

Material Organiko Fotokromikoak

*Alvaro Fernández-Acebes
Jaione Pagalday Lete*

Kimika Organikoa Saila
Euskal Herriko Unibertsitatea / Farmazi Fakultatea
Paseo de la Universidad, 7
01080 VITORIA-GASTEIZ

Laburpena: Konposatu organikoak garrantzi handikoak dira material fotokromikoen arloan eta interes potentziala dute memoria optikorako sistemetan. Azobentzeno eta fulgida bezalako konposatuak, besteak beste, zeregin hauetarako erabili ohi dira orain dela urte batzuk. Azken urteetan, diariletano familiako konposatu organiko fotokromikoak zehazki ikertuak izan dira eta beste ezaugarri batzuen artean, informazioaren bilketaren arloan propietate interesgarriak erakutsi dituzte.

SARRERA

Mende honetako azken hamarkadetan gure gizartearen arlo guztietan ordenagailuen erabilera indarrez sartu da. Bildu eta manipulatu behar diren datuen kopuruaren igoerak, azkarrago eta ahalmen handiagoko ordenagailuen diseinua bultzatu du. Arlo honetan, erronka handienetarikoa bat, ahal den datu kopuru handiena ahalik eta material kantitate txikienean sartzeko konposatuen eta tekniken garapena da. Sistema optikoen erabilera eta argiaren bitarteko datuen prozesamendua (compact-disk) gero eta interes gehiago agertzen duen arlo bat da. Honetarako gehien ikertutako materialak lur arraroak eta trantsizio-metalak dira.

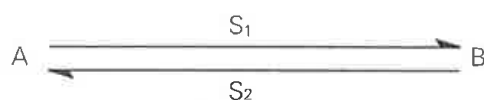
Material hauen alternatiba bat molekula organikoen erabilera da. Hone-la, informazioa gordetzeko ahalmenaren gehikuntza lor daiteke, teorikoki molekularren mailaraino [1]. Azken urteetan material bezala erabiltzeko aplikazioa daukaten konposatu organikoen diseinu eta sintesiak gorakada handia egin du. Molekula organikoak zabalki onartuak daude, beste batzuen artean optika ez lineal [2], kristal likido [3], (super)eroale organiko [4] edota sensore optikoetan [5] aplikazioa duten materialen prestakuntzan.

Konposatu organikoen abantailen artean, berauek prestatzeko erraztasuna aipa genezake eta gehien batez, egitura molekularrean aldaketa txikiak eginda, konposatuen propietateak modulatzeko posibilitatea.

Artikulu honetan konposatu organiko fotokromiko batzuen aplikabilitatea azalduko da. Gaur egun diariletuen alorrean ikerkuntza ugari burutzen ari denez, konposatu hauen propietateak gehiago zehaztuko dira batez ere.

SWITCH MOLEKULARRAK

Itzulgarriki elkarbihurgarri (switch) eta momentuoro identifikagarri diren bi forma egonkor erakusten duen edozein material, printzipioz sistema informatiko baten memoria elementu bezala erabil daiteke logika binarioaz (A/B) baliatuz (1 Irudia).



1. irudia. Biegonkor «switch» sistema baten adierazpen eskematikoa.

A eta B formen egonkortasuna molekulen propietate desberdinetan oinarrituta egon daiteke, hala nola elektroien transferentzia, isomerizazioak, fotoziklazioak... eta beste aldetik, elkarbihurketa eragiten duen kitzikapena (S_1 , S_2), argia, beroa, eremu magnetikoak edo elektrikoak... izan daitezke.

Aipatutakoaren kasu konkretua fotokromismoa da, hau da, absortzio-espektro desberdina duten molekula baten bi egoeren artean argiak eragindako aldaketa itzulgarria. Ingurugiroarekiko edo ekonomiarekiko faktoreak albo batera utzita, memoria optikorako sistemetan molekula fotokromiko batek «switch» aplikazio praktikoak eduki ditzan, beste ezaugarri hauek eduki behar ditu:

- A eta B forma egonkorren artean elkarbihurketa fotokromikoa egotea.
- Tenperatura tarte handi batean (adb. -20 eta 60°C artean) isomeroen arteko elkarbihurketa termikorik ez egotea.
- Bi egoerak fotonekearen aurrean erresistenteak izatea, hau da, elkarbihurketa askoren ondoren, deskonposizio-produkturik ez agertzea.
- Erantzun azkarra egotea eta bi egoerak une guztietan erraz detektagarriak izatea.
- Irakurketa-metodoa ez suntsikorra izatea. Honela, produktu hauek memoria optikorako sistemetan erabiltzerakoan, datuen irakurketa-metodoak ez ditu datuak aldatu edo ezabatuko.

