

## Transferencia electrónica y nanocables moleculares orgánicos

Alejandro Ortiz,<sup>a</sup> Braulio Insuasty,<sup>a</sup> Beatriz M. Illescas<sup>b</sup> y Nazario Martín<sup>b,c</sup>

**Resumen:** La comprensión de los procesos de transferencia electrónica y de energía que tienen lugar en dispositivos orgánicos entre dos especies químicas electroactivas unidas a través de un cable molecular  $\pi$ -conjugado, son conceptos estimulantes en el ámbito de una ciencia emergente como es la electrónica molecular. En este artículo se presenta el importante desarrollo que han experimentado estos procesos electrónicos, así como el concepto y algunos ejemplos de cables moleculares de naturaleza orgánica.

**Palabras clave:** Transferencia electrónica, Transferencia de energía, Cables moleculares, Oligómeros  $\pi$ -conjugados.

**Abstract:** The understanding of the energy and electron transfer processes occurring in organic devices formed by two electroactive chemical species connected through a  $\pi$ -conjugated molecular wire, are stimulating concepts within the emergent science of molecular electronics. In this article we show the important development undergone by these electronic processes, as well as the concept and some examples of molecular wires of organic nature.

**Keywords:** Energy Transfer, electron transfer, molecular wires,  $\pi$ -conjugated oligomers.

### Electrónica molecular

El método actual "top-down" (de arriba a abajo) de producir dispositivos electrónicos basados en semiconductores está aproximándose rápidamente a su límite de producción de circuitos integrados con, cada vez, mayor número de componentes. De hecho, se especula que esta tecnología de miniaturización subsistirá únicamente durante los próximos 15–20 años, si bien hoy día ya se fabrican circuitos para ordenadores por debajo de los 100 nm de tamaño, lo que formalmente los sitúa dentro de la nanotecnología.<sup>[1]</sup>

La previsible demanda del futuro obligará a reducir considerablemente estos tamaños para aproximarlos al tamaño nanométrico, lo que llevará a utilizar el denominado método "bottom-up" (de abajo a arriba), donde los ladrillos con los que se construyen los circuitos nanométricos sean átomos y moléculas.

Este simple cambio de método de producción supondrá, cuando se consiga, una auténtica revolución tecnológica y la hoy discutida "electrónica molecular" será una realidad. Sin embargo, hay que decir que aún se está muy lejos de esta situación y, en la actualidad, el conocimiento se centra en el estudio de ciertas moléculas adecuadamente funcionalizadas (moléculas inteligentes) para su uso en electrónica molecular.

Es evidente que en una concepción simplista de lo que puede ser un circuito molecular, uno de los elementos básicos y fundamentales viene representado por los denominados cables o hilos moleculares a los que nos referiremos en el presente artículo.



A. Ortiz

B. Insuasty

B. Illescas

N. Martín

<sup>a</sup>Grupo de Investigación de Compuestos Heterocíclicos, Departamento de Química, Universidad del Valle, 25360, Cali, Colombia.

<sup>b</sup>Grupo de Materiales Moleculares Orgánicos, Departamento de Química Orgánica, Facultad de Química, Universidad Complutense, E-28040 Madrid.

<sup>c</sup>IMDEA-Nanociencia, Facultad de Ciencias, Módulo C-IX, 3<sup>o</sup> Planta. Ciudad Universitaria de Cantoblanco, Universidad Autónoma de Madrid, E-28049 Madrid.

C-e: [nazmar@quim.ucm.es](mailto:nazmar@quim.ucm.es)

Recibido: 23/07/2008. Aceptado: 21/10/2008.

### ¿Qué es un cable molecular?

El término "cable molecular" ha sido ampliamente usado en la literatura reciente en diferentes contextos. En cualquier caso, nos referiremos siempre a moléculas discretas y no a cristales o películas. En algunos casos describe un sistema con un comportamiento específico, mientras que en otros se refiere simplemente a la forma de la molécula en cuestión.

En la mayoría de los casos se ha empleado este término para describir cualquier sistema molecular que conecte dos especies electroactivas del tipo electrodador (D) y electroceptor (A), de modo que se produce un transporte de carga o de energía entre ambos a través de la molécula que los conecta.

Al margen de los conceptos y definiciones anteriores, el uso del término cable molecular se aplica a aquellos sistemas que cumplen los siguientes criterios: i) generalmente, son moléculas que están completamente conjugadas, ii) tienen una longitud definida y controlable, iii) poseen una constitución estructural precisa y iv) tienen una o dos funcionalidades terminales, ya sean dos electrodos o dos subunidades moleculares capaces de dar o aceptar electrones.<sup>[2]</sup>

Para una descripción más rigurosa que describa un cable molecular con respecto a su participación en procesos de transferencia de energía y de electrones, podemos decir que éste se comporta como un dispositivo que conduce en un régimen discreto de energía y electrones, donde la dependencia con la distancia debe ser muy débil.<sup>[2]</sup>

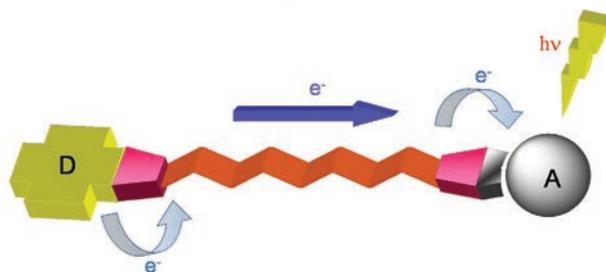


Figura 1. Esquema de un cable molecular conectado a subunidades dadora y aceptora de electrones en el que el transporte electrónico se produce por fotoexcitación.

