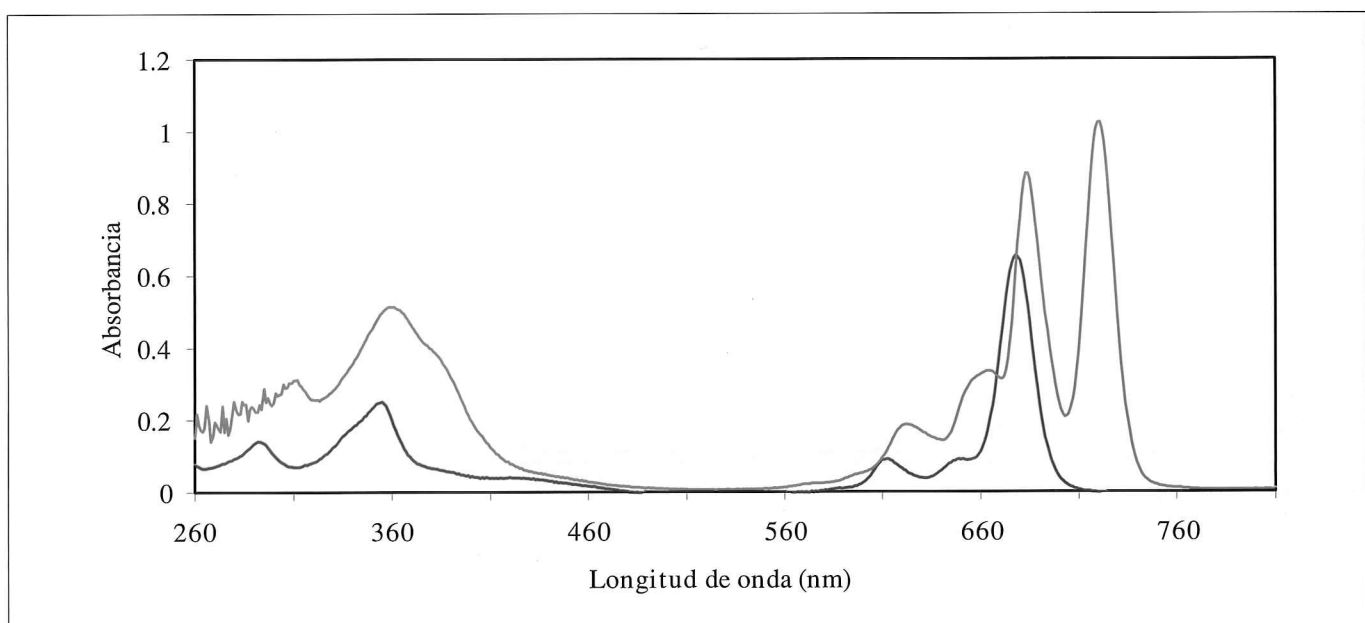


Figura 5. Espectro UV-visible de: ftalocianina libre (línea verde) y ftalocianinato de níquel (línea azul).