Prozesu fotokromiko itzulgarrien adibide tipikoak [6] estilbenoaren eta azobentzenoen *cis-trans* isomerizazioak eta fulgiden eta diariletuen fotoziklazioak dira. Hala ere, jarraian ikusiko dugun bezala, lehenago ai-

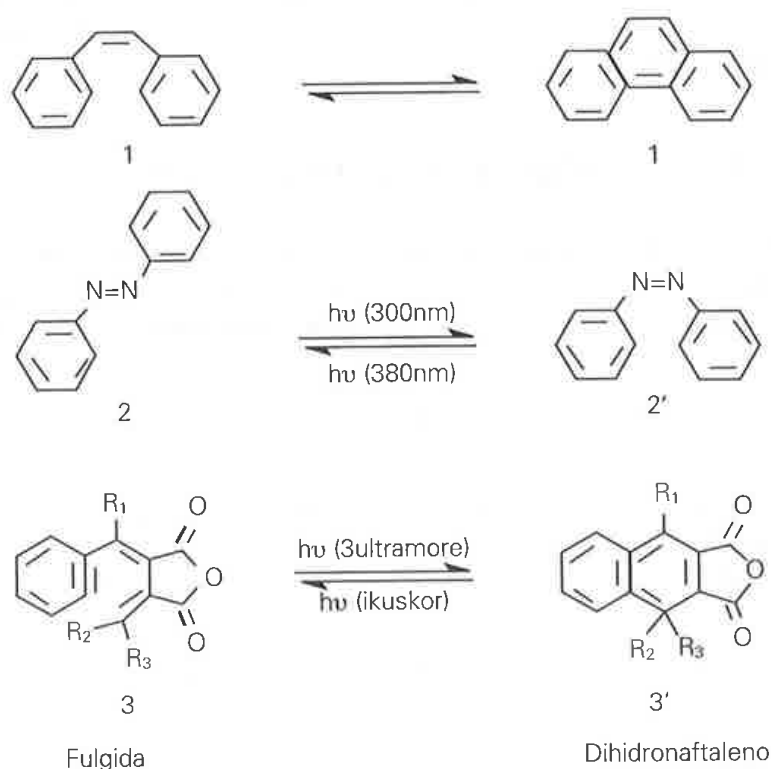
patutako propietate guztiak betetzen dituzten konposatuak aurkitzea ez da erraza.

ESTILBENOAK, AZOBENTZENOAK ETA FULGIDAK

Ondoren, sistema fotokromiko hauen azterketa laburra egiten arituko gara eta argituko dugu zergatik lehenago aipatutako ezaugarri guztiak betetzen ez dituzten konposatuak ez diren «a priori» aplikazio optikoetarako material gisa egokiak.

Estilbenoak

Estilbenoen ziklazio fotokimikoa [6] (1/1') zabalki ikertua izan da (1 Eskema) eta segur aski ziklazio mota hauetako kasu adierazgarri eta sinpleena da. Memoria optikarako sistemetan, konposatu hauen aplikabilitatea, ordea, mugatuta dago 1' forma itxiaren egonkortasuna baxua delako, fenantrenora erraz oxidatzen baita.



1. eskema. Estilbeno (1), azobentzeno (2) eta fulgiden (3) elkarbihurketa fotokimikoak.

Azobentzenoak

Azobentzenoak (2) [6] ere bi egoera isomerikoetan, *E* (2) eta *Z* (2'), egon daitezke, eta ultramore-espektroan agertzen duten desberdintasunagatik ezagut daitezke (1 Eskema). Honela, *Z* eta *E* isomeroen proportzio desberdinak lortzeko uhin-luzera desberdinak aplikatuz, azobentzenoak switch molekular bezala funtzionatzeko gai izan daitezke printzipioz, ultramore-espektroan isomero baten soberakina detekta daitekeelarik. Hala ere, konposatu hauek bi arazo erakusten dituzte: batetik, *E* isomeroa (2), *Z* egoerara (2') isomerizatzen da termikoki eta bestetik, ultramore neurketetan oinarritutako detekzio-metodoak egoera fotoegonkorra aldarazten du (irakurketa suntsikorra).