### Transferencia electrónica fotoinducida

La transferencia electrónica (TE) fotoinducida es una de las reacciones químicas más importantes, ya que juega un papel fundamental en muchos procesos biológicos esenciales, como sucede en la fotosíntesis de plantas y de algunas bacterias (Figura 2).<sup>[3]</sup>

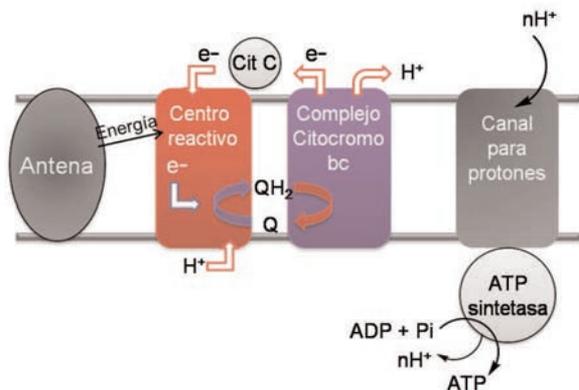


Figura 2. Membrana bacteriana fotosintética. La banda horizontal representa la bicapa lipídica que contiene varios componentes proteicos. La fotosíntesis comienza con la absorción de luz por una antena y culmina con la producción de ATP.

En estas reacciones de transferencia electrónica fotoinducida en sistemas Dador-Aceptor (D-A), la energía de excitación puede conducir eventualmente al denominado estado con separación de cargas como se muestra en la Figura 3.

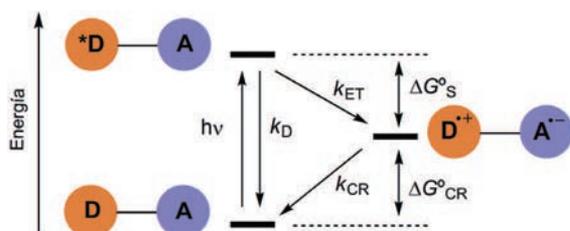


Figura 3. Diagrama de energía que ilustra las posibles vías cinéticas en un proceso de separación de cargas fotoinducido entre un fragmento electrodonador (D) y uno electroaceptor (A).

El primer paso implica una fotoexcitación local de (D) o de (A), para generar un estado excitado (\*D-A). Un proceso exergónico de separación de cargas ( $k_{ET}$ ) compite con el modo de decaimiento o desactivación al estado fundamental ( $k_D$ ). La importancia de estos procesos de separación de carga fotoinducido radica en una transducción de energía lumínica a una energía química potencial útil, medida por el cambio de energía libre para la recombinación de carga ( $\Delta G_{CR}$ ). Para que el estado con separación de cargas sea eficiente debe cumplir con tres requerimientos esenciales:<sup>[4]</sup> i) el rendimiento cuántico para el proceso de separación de cargas debe ser tan alto como sea posible, por tanto,  $k_{ET} \gg k_D$ ; ii) el tiempo de vida del estado con cargas separadas ( $\tau_{CR} = 1/k_{CR}$ ) debe ser lo suficientemente largo para poder llevar a cabo un trabajo químico "útil". Aunque es difícil de precisar, un tiempo de vida  $\tau_{CR}$  del orden de 1  $\mu s$  garantiza su potencial aplicación fotovoltaica; iii) el contenido energético del estado de separación de cargas debe ser lo más elevado posible, para así, asegurar un máximo de conversión de energía fotónica a energía potencial química. Luego,  $|\Delta G_S|$  debe ser pequeño.

Sistemas del tipo D-A, los cuales involucran un cable molecular entre las dos unidades electroactivas, presentan un comportamiento característico, basado en conceptos fundamentales de la teoría de transferencia electrónica (Figura 4).<sup>[5]</sup>

La superficie de energía para un proceso de separación de cargas se representa, convenientemente, por una coordenada

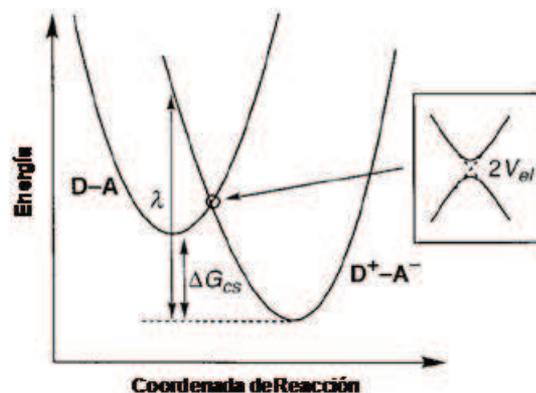


Figura 4. Diagrama de energía para un proceso de separación de carga resuelto sobre superficies diabáticas de energía potencial de los reactivos y productos. Las dos curvas diabáticas no se interceptan, pero interactúan, para dar un cruzamiento permitido, cuya brecha de energía es la mitad de la energía del acoplamiento electrónico ( $V_{el}$ ).