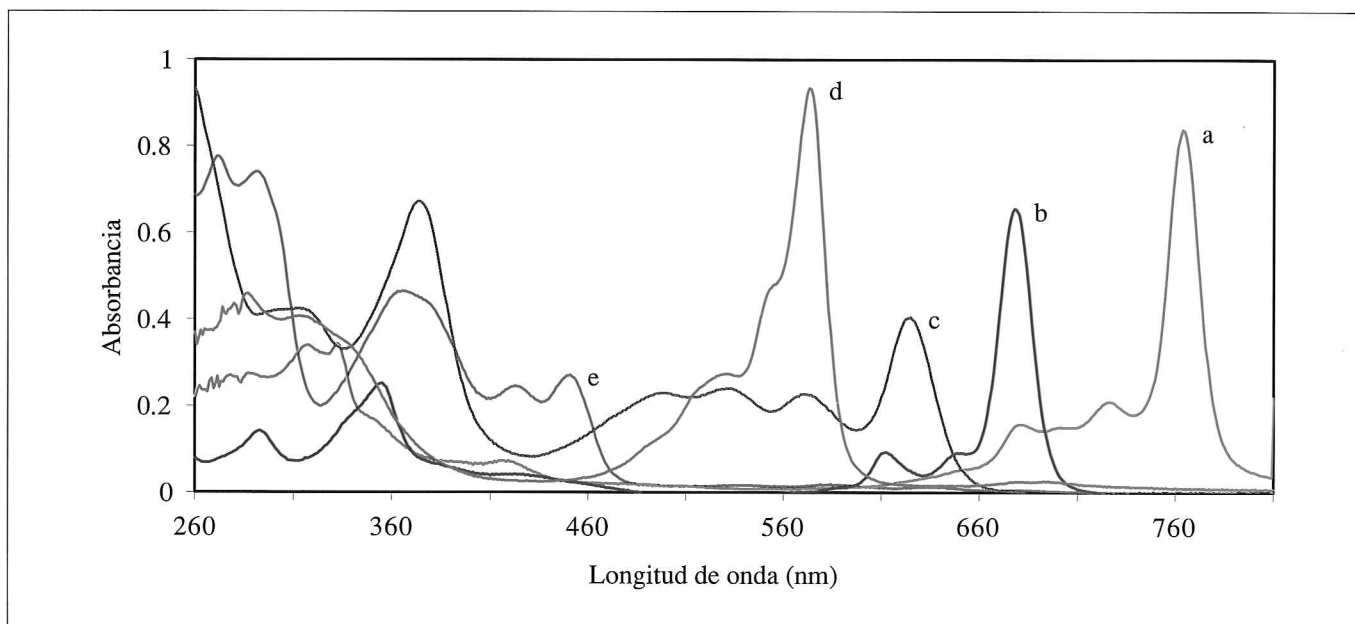


Figura 6. Espectros UV-visible de: a) naftalocianina de níquel (II); b) ftalocianina de níquel (II); c) triazoloftalocianina de níquel (II); d) subftalocianina de boro (III); e) triazolohemiporfirazina de níquel (II).

cianina libre y otra metalada se muestran en la Figura 5.

Las propiedades ópticas de las ftalocianinas se ven enriquecidas por su versatilidad química. El átomo central modula las propiedades espectrales en función de su naturaleza o estado de oxidación. También es posible modular la posición de la banda Q mediante la extensión de la estructura aromática del macrociclo, por condensación de anillos bencénicos, o por alteración de la estructura base del anillo de ftalocianina, tal y como muestra la Figura 6. Estos cambios en la longitud de onda de absorción se reflejan en un cambio en el color del macrociclo en cuestión (ver Foto).

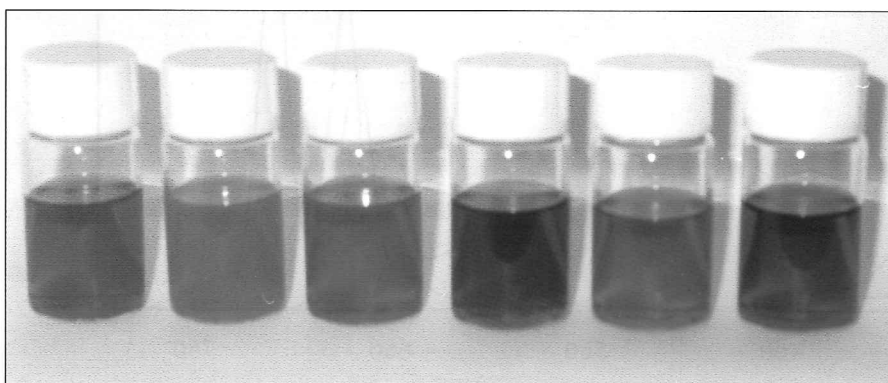
### ORGANIZACIÓN DE FTALOCIANINAS

La aplicabilidad de las ftalocianinas como materiales moleculares se basa en la formación de *estructuras supramoleculares ordenadas*. Las moléculas de ftalocianina presentan una tendencia natural a ordenarse en fases cristalinas por apilamiento de los anillos aromáticos. Sin embargo, su versatilidad estructural y su tendencia a la autoorganización debida a las fuerzas atractivas entre anillos aromáticos (interacciones  $\pi$ - $\pi$ ), facilitan la obtención de otros tipos de fases condensadas.

Una de las estrategias empleadas para conseguir la organización de los anillos de ftalocianina es la sus-

titución periférica con cuatro o más cadenas lipófilas flexibles. De esta manera pueden obtenerse fases líquido cristalinas en un amplio rango de temperaturas, las denominadas *mesofases discóticas columnares*<sup>4</sup> (Figura 7). En ellas, los sustituyentes forman un medio cuasi-líquido alrededor de los núcleos aromáticos planos, que se encuentran superpuestos formando columnas con disposiciones bidimensionales de diferentes simetrías (hexagonal, tetragonal).

Las ftalocianinas pueden organizarse también en otro tipo de fases condensadas: las *películas finas*. La preparación de estas películas permite su incorporación como componentes de dispositivos electrónicos. Las técnicas empleadas para la formación de estas películas son, entre otras, la sublimación a vacío, dispersión en una matriz polimérica y el "spin-coating" (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. Un método especialmente atractivo para la preparación de películas de ftalocianina es la técnica de Langmuir-Blodgett,<sup>12</sup> que permite acceder a estructuras constituidas por multicapas de espesor controlado.



Disoluciones en diclorometano de (derecha a izquierda) naftalocianina de níquel (II), ftalocianina de níquel (II), triazoloftalocianina de níquel (II), subftalocianina de boro (III) y triazolohemiporfirazina de níquel (II).