Fulgidak

3 Fulgiden biegonkortasuna [6] 1,3,5-hexatrienoren moduko elektrozi-klazio fotokimiko konrotatorioan oinarritzen da. Argi ultramorearen bidez irradiatu ondoren, koloregabeko 3 fulgida koloretua den 3' dihidronaftaleno bihurtzen da (1 Eskema). Alderantzizko erreakzioa argi ikusgaiaren bidez eragin daiteke. Produktu hauek memoria optikorako sistemetan aplikatzeko dagoen arazo nagusia, ultramore argirik gabe ere, 3' konposatuaren berriraketa termikoan datza.

DIARILETENOAK-PERFLUOROZIKLOPENTENOAK

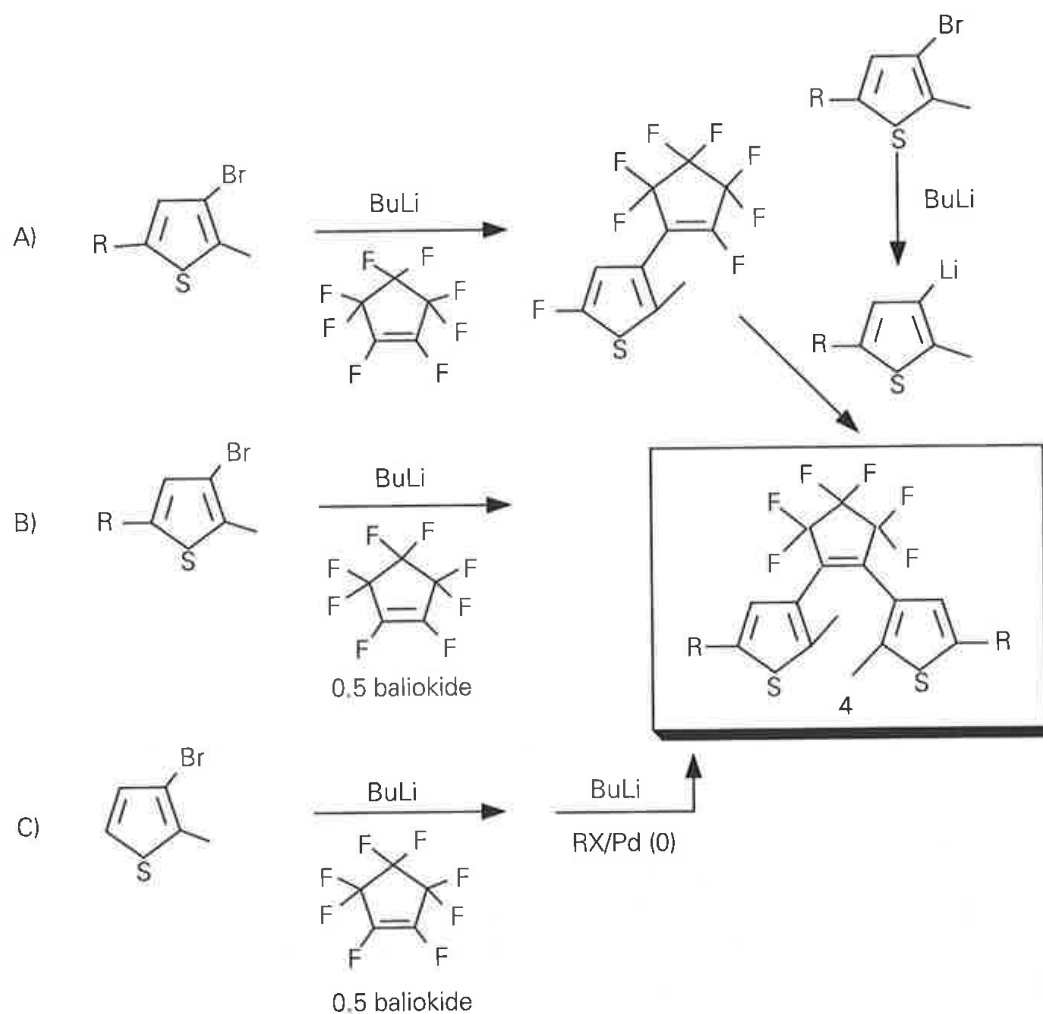
Memoria optikoaren arloan, diariletenoak eta konkretuki perfluoroziklopentenoen deribatuak (4) (2 eta 3 Eskemak) [7-9] ikerketa askoren helburu dira gaur egun, aurkezten dituzten propietate interesgarriak direla eta.