de reacción unidimensional, en la cual se describen los cambios en la geometría del sistema D-A y puede ser referido en términos de dos superficies diabáticas. Una de ellas representa la configuración electrónica del reactivo (D-A) y la otra representa la configuración electrónica del producto ( $^+D-A^-$ ). En la región donde las superficies diabáticas se interceptan, las dos configuraciones se mezclan, permitidas por simetría, resultando un evidente cruzamiento. La magnitud del cruzamiento está dada por  $2V_{el}$ , donde  $V_{el}$  es el término de acoplamiento electrónico y puede ser considerado como una medida de la fuerza de interacción de los orbitales entre D y A. En el caso de procesos de transferencia electrónica a larga distancia, el valor de  $V_{el}$  es generalmente muy pequeño ( $< 1.5$  kJ/mol) y la transferencia electrónica ocurre adiabáticamente. Dentro del contexto de la teoría clásica de Marcus-Hush, la velocidad de transferencia electrónica viene dada por la siguiente ecuación (1):<sup>[6]</sup>

$$k_{ET} = \frac{4\pi^2 V_{el}^2}{h} \left[ \frac{1}{4\pi\lambda k_B T} \right]^{1/2} e \left( \frac{-[\Delta G_S + \lambda]^2}{4\lambda k_B T} \right)$$

En esta ecuación se presentan tres parámetros importantes que afectan la magnitud de  $k_{ET}$  como son:  $V_{el}$ ,  $\Delta G_S$  y  $\lambda$  (energía de reorganización). Una mejor comprensión de la transferencia electrónica requiere un conocimiento de cómo las tres magnitudes mencionadas afectan este proceso y su interacción con el medio. En términos de interacciones electrónicas, su distancia y dependencia de orientación,  $V_{el}$  es el parámetro más importante y debemos centrarnos en su valor. Se asume generalmente que  $V_{el}$  y la constante  $k_{ET}$  decaen de manera aproximadamente exponencial con el incremento de la separación de las dos especies electroactivas (D) y (A), por tanto:

$$V_{el} \propto e^{-0.5\beta_{el}R_{DA}}$$

$$k_{ET} \propto e^{-\beta R_{DA}}$$

donde  $\beta_{el}$  y  $\beta$  son factores de atenuación. A menudo se asume que  $\beta_{el}$  y  $\beta$  tienen idéntica magnitud, pero esto no es estrictamente correcto debido a que  $\beta$ , siendo una cantidad fenomenológica, incorpora contribuciones dependientes de la

distancia, no sólo por  $V_{el}$  sino también por la energía de reorganización ( $\lambda$ ). [7]

Por tanto, se espera que  $\beta$  sea ligeramente mayor que  $\beta_{el}$ , aunque para cualquier propósito se pueden considerar iguales. Podemos decir que el factor de atenuación  $\beta$  es un parámetro característico que describe el comportamiento de una molécula como cable molecular, ya que la constante  $k_{ET}$  depende de la distancia entre la especie dadora y la aceptora ( $R_{DA}$ ). Finalmente, es importante señalar que el valor de  $\beta$  no debe ser considerado como intrínseco de la molécula que actúa de cable, sino del sistema formado por dador-cable-aceptor. Cuanto menor sea el valor de  $\beta$  mejor comportamiento de cable molecular.

Al reorganizar la proporcionalidad de la ecuación 3, obtenemos una ecuación cinética que describe el comportamiento de un cable molecular en procesos de transferencia electrónica en sistemas D-A (Ecuación 4).

$$k_{ET} = A e^{(-\beta R_{DA})}$$

donde  $A$  es la constante de Arrhenius.

En sistemas D-A, la fotoexcitación de una molécula promueve un electrón desde un orbital enlazante o no enlazante de menor energía hasta un orbital antienlazante de mayor energía. La molécula en estado excitado tiene propiedades redox muy diferentes a las de la estructura en estado fundamental. Esta es una molécula más electrodonadora (por tanto, posee un potencial de oxidación menos positivo), debido a la presencia de un electrón desapareado en un orbital de alta energía. La misma molécula también es un buen electroaceptor (por tanto, posee un potencial de reducción menos negativo), debido a la vacante en un orbital enlazante de baja energía. Como resultado, las moléculas fotoexcitadas pueden generar procesos de transferencia electrónica con moléculas electroactivas en estado fundamental con un HOMO de más alta energía (Figura 5). [8]

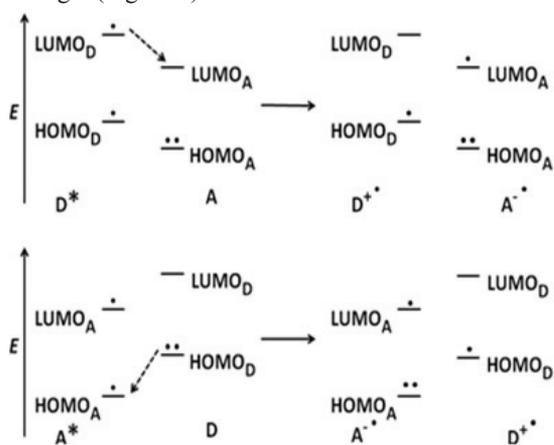


Figura 5. Creación de pares ión radical por transferencia electrónica fotoinducida.