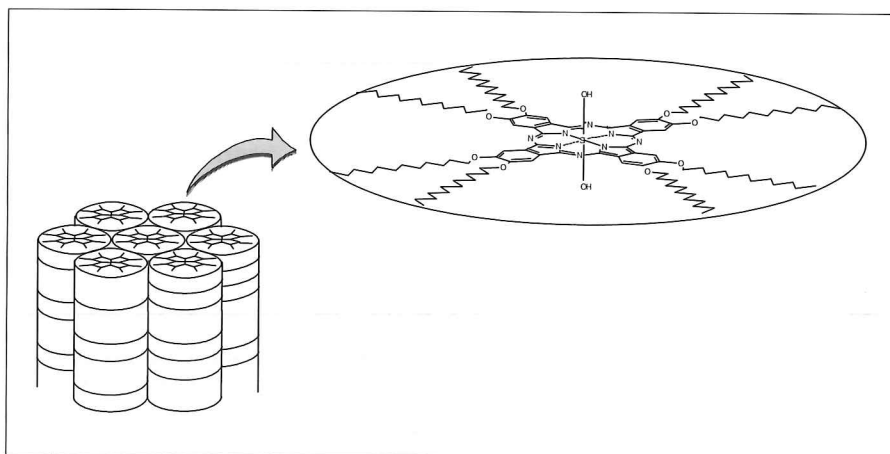


Figura 7. Mesofase discótica columnar de una ftalocianina.

### PROPIEDADES FÍSICAS EN ESTRUCTURAS SUPRAMOLECULARES

La organización de las ftalocianinas en estructuras supramoleculares adecuadas permite que se mantenga, mejore o incluso se origine una propiedad física a nivel macroscópico.

Entre las propiedades más estudiadas de las ftalocianinas se encuentran las propiedades conductoras,<sup>13</sup> englobándose estos compuestos en el grupo de *las materias moleculares semiconductoras*. Para que un conjunto de moléculas conjugadas se convierta en un sistema conductor es necesario un apilamiento cofacial de las mismas, que permita la creación de bandas de conducción por la interacción de los orbitales  $\pi$  de moléculas adyacentes. Es posible obtener así una conductividad preferencial a lo largo del eje de apilamiento (*conductividad unidimensional*).

Las ftalocianinas generalmente cristalizan de manera que la organización de las moléculas no es la adecuada para que se den interacciones  $\pi$ - $\pi$  favorables entre los ligandos macrocíclicos, lo que origina sustancias con conductividades en el rango de los aislantes. Esta inadecuada organización en el estado cristalino puede solventarse mediante el dopado oxidante o reductor de los macrociclos. Se obtienen de este modo estructuras cristalinas en las que se da un solapamiento eficaz de los orbitales moleculares por apilamientos cofa-

ciales de los metalomacrociclos, además de generarse transportadores de carga indispensables para la aparición de conductividad. Se han medido así conductividades cercanas a  $10^3$  S·cm<sup>-1</sup> en una ftalocianina de níquel dopada [NiPc(ClO<sub>4</sub>)<sub>0.42</sub>].

Entre las estrategias sintéticas empleadas para conseguir el apilamiento cofacial de las ftalocianinas y un aumento de los valores de conductividad, cabe destacar la formación de polímeros mediante la introducción de ligandos puente (estrategia "Shish-Kebab" o "Broche-ta") (Figura 8). De esta manera es posible variar de forma sistemática la distancia entre anillos en función de la naturaleza del ligando. La estructura básica de estos materiales semiconductores intrínsecos consiste en una agrupación lineal de átomos metálicos de transición unidos a través de los ligandos bidentados contenedores de electrones (pirazina, tetrazina, cianuro, etc.), estructura unidimensional que se encuentra estabilizada por ftalocianinatos (Pc<sup>2-</sup>) tetradentados que complejan cada átomo central por su plano ecuatorial. Se obtienen así estructuras columnares cuasi-unidimensionales de macrociclos metalados de carácter semiconductor ( $\sigma = 10^{-1}$ - $10^{-2}$  S·cm<sup>-1</sup>).

La formación de fases líquido cristalinas permite a su vez un apilamiento eficaz de los anillos de ftalocianina (Figura 7). Algunos estudios revelan un aumento de la conductividad al pasar del sólido a la mesofase. La conductividad en la

mesofase hexagonal se atribuye a una elevada movilidad unidimensional de los transportadores de carga a través del sistema  $\pi$  de los macrociclos apilados.

