

Moléculas anfílicas orgánicas.

Auto-ensamblajes con morfología y dimensionalidad moduladas

Gustavo Fernández, Fátima García, Fátima Aparicio, Luis Sánchez*

Resumen: Las moléculas anfílicas discretas de naturaleza orgánica constituyen una familia de compuestos muy utilizados para obtener arquitecturas supramoleculares altamente organizadas. La interacción de este tipo de moléculas entre sí permite obtener ensamblajes con diferente morfología, dimensionalidad e incluso quiralidad, dependiendo de la naturaleza química de los fragmentos hidrofílicos e hidrofóbicos que constituyen la molécula anfílica. Por otro lado, pequeños cambios en la estructura química o en las condiciones externas de auto-ensamblaje permiten interconvertir las estructuras supramoleculares. Las características químicas de los bloques anfílicos han permitido obtener materiales útiles en aplicaciones biotecnológicas y en la fabricación de dispositivos optoelectrónicos.

Palabras clave: Anfílicos, auto-ensamblaje, hilos, quiralidad, vesículas.

Abstract: Small organic amphiphilic molecules represent a family of very useful compounds for the preparation of highly organized supramolecular architectures. The non-covalent interaction between these molecules results in the formation of ensembles with modulated morphology, dimensionality or even chirality, depending upon the nature of the constitutive hydrophilic and hydrophobic fragments. On the other hand, small changes in the chemical structure or in external factors allow the interconversion of such supramolecular assemblies. The chemical nature of the amphiphilic building blocks can be efficiently applied in the preparation of new materials that have been utilized for biotechnological purposes or in the fabrication of optoelectronic devices.

Keywords: Amphiphiles, self-assembly, wires, chirality, vesicles.

Introducción

Todos alguna vez hemos hecho pompas de jabón. Independientemente del objeto que hayamos utilizado para hacerlas, todas las pompas de jabón presentan una geometría esférica hueca. Lo que es menos conocido es que la fina membrana que origina la pompa de jabón está constituida por una doble capa de moléculas de jabón (habitualmente oleato sódico) en la que las cabezas polares del grupo carboxilato están enfrentadas hacia el interior interactuando con una fina película de moléculas de agua (Figura 1a).^[1]

Este ejemplo tan cotidiano de las pompas de jabón está directamente relacionado con dos de los conceptos básicos que se tratarán en este artículo: 1) las moléculas anfílicas y 2) su auto-organización supramolecular para formar ensamblajes con una morfología y dimensionalidad moduladas. Las moléculas anfílicas son aquellas formadas por un grupo hidrofílico y otro hidrofóbico. Esta composición química es la responsable de su auto-asociación para formar estructuras complejas como son la doble capa de fosfolípidos que constituyen la membrana celular o los liposomas naturales encargados de transportar principios activos, nutrientes o incluso genes en los seres vivos (Figura 1b y c). El delicado balance de fuerzas no covalentes (enlaces de hidrógeno, interacciones π - π , fuerzas de van der Waals, etc.) se puede alterar mediante pequeños cambios externos, lo que origina un cambio en la morfología del auto-ensamblaje.

Con el fin de emular a la naturaleza en la construcción de

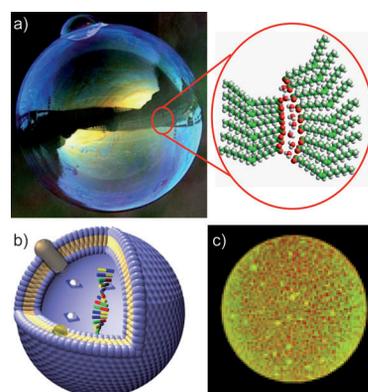


Figura 1. (a) Imagen de una pompa de jabón y esquema de la auto-agregación de moléculas de oleato que forman su membrana. Representación esquemática (b) e imagen de microscopía confocal de un liposoma (c).

arquitecturas supramoleculares complejas capaces de ejercer una función específica, se está dedicando un gran esfuerzo a la síntesis y estudio de sistemas anfílicos artificiales capaces de originar vesículas, redes o hilos tras su ensamblaje en disolución y su visualización por medio de técnicas de microscopía. El objetivo de este artículo no es hacer una revisión exhaustiva de todas las estructuras anfílicas utilizadas en la preparación de objetos de diferente morfología si no recoger algunos ejemplos recientes de gran relevancia que ilustran el estado actual de este tema de investigación. Para ello, los ejemplos seleccionados pretenden recoger por un lado aquellos tipos de estructuras anfílicas más ampliamente utilizadas y, por otro, ejemplos recientes y relevantes de la aplicación de los ensamblajes moleculares obtenidos a partir de estas moléculas en campos de investigación tan activos como el de la bio- o nanotecnología.

Oligopéptidos

Si el objetivo final del auto-ensamblaje de una molécula anfílica es emular a la naturaleza en la construcción de arquitecturas complejas capaces de desarrollar una actividad biológica, posiblemente, el ejemplo más adecuado es el de los



G. Fernández



F. García



F. Aparicio



L. Sánchez