La transferencia electrónica fotoinducida entre una especie electrodonadora y una electroaceptora puede transcurrir mediante dos mecanismos distintos: el mecanismo de *superintercambio* (*superexchange*) fue estudiado por primera vez por Kramer [9] y por Anderson. [10] En procesos de transferencia donde interviene este mecanismo, la carga o electrones transferidos no residen directamente en el cable molecular, y los

estados que ocupa la molécula durante el tiempo que transcurre desde que el electrón deja el fragmento electrodonador hasta que se localiza en el fragmento electroaceptor se conocen como excitaciones virtuales. El parámetro que dicta la probabilidad de transferencia de un electrón desde (D) hasta (A) por este mecanismo se denomina acoplamiento electrónico de superintercambio ( $t_{DA}$ ). [11]

El segundo mecanismo, conocido como *transferencia de carga secuencial* (*hopping*), implica la existencia de estados intermedios reales que son, por tanto, energéticamente accesibles. Este mecanismo está activado térmicamente y, generalmente, es más eficiente para procesos de transferencia electrónica a larga distancia; el electrón en el orbital antienlazante de mayor energía se transporta paso a paso a través de los orbitales  $\pi$ -deslocalizados que componen el cable molecular desde la unidad electrodonadora hasta la unidad electroaceptora. Este hecho requiere un buen solapamiento entre los orbitales de las especies electroactivas y el cable molecular.

Indicaremos, finalmente, que determinar el mecanismo por el que transcurre la transferencia de carga no es una cuestión fácil, ya que generalmente se debe a una mezcla de ambos mecanismos. La proporción en que interviene cada mecanismo está determinada por el acoplamiento electrónico ( $V_{el}$ ) y por los niveles energéticos de los componentes del sistema, que a su vez dependen fundamentalmente de la longitud del puente, la rigidez conformacional, temperatura y propiedades electrónicas de los centros redox.

## Cables moleculares orgánicos

Se han estudiado una amplia variedad de moléculas como posibles cables moleculares, desde cadenas alifáticas saturadas a sistemas aromáticos o sistemas más complejos como el propio ADN o los nanotubos de carbono. Sin embargo, intuitivamente, los sistemas  $\pi$ -conjugados son, a priori, los sistemas moleculares más adecuados para el transporte de carga por su facilidad de deslocalización electrónica.

De modo orientativo, se pueden dar algunos de los valores de  $\beta$  determinados para diferentes especies químicas: alcanos ( $\beta = 0.6-1.2 \text{ \AA}^{-1}$ ); oligofenilenos ( $\beta = 0.32-0.66 \text{ \AA}^{-1}$ ); oligoenos y oligoinos ( $\beta = 0.04-0.2 \text{ \AA}^{-1}$ ); proteínas ( $\beta = 1.0-1.4 \text{ \AA}^{-1}$ ); ADN ( $\beta = 0.6-1.5 \text{ \AA}^{-1}$ ). [2] No obstante, es preciso señalar que los valores de  $\beta$  obtenidos para puentes moleculares idénticos medidos en disolución o en monocapas autoensambladas sobre superficies de electrodos metálicos son algo diferentes, lo que demuestra su dependencia del entorno, tal y como se ha señalado anteriormente.

Los cables moleculares más estudiados actualmente son sistemas oligoméricos, que poseen como característica común una estructura deslocalizada, altamente conjugada, que proporciona un camino a través del cual los electrones se pueden mover con facilidad. Algunos fragmentos oligoméricos que se han utilizado como cables moleculares y participan en procesos de transferencia electrónica fotoinducida se muestran en la Figura 6. [12-18]

Wasielowski y col. [19] han empleado oligo-*p*-fenilenvinilenos (OPVs) como cables moleculares conectando una unidad dadora de tetraceno y piromelitimida como unidad aceptora (Figura 7). Al estudiar OPVs de diferente longitud, observaron que la velocidad de separación de carga era mayor en los OPVs de mayor longitud (oligómeros de OPV con tres,



Figura 6. Sistemas oligoméricos estudiados como cables moleculares.

cuatro, o cinco anillos de fenilo). Los estudios realizados demuestran que la transferencia electrónica transcurre a través de dos mecanismos. Cuando el espaciador es corto, domina el mecanismo de superintercambio, fuertemente dependiente de la distancia. Sin embargo, para mayores longitudes del cable, prevalece un mecanismo secuencial, asociado con una débil dependencia de la transferencia de carga con la distancia. Este cambio en el mecanismo a través del cual tiene lugar el transporte de carga, se ha observado teórica y experimentalmente en sistemas D-B-A (dador-puente-aceptor) solubles. En los experimentos de Wasielewski, la transición ocurre cuando el puente supera los  $\sim 2.5$  nm.