### APLICACIONES DE FTALOCIANINAS

Las películas de ftalocianina han sido aplicadas en diversas áreas tecnológicas, haciendo uso de las propiedades que presentan estos compuestos. Una de ellas es la fabricación de sensores de gases, aprovechando la alteración que sufre la semiconductividad de estos macrociclos por la adsorción o desorción de gases reductores y oxidantes (monóxido y dióxido de nitrógeno o amoníaco, entre otros).

Algunas películas de ftalocianina han sido empleadas para la fabricación de dispositivos electrónicos: la bisftalocianina de lutecio, dadas sus características de semiconductor intrínseco, ha sido incorporada como componente activo en transistores de efecto campo. El comportamiento semiconductor de las ftalocianinas permite también su aplicación en células fotovoltaicas. También se ha mostrado el potencial como dispositivos electrocrómicos, en película fina o en fase cristal líquido, de otras bisftalocianinas de lantánidos, gracias a las propiedades redox de estos derivados. Otras áreas de aplicación tecnológica de las ftalocianinas lo constituyen los "displays" en color de cristales líquidos y la electrocatalisis.

Uno de los campos con mayores perspectivas de futuro para los materiales orgánicos es el de la óptica no lineal (NLO, Nonlinear Optics).<sup>14</sup> Algunos de los efectos ópticos no lineales más estudiados son la generación del segundo armónico (SHG, Second Harmonic Generation), es decir, el material emite una onda de frecuencia doble a la incidente, y los efectos de tercer orden. Uno de los requisitos para que un material presente propiedades no lineales de tercer orden es la alta polarizabilidad del sistema,

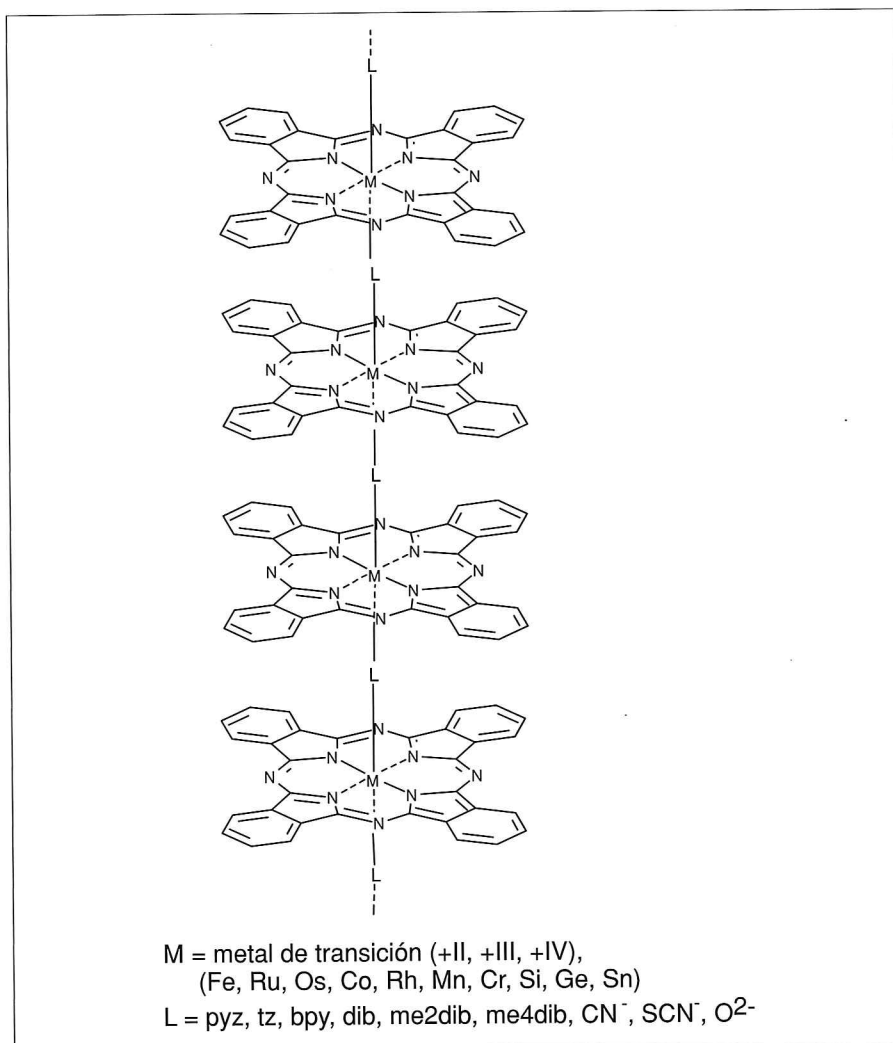


Figura 8. Metalofalocianinas unidas a través de ligandos puente.

hecho que se da en moléculas orgánicas con electrones  $\pi$  conjugados. Para las propiedades de segundo orden se requiere, además, una ordenación no centrosimétrica de las moléculas en dicho material.