2 Eskeman adierazten den bezala, konposatu hauek hiru modu ezberdinetan presta daitezke [7]:

A bidea: Bromotiofenoaren baliokide bati butil litioa gehitu, jarraian pentafluoroziklopentenoa eta azkenik beste tiofeno unitate bat (aldez aurretik litiatua) adizionatu; sintesi hau batez ere deribatu asimetrikoak prestatzeko erabiltzen da.

B bidea: Bromotiofenoaren bi baliokideen litiazio eta prefluoroziklopentenoaren unitate baten adizioa.

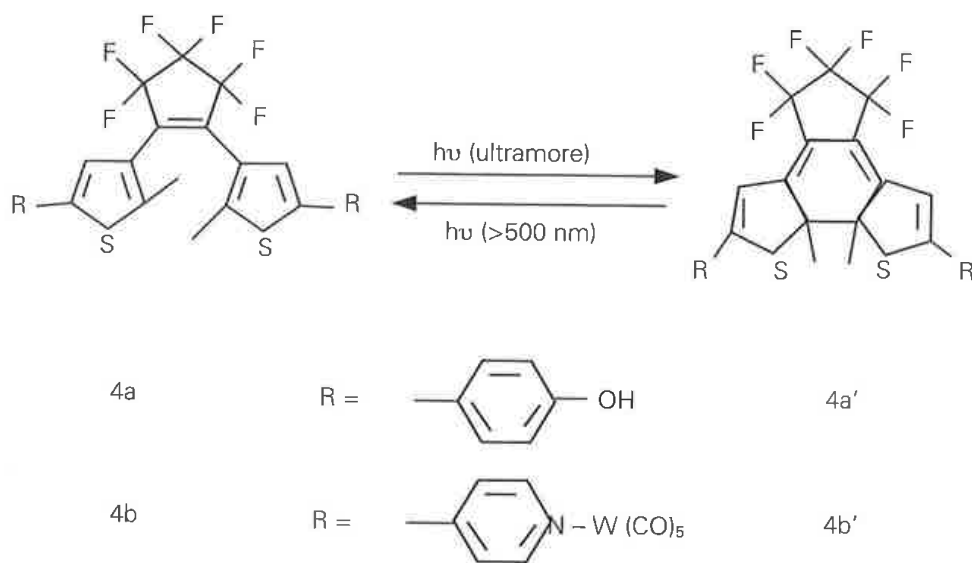
C bidea: B erreakzioaren antzekoa baina hasieran ordezkapenik gabeko (R-rik gabe) tiofenoa erabiliz, eta orduan, lortutako diariletenoen hezurdura eraldatuz (Pd(0) katalisiaren bidez, adib.).



2. eskema. Perfluoropentenoa (**4**) prestatzeko sintesi-bideak.

Konposatu hauen ezaugarriak interesgarriena zera da: forma irekiak (**4a**, **4b**) (3 Eskema) argi ultramorez irradiazterakoan, forma itxiak (**4a'**, **4b'**), oso koloretsuak, lortzen dira kuantitatiboki. Konposatu hauek, lehen aipatu dugun bezala, erraz presta daitezke, fotonekearen aurrean oso erresistenteak dira (milaka zikloen ondoren ez dago deskonposiziorik), temperatura tarte handi batean fotoegonkorak dira, sentikortasun eta erantzun-abiadura handikoak dira eta ultramore-espektroko zona oso bereiztuetan aurkezten dituzte absortzioak.

Horretaz gain, R ordezkatzaila aldatzeko ahalmena dela eta, egitura desberdineko konposatuak prestatu ahal dira eta horrek konposatu hauen propietateak modulatzeko aukera ematen digu. Horrela, bisfenolarekin (**4a**, **4a'**) prestatutako materialek adibidez, errefrakzio-indize desberdina agertzen dute egoera ireki eta itxiaren artean [9d], eta honek memoria optikarako sistemetan, suntsitzaile ez den irakurketa (errefrakzio-indizearen neurketen



3. eskema. Perfluoroziklopentenoen (**4**) egoera ireki (**4a**, **4b**) eta itxien (**4a'**, **4b'**) arteko elkarbihurketa fotokimikoa.

bidez) posiblea egiten du, baita «optika gidatuan» [10] aplikazioa duten materialetan ere.