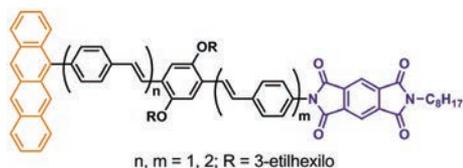
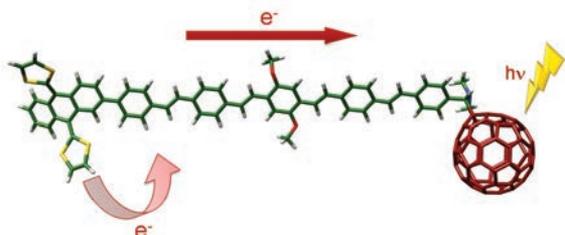


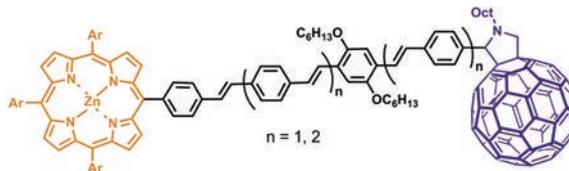
Figura 7. Serie de OPVs como cables entre una unidad de tetraceno (D) y otra de piromelitimida (A).

Martín, Guldi y col.<sup>20</sup> han estudiado una serie homóloga de cables moleculares en los que un OPV conecta una unidad de tetratíafulvaleno  $\pi$ -extendido (exTTF) como dador en un extremo y fullereno  $C_{60}$  como aceptor en el otro extremo (Figura 8). En estos sistemas, la transferencia electrónica fotoinducida tiene lugar a distancias superiores a los 50 Å, encontrándose una dependencia muy pequeña de la velocidad de transferencia de carga con la longitud del oligómero, lo que se refleja en un valor del factor de atenuación extraordinariamente bajo ( $\beta = 0.01 \pm 0.005 \text{ \AA}^{-1}$ ). Es interesante destacar el valor encontrado para el acoplamiento electrónico entre los fragmentos D y A, con un valor de la constante de acoplamiento ( $V$ ) de  $5.5 \text{ cm}^{-1}$ .

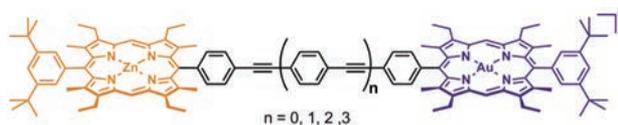

 Figura 8. Tríada constituida por exTTF como dador de electrones y  $C_{60}$  como aceptor unidos por un pentámero de OPV. La irradiación de luz promueve un electrón del fragmento dador al aceptor de manera muy eficaz.

Cuando el fragmento dador se sustituyó por porfirina (ZnP) en los sistemas anteriores (Figura 9),<sup>21</sup> también se obtuvieron altos valores de la constante de acoplamiento ( $V \sim 2.0 \text{ cm}^{-1}$ ),

asegurando una buena comunicación electrónica a larga distancia. Sin embargo, se determinó un valor del factor de atenuación  $\beta$  de  $0.03 \pm 0.005 \text{ \AA}^{-1}$ , algo mayor que en el caso del exTTF como unidad dadora. Esto es consecuencia, más que de los diferentes potenciales redox de exTTF y ZnP, de la pérdida de conjugación  $\pi$  efectiva entre la unidad electrodadora y el cable de OPV.


 Figura 9. Tríadas electroactivas con OPV como cable molecular unido covalentemente a una unidad electrodadora de tetrafenilporfirina de zinc (ZnP) y otra electroaceptora de  $C_{60}$ .

El comportamiento como cable molecular ha sido estudiado igualmente en una amplia variedad de moléculas con oligofenilene-tinilenos (OPEs) como puente en sistemas D-B-A. Albinsson y col.<sup>22</sup> han estudiado sistemas en los que OPEs de diferente longitud se encuentran conectando una porfirina de (ZnP) y la correspondiente porfirina de oro (A). La variación de la velocidad de transferencia electrónica en estos compuestos mostró una dependencia exponencial de la distancia, obteniéndose un valor de  $\beta$  de  $0.29 \pm 0.04 \text{ \AA}^{-1}$ . Ligeras modificaciones estructurales en el OPE central, permitieron también estudiar la influencia de la variación del *gap* energético entre el dador y el puente ( $\Delta E_{DB}$ ) sobre el proceso de transferencia electrónica. Efectivamente, la velocidad de transferencia de carga depende sustancialmente de  $\Delta E_{DB}$ , especialmente cuando  $\Delta E_{DB}$  es pequeño o experimenta grandes variaciones con la longitud de la cadena.


 Figura 10. Estructura de las tríadas ZnP-OPE-AuP<sup>+</sup>.