Las ftalocianinas son compuestos muy apropiados para la generación

de efectos de tercer orden, debido a la gran deslocalización electrónica del macrociclo. La gran flexibilidad de su arquitectura (ampliación de la estructura aromática, introducción de metales en la cavidad central) permite modular la respuesta no lineal. Además, su gran versatilidad

sintética posibilita la introducción de sustituyentes dadores y atractores de electrones en una misma molécula, accediendo así a compuestos no centrosimétricos con características dipolares que presentan propiedades ópticas no lineales de segundo orden.<sup>15</sup>

Los *limitadores ópticos* (optical limiting)<sup>15</sup> son una de las aplicaciones más importantes de las propiedades ópticas no lineales de las ftalocianinas y se puede decir que éstas se encuentran entre los materiales más prometedores para esta función. Son dispositivos que presentan una transmisión de la luz dependiente de la intensidad, de manera que para intensidades normales la transmisión es alta, disminuyendo ésta cuando se hace incidir un haz intenso. Estos dispositivos pueden desempeñar funciones muy útiles, como la protección del ojo humano de fuentes de luz de gran intensidad.

#### INVESTIGACIÓN EN FTALOCIANINAS Y ANÁLOGOS EN LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID

Nuestro equipo de trabajo ha venido realizando durante los últimos años estudios en el área de los materiales moleculares basados en ftalocianinas y compuestos relacionados. Así, se han llevado a cabo modificaciones estructurales de ftalocianinas encaminadas a mejorar las propiedades eléctricas y ópticas

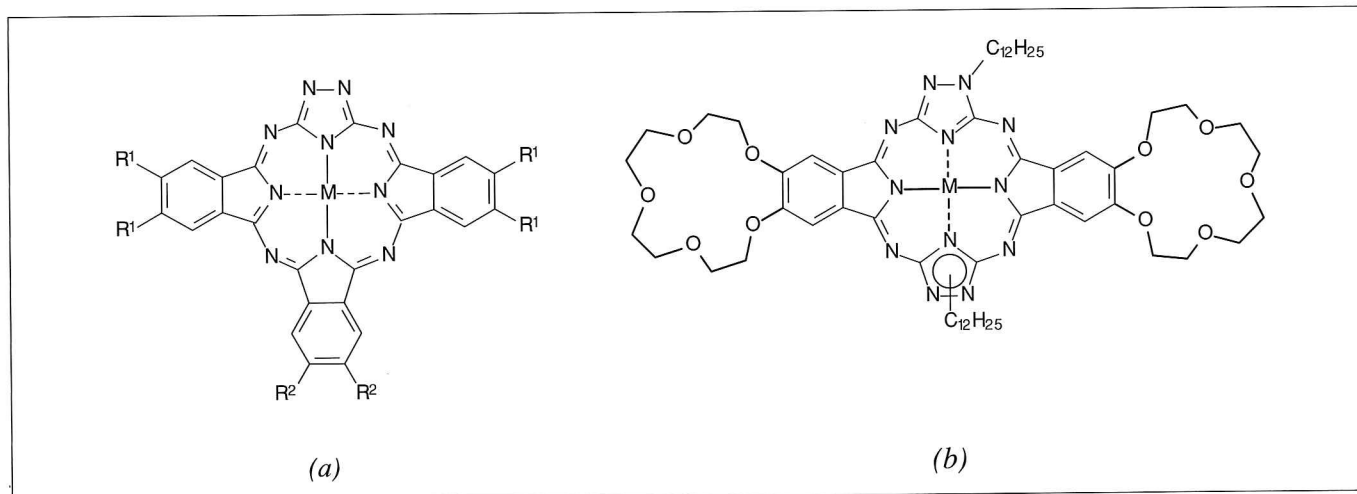


Figura 9. (a) Triazoloftalocianina; (b) Hemiporfirazina.

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, respectivamente, a sistemas triazolofthalocianínicos<sup>16-18</sup> y derivados hemiporfirazínicos<sup>19,20</sup> (Figura 9). Se ha procedido a la funcionalización periférica de estos derivados con el fin de obtener compuestos solubles en disolventes orgánicos y facilitar así su procesabilidad.

Asimismo, se ha estudiado la organización a nivel supramolecular de estos sistemas mediante la preparación de polímeros de hemiporfirazina utilizando ligandos puente (Figura 10)<sup>21</sup> y se han preparado cristales líquidos<sup>22</sup> y películas finas de Langmuir-Blodgett (LB) de metalohemiporfirazinas, forzándose

en ambos casos el apilamiento de los metalomacrociclos. Las triazolofthalocianinas preparadas (Figura 11) también han sido organizadas columnarmente por las técnicas anteriores. Los valores de conductividad observados en algunos de estos compuestos se sitúan dentro del rango semiconductor, incluso sin dopado externo. Las películas LB de triazolofthalocianinas han sido ensayadas como detectores conductimétricos de gases, habiéndose encontrado buenas respuestas de sensibilidad y selectividad en ciertos casos, por ejemplo, frente al dióxido de nitrógeno.