Beste adibide adierazgarri bat W-ren konplexu metalikoaren forma itxia (**4b'**) da. Forma hau irekia (**4b**) baino askoz ere fluoreszenteagoa da eta honela, gure sistemaren luminiszentzia fotomodula dezakegu [9a,9c]. Kasu honetan fluoreszentiaren irakurketak orekaren egoera adieraziko digu, sistema bera aldatu gabe.

Laburpen bezala, goian azaldutako sistema fotokromikoetatik, perfluoroziklopentenoek soilik agertzen dituzte memoria optikorako sistematan aplikazioa izateko behar diren baldintza guztiak. Sistema hauen aplikazioak ordea, ez lirateke memoria optikora soilik mugatu behar; konposatu hauek agertzen duten edozein ezaugarri nahi den bezala fotomodulatzea posiblea izango da eta horren ondorioz, parametro batzuk (ahalmen errotatorioa, errefrakzio-indizea, polaritatea, erreaktibitatea, luminiszentzia, NLO (optika ez lineala) sistemen eraginkortasuna... bezalakoak) uhin-luzera konkretu batez irradiatzerakoan alda daitzkeen materialak lortu. Gaur egun ikerkuntza-talde asko sistema mota hauek aztertzen ari dira.

BIBLIOGRAFIA

- [1] P. BALL, L. GARWIN, *Nature*, **1992**, 355, 761.
- [2] Estimulo baten aurrean talde elektroierakaria eta talde elektroimailea sistema konjokatu baten bidez lotuta duten molekulek ez dute erantzun lineala

- erakusten; ikusi: *Materials for Nonlinear Optics*, Chemical Perspectives; MARDER, S.R.; SOHN, J.E.; STUCKY, G.D. Eds.; American Chemical Society: Washington, 1991.
- [3] a) M. IRIE, *Photoreactive Materials for Ultrahigh Density Optical Memory*, Elsevier, 1994, ch. 1-5. b) C. ESCHER.; R. WINGEN, *Adv. Mater.* **1992**, *4*, 189
- [4] *Organic Superconductors*; T. Ishiguro, K. Yamaji; Eds.; Springer Verlag: Berlin, 1990.
- [5] D.N. REINHOUDT, E.R.J. SUDHOLTER, *Adv. Mater.* **1990**, *2*, 23.
- [6] (a) *Photochromism, Molecules and Systems in Studies in Organic Chemistry 40*; DURR, H. BOUAS LAURENT H., Eds.; Elsevier: Amsterdam, 1990. (b) *Organic Photochromes*; EL'TSOV, A.V. DE., Plenum Press: New York, 1990.
- [7] a) S.L. GILAT, S.H. KAWAI, J.-M. LEHN, *Chem. Eur. J.* **1995**, *1*, 275. S.H. KAWAI, S.L. GILAT, R. PONSINET, J.-M. LEHN, *Chem. Eur. J.* **1995**, *1*, 285. G.M. TSIV-GOULIS, J.-M. LEHN, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 1399.
- [8] a) M. HANAZAWA, R. SUMIYA, Y. HORIKAWA and M. IRIE, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 206; b) M. IRIE, O. MIYATAKE, K. UCHIDA, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8715; c) M. IRIE, O. MIYATAKE, K. UCHIDA, T. ERIGUCHI, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9894; d) M. IRIE, K. SAYO, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 7671.
- [9] a) A. FERNÁNDEZ-ACEBES and J.-M. LEHN, *Adv. Mat.* **1998**, *10*, 1519; b) A. FERNÁNDEZ-ACEBES and J.-M. LEHN, *Adv. Mat.* **1999**, *in press*. c) A. FERNÁNDEZ-ACEBES and J.-M. LEHN, *Chem. Eur. J.* **1999**, *in press*. d) J. PERETTI, J. BITEAU, J.-P. BOILOT, F. CHAPUT, V.I. SAFAROV, J.-M. LEHN, A. FERNÁNDEZ-ACEBES, *App. Phys. Lett.* **1999**, *74*, 12, 1657.
- [10] Errefrakzio-indize fotomodulagarria duten materialak uhin-luzera jakin batez irradiatzerakoan «bide optikoak» sortzen dira eta argia bide horietatik transmititzen da preferenteki; ikusi 9d erreferentzia.