Los OPEs se han empleado también como cables en sistemas basados en exTTF y  $C_{60}$  como unidades dadora y aceptor, respectivamente (Figura 11).<sup>23</sup> Estudiando la dinámica de la separación y recombinación de cargas en función de la distancia entre el dador y el aceptor, se obtuvo un factor de atenuación  $\beta$  de  $0.2 \pm 0.05 \text{ \AA}^{-1}$ , más de un orden de magnitud mayor que el establecido anteriormente para los sistemas exTTF-OPV- $C_{60}$ . Esta observación puede justificarse atendiendo a los siguientes aspectos: (i) la geometría de los sistemas exTTF-OPE- $C_{60}$  exhibe una significativa desviación de la planaridad, disminuyendo por tanto el acoplamiento electrónico entre las unidades D y A; (ii) la investigación de la estructura electrónica puso de manifiesto importantes diferencias entre OPV y OPE, ya que el HOMO en los sistemas exTTF-OPV- $C_{60}$  alcanza el puente de OPV, mientras que para las tríadas exTTF-OPE- $C_{60}$ , el HOMO está completamente localizado en el exTTF; (iii) los mapas de afinidad electrónica muestran también estas diferencias (Figura 11), ya que para el OPV se observa que la afinidad electrónica está homogéneamente distribuida a través de todo el puente, mien-

tras que en los sistemas basados en OPE se encuentran máximos locales en los anillos de fenilo y mínimos en los triples enlaces. Estos factores afectan notablemente el proceso de separación de carga y explica las diferentes propiedades de transferencia electrónica encontradas para los sistemas exTTF-OPE-C<sub>60</sub> y exTTF-OPV-C<sub>60</sub>.

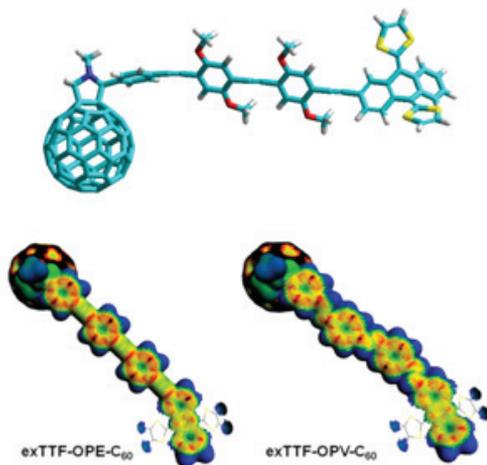


Figura 11. Estructura de las triadas exTTF-OPE-C<sub>60</sub> y mapas de afinidad electrónica calculados para exTTF-OPE-C<sub>60</sub> y exTTF-OPV-C<sub>60</sub>.

Otros sistemas  $\pi$ -conjugados estudiados como cables moleculares en procesos de transferencia electrónica fotoinducida, son aquellos basados en fluoreno. Wasielewski y col.<sup>24</sup> han estudiado el comportamiento de cable molecular en una serie de triadas electroactivas basadas en fragmentos electrodonadores de fenotiazina (PTZ) y fragmentos electroaceptores de perilen-3,4:9,10-bisdicarboximida (PDI), unidos covalentemente a través de cables moleculares de tipo 2,7-oligofluoreno (Fl<sub>n</sub>) (Figura 12).

Para estos sistemas se han estudiado las contribuciones de los mecanismos secuencial y de superintercambio en los procesos de separación y recombinación de carga, extrayéndose importantes conclusiones. En la mayoría de los casos descritos en la bibliografía, la energía de los estados electrónicos del cable molecular involucrados en la transferencia electrónica cambia dramáticamente al variar la longitud del cable. En contraste, cuando varía la longitud del cable de oligofluoreno (Figura 12), la energía de los estados relevantes del puente oligomérico no varía significativamente. El estudio de los orbitales moleculares frontera muestra que el HOMO se localiza fundamentalmente en los extremos del oligómero, lo que permite un excelente acoplamiento electrónico de las unidades D y A con el cable (Figura 13). De esta forma, la estructura electrónica de los oligómeros Fl<sub>n</sub> permite acceder a un régimen de transporte de carga secuencial (*hopping*) a largas distancias, siendo la energía del cable molecular prácticamente constante.

Los oligofluorenos han sido también estudiados como cables moleculares en nuestro grupo de investigación, uniendo

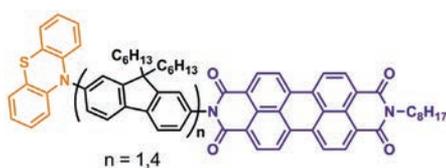


Figura 12. Estructura de las triadas PTZ-Fl<sub>n</sub>-PDI.

los fragmentos de exTTF y C<sub>60</sub> como unidades dadora y aceptora de electrones, respectivamente (Figura 14).<sup>25</sup> El estudio fotofísico en sistemas con oligómeros de diferente longitud reveló un valor del factor de atenuación  $\beta \sim 0.09 \text{ \AA}^{-1}$ , muy parecido al determinado por Wasielewski, y que confirma el carácter de cable molecular de estos sistemas oligoméricos.<sup>[24]</sup>

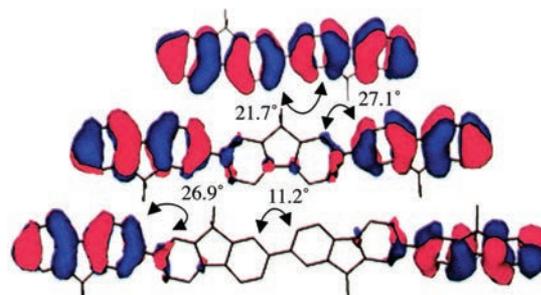


Figura 13. Orbitales HOMO del Fl<sub>n</sub><sup>+</sup>, para n = 2- 4.