También se han sintetizado metalofthalocianinas lipófilas (Figura 12) altamente solubles en disolventes orgánicos que forman cristales

líquidos discóticos con mesofases columnares hexagonales.<sup>23</sup> Además, se han preparado ftalocianinas asimétricamente sustituidas por distintos métodos sintéticos.<sup>24</sup>

Por otra parte, se han estudiado las propiedades ópticas no lineales de segundo y tercer orden en solución, películas de spin-coating y películas ultrafinas de Langmuir-Blodgett de diversas ftalocianinas y análogos azaporfirínicos.<sup>25-27</sup> Asi-

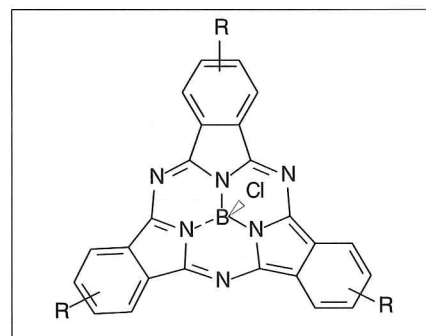


Figura 12. Subftalocianina.

mismo, se han preparado derivados subftalocianínicos<sup>28</sup> (Figura 13) carentes de centro de simetría, que exhiben polarizabilidades de segundo orden (SHG) de gran magnitud.<sup>29</sup>

Más recientemente, se han sintetizado dentro de nuestro grupo de trabajo sistemas dador-aceptor altamente conjugados de ftalocianina<sup>30</sup> como los representados en la Figura 14, con potenciales aplicaciones como semiconductores y en óptica no lineal.

Nuestros esfuerzos actuales se encuentran centrados en el desarrollo de métodos regioselectivos para la preparación de sistemas no centrosimétricos de ftalocianina, con el fin de organizar las moléculas de forma anisotrópica y estudiar sus propiedades ópticas no lineales de segundo orden. Por otra parte, se está llevando a cabo el acoplamiento de unidades de ftalocianina con otros sistemas electrónicamente activos (ferroceno, fullereno, quina) para estudiar procesos de transferencia de carga y energía fotoinducida. La posibilidad de combinar distintas propiedades físicas, p.e. magnéticas-ópticas no lineales, en un único sistema ftalocianínico está siendo, asimismo, objeto de estudio.

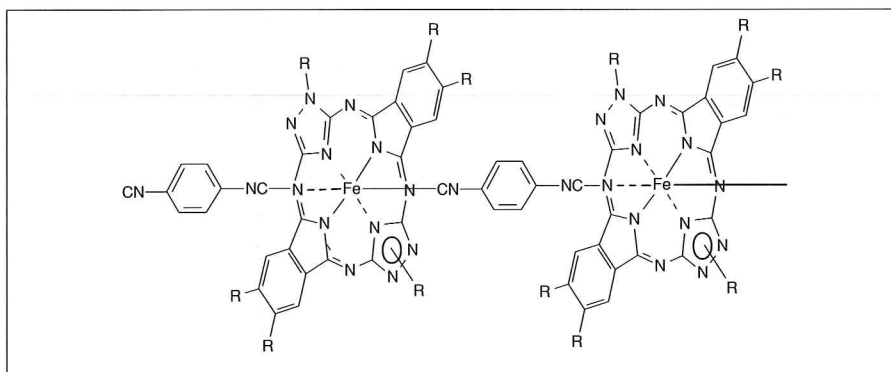


Figura 10. Polímero de hemiporfirazina.

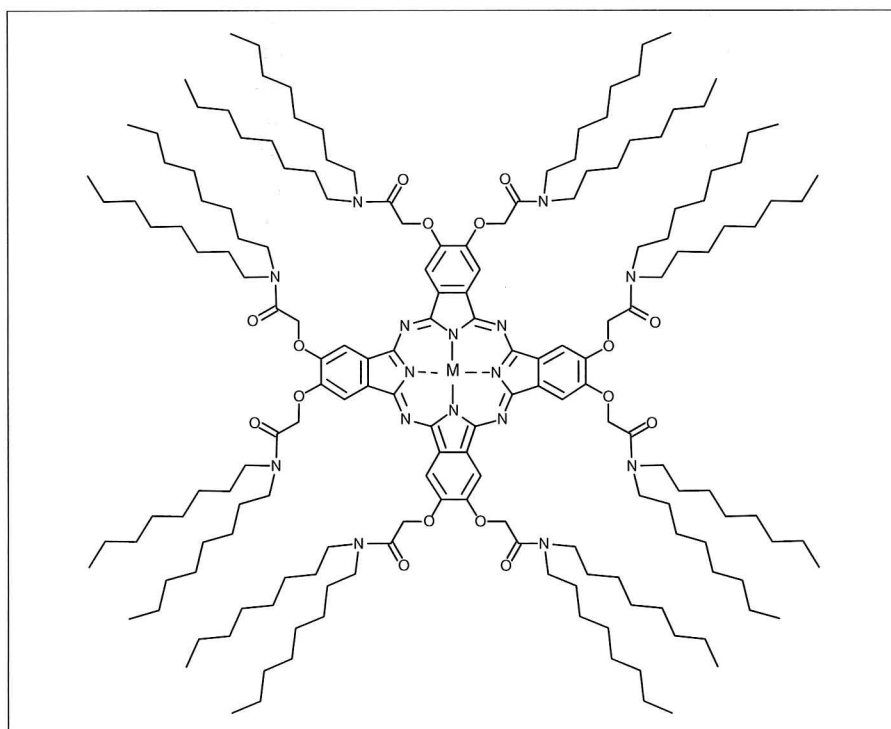


Figura 11. Ftalocianina con propiedades cristal líquido.



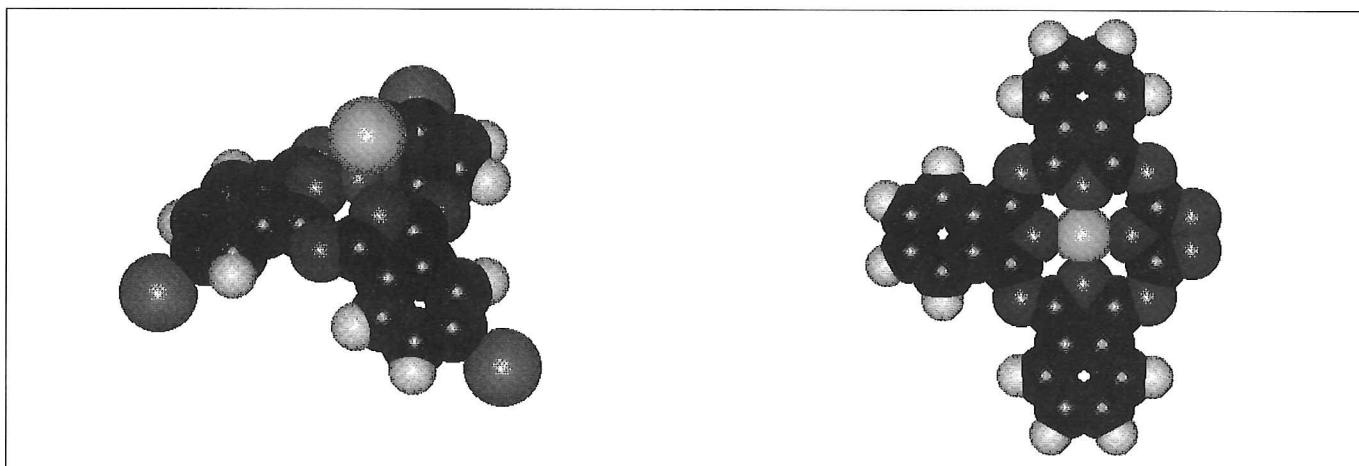


Figura 13. Modelos CPK de triiodosubftalocianina de boro (III) (izquierda) y triazoloftalocianina de níquel (II) (derecha).

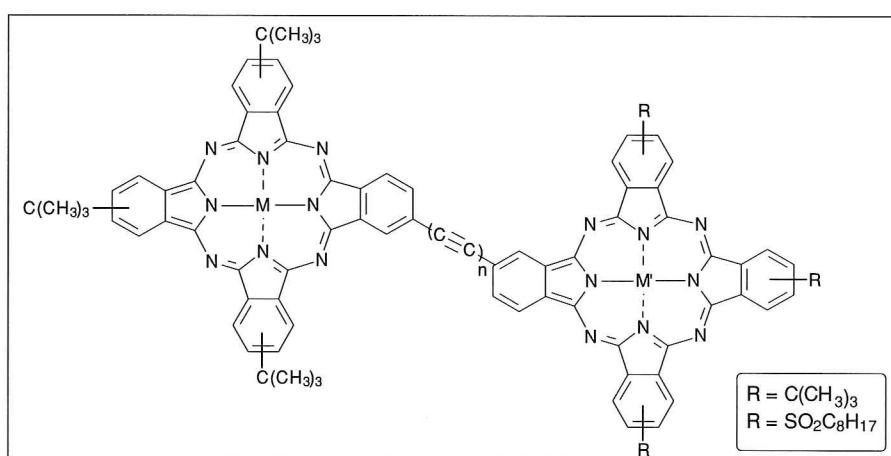


Figura 14. Sistemas binucleares de ftalocianina.