El mapa de afinidad electrónica calculado para exTTF-Fl<sub>2</sub>-C<sub>60</sub> (Figura 14) muestra una distribución homogénea de la densidad electrónica en toda la molécula, junto con un canal de alta afinidad electrónica a lo largo del puente de bifluoreno con un máximo en el C<sub>60</sub>. Esto pone de manifiesto las propiedades de transferencia de carga de estas moléculas.

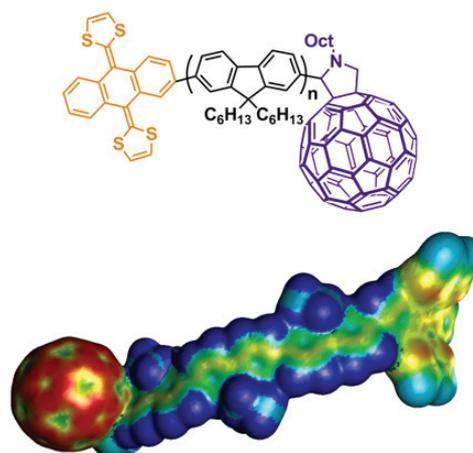


Figura 14. Estructura de exTTF-Fl<sub>n</sub>-C<sub>60</sub> (n = 1, 2) y mapa de afinidad electrónica calculado para exTTF-Fl<sub>2</sub>-C<sub>60</sub> (de azul a rojo: menor a mayor).

## Conclusiones

La electrónica molecular es actualmente un área de investigación de creciente interés, especialmente considerando que la industria microelectrónica inorgánica convencional está alcanzando el límite para la miniaturización de los componentes sólidos semiconductores. Una interesante perspectiva consiste en preparar dispositivos moleculares capaces de imitar las funciones electrónicas existentes e investigar el potencial de las moléculas para enriquecer y complementar las estrategias electrónicas empleadas. Las moléculas tienen la ventaja de ser  $\sim 10^6$  veces más pequeñas que los dispositivos modernos de silicio, ofreciendo por tanto enormes posibilidades como componentes fundamentales de dispositivos computacionales en el futuro.

Dentro de la electrónica molecular, las moléculas capaces de presentar un comportamiento de cable molecular están recibiendo gran atención. El término "cable molecular" describe un sistema orgánico u organometálico que facilita el transporte de carga intramolecular de un sitio a otro, normalmente bajo el

control de un estímulo externo, eléctrico, electroquímico o fotónico. Para introducir estos cables moleculares en dispositivos electrónicos es crucial el desarrollo de nuevos métodos de fabricación y técnicas que permitan conectar las moléculas de forma controlada en dispositivos híbridos orgánico/semiconductor. De hecho, uno de los debates que se están produciendo actualmente se centra sobre la extensión y la forma en que se produce la unión de los extremos del cable con la superficie de los contactos metálicos.

En este contexto, los sistemas moleculares de tipo D-B-A constituyen excelentes modelos para estudiar la correlación entre la estructura y las propiedades de transporte de carga de distintos sistemas empleados como cables moleculares. En este trabajo hemos revisado algunos de los ejemplos más representativos en este campo, en los se produce un transporte de carga fotoinducido entre las dos unidades dadora y aceptora.

El diseño y desarrollo de dispositivos electrónicos basados en moléculas es un campo claramente interdisciplinar. Mientras que la habilidad de los químicos para sintetizar moléculas "a medida" es un requisito imprescindible, la interacción con otras disciplinas, como la física o la ingeniería, es fundamental para llegar a integrar los dispositivos moleculares en circuitos electrónicos. El potencial y las limitaciones de las moléculas para desarrollar funciones electrónicas está todavía siendo explorado.