A lo largo de este artículo, se ha puesto de manifiesto que las ftalocianinas se encuentran entre los compuestos más versátiles e interesantes dentro de los materiales moleculares. Existen ya en el mercado aplicaciones tecnológicas para estos compuestos; no obstante, el diseño de ftalocianinas con propiedades adecuadas para aplicaciones específicas continúa siendo un reto.

## BIBLIOGRAFÍA

1. T.J. Marks, *Science* **1985**, 227, 881.
2. J.S. Miller, *Adv. Mat.* **1990**, 2, 98.
3. P.J. Collings, *Liquid Crystals. Nature's Delicate Phase of Matter*, Princeton University Press, Princeton (New Jersey), **1990**.
4. *Metallomesogens. Synthesis, Properties and Applications* (Ed.: J.L. Serrano), VCH Weinheim, **1996**.
5. R.H. Tredgold, *J. Mater. Chem.* **1995**, 5, 1095.
6. J. Simon, F. Tournilhac, J.-J. André, *New. J. Chem.* **1987**, 11, 383.
7. J.S. Miller, *Adv. Mat.* **1994**, 6, 322.
8. D. Haarer, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl., Adv. Mat.* **1989**, 28, 1544.
9. *Phthalocyanines. Properties and Applications* (Eds.: C.C. Leznoff y A.B.P. Lever), VCH Publishers (LSK) Ltd., Cambridge, **1989**, **1993**, **1996**, vols. 1-4.
10. I. Rosenthal, E. Ben-Hur en *Phthalocyanines. Properties and Applications* (Eds.: C.C. Leznoff y A.B.P. Lever), VCH Publishers (LSK) Ltd., Cambridge, **1989**, vol. 1, p. 393.
11. *The Phthalocyanines* (Eds.: F.H. Moser y A.L. Thomas), C.R.C. Press, Boca Ratón, Florida, **1983**, vols. 1 y 2.
12. *Langmuir-Blodgett Films* (Ed.: G.G. Roberts), Plenum Press, New York, **1990**.
13. M. Hanack, M. Lang, *Adv. Mat.* **1994**, 6, 819.
14. *Molecular Nonlinear Optics* (Ed.: J. Zyss), Academic Press, New York, **1993**.
15. G. de la Torre, P. Vázquez, F. Agulló-López, T. Torres, *J. Mater. Chem.* **1998**, 8, 1671.
16. F. Fernández-Lázaro, A. Sastre, T. Torres, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 1525.
17. B. Cabezón, S. Rodríguez-Morgade, T. Torres, *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 1872.
18. F. Armand, B. Cabezón, M. V. Martínez-Díaz, A. Ruau-del-Teixier, T. Torres, *J. Mater. Chem.*, **1997**, 7, 1741.
19. G. de la Torre, T. Torres, *J. Org. Chem.*, **1996**, 61, 6446.
20. F. Fernández-Lázaro, T. Torres, B. Hauschel, M. Hanack, *Chem. Rev.*, **1998**, 98, 563.
21. O. Fernández, F. Fernández-Lázaro, B. Cabezón, M. Hanack, T. Torres, *Synth. Met.* **1997**, 84, 369.
22. O. Fernández, G. de la Torre, F. Fernández-Lázaro, J. Barberá, T. Torres, *Chem. Mat.*, **1997**, 9, 3017.
23. J. A. Duro, G. de la Torre, J. Barberá, J. L. Serrano, T. Torres, *Chem. Mat.* **1996**, 8, 1061.
24. A. Sastre, B. del Rey, T. Torres, *J. Org. Chem.*, **1996**, 61, 8591.
25. G. de la Torre, T. Torres, F. Agulló-López, *Adv. Mater.*, **1997**, 9, 265.
26. M. A. Díaz, I. Ledoux, J. A. Duro, T. Torres, F. Agulló, J. Zyss, *J. Phys. Chem.*, **1994**, 98, 8761.
27. A. Sastre, M. A. Díaz-García, B. del Rey, C. Dhenaut, J. Zyss, I. Ledoux, F. Agulló-López, T. Torres, *J. Phys. Chem.*, **1997**, 101, 9773.
28. M. Geyer, F. Plenzig, J. Rauschnabel, M. Hanack, B. del Rey, A. Sastre, T. Torres, *Synthesis*, **1996**, 1139.
29. B. del Rey, U. Keller, T. Torres, G. Rojo, F. Agulló-López, S. Nonell, C. Martí, S. Brasselet, I. Ledoux, J. Zyss, **1998**, 120, 12808.
30. E. M. Maya, P. Vázquez, T. Torres, *Chem. Commun.*, **1997**, 1175.

Gema de la Torre y Tomás Torres  
Departamento de Química Orgánica,  
Universidad Autónoma de Madrid