## Bibliografía

- [1] D. K. James, J. M. Tour, *Top. Curr. Chem.* **2005**, *257*, 33–62.
- [2] E. A. Weiss, M. R. Wasielewski, M. A. Ratner, *Top. Curr. Chem.* **2005**, *257*, 1–32.
- [3] D. Gust, T. A. Moore, A. L. Moore, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 40–48.
- [4] K. A. Jolliffe, S. J. Langford, M. G. Ranasinghe, M. J. Shephard, M. N. Paddon-Row, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 1238–1246.
- [5] R. A. Marcus, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, *32*, 1111–1122.
- [6] a) N. S. Hush, *Trans. Faraday Soc.* **1961**, *57*, 557–580; b) R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.* **1956**, *116*, 979–989; c) R. A. Marcus, *Discuss. Faraday Soc.* **1960**, *29*, 21–31.
- [7] Véase la ecuación de la teoría de Marcus-Hush.
- [8] G. J. Kavarnos, *Top. Curr. Chem.* **1991**, *156*, 21–58.
- [9] H. A. Kramer, *Physica*, **1934**, *1*, 182–192.
- [10] P. W. Anderson, *Phys. Rev.* **1959**, *115*, 2–13.
- [11] J. Jortner, *J. Phys. Chem.* **1976**, *64*, 4860–4867.
- [12] a) S. Speiser, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 1953–1976; b) S. B. Sachs, S. P. Dudek, R. P. Hsung, L. R. Sita, J. F. Smalley, M. D. Newton, S. W. Feldberg, C. E. D. Chidsey, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 10563–10564; c) A. C. Benniston, V. Goulle, A. Harriman, J.-M. Lehn, B. Marczinke, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 7798–7804; d) A. Osuka, N. Tanabe, S. Kawabata, I. Yamazaki, N. Nishimura, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 7177–7185; e) V. Grosshenny, A. Harriman, R. Ziessel, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1100–1102; f) V. Grosshenny, A. Harriman, R. Ziessel, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2705–2708.
- [13] B. Schlicke, P. Belsler, L. De Cola, E. Sabbioni, V. Balzani, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4207–4214.
- [14] a) H. D. Sikes, J. F. Smalley, S. P. Dudek, A. R. Cook, M. D. Newton, C. E. D. Chidsey, S. W. Feldberg, *Science* **2001**, *291*, 1519–1523; b) A. Syamakumari, A. P. H. J. Schenning, E. W. Meijer, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 3353–3361; c) T. Gu, P. Ceroni, G. Marconi, N. Armaroli, J.-F. Nierengarten, *J. Org. Chem.*, **2001**, *66*, 6432–6439; d) S. P. Dudek, H. D. Sikes, C. E. D. Chidsey, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8033–8038.
- [15] a) R. G. Hicks, M. B. Nodwell, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6746–6753; b) J. Ikemoto, K. Takimiya, Y. Aso, T. Otsubo, M. Fujitsuka, O. Ito, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 309–311; c) T. Nakamura, M. Fujitsuka, Y. Araki, O. Ito, J. Ikemoto, K. Takimiya, Y. Aso, T. Otsubo, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 10700–10710.
- [16] a) I. Jestin, P. Frère, P. Blanchard, J. Roncali, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 942–945; b) F. Oswald, D.-M. S. Islam, Y. Araki, V. Troiani, R. Caballero, P. de la Cruz, O. Ito, F. Langa, *Chem. Commun.* **2007**, 4498–4500; c) F. Oswald, D.-M. S. Islam, Y. Araki, V. Troiani, P. de la Cruz, A. Moreno, O. Ito, F. Langa, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 3924–3933.
- [17] a) L. Jones, J. S. Schumm, J. M. Tour, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 1388–1410; b) T. Gu, J.-F. Nierengarten, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 3175–3178; c) J. Chen, M. A. Reed, A. M. Rawlett, J. M. Tour, *Science* **1999**, *286*, 1550–1552; d) Z. J. Donhauser, B. A. Mantooth, K. F. Kelly, L. A. Bumm, J. D. Monnell, J. J. Stapleton, D. W. Price, a. m. Rawlett, D. W. Allara, J. M. Tour, P. S. Weiss, *Science* **2001**, *292*, 2303–2307; e) C. Atienza, B. Insuasty, C. Seoane, N. Martín, J. Ramey, G. M. A. Rahman, D. M. Guldi, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 124–132.
- [18] a) A. C. Grimsdale, K. Müllen, *The Chemical Record* **2001**, *1*, 243–257; b) C. Van der Pol, M. R. Bryce, M. Wielopolski, C. Atienza-Castellanos, D. M. Guldi, S. Filippone, N. Martín, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 6662–6671.
- [19] W. B. Davis, M. A. Ratner, M. R. Wasielewski, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7877–7886.
- [20] a) F. Giacalone, J. L. Segura, N. Martín, D. M. Guldi, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5340–5341; b) F. Giacalone, J. L. Segura, N. Martín, J. Ramey, D. M. Guldi, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 4819–4834.
- [21] G. de la Torre, F. Giacalone, J. L. Segura, N. Martín, D. M. Guldi, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 1267–1280.
- [22] K. Petterson, A. Kyrychenko, E. Rönnow, T. Ljungdahl, J. Martensson, B. Albinsson, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 310–318.
- [23] a) C. Atienza, N. Martín, M. Wielopolski, N. Haworth, T. Clark, D. M. Guldi, *Chem. Commun.* **2006**, 3202–3204; b) M. Wielopolski, C. Atienza, T. Clark, D. M. Guldi, N. Martín, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 6379–6390.
- [24] R. H. Goldsmith, L. E. Sinks, R. F. Kelley, L. J. Betzen, W. Liu, E. A. Weiss, M. A. Ratner, M. R. Wasielewski, *PNAS* **2005**, *102*, 3540–3545.
- [25] C. Atienza-Castellanos, M. Wielopolski, D. M. Guldi, C. van der Pol, M. R. Bryce, S. Filippone, N. Martín, *Chem. Commun.* **2007**, 5164–5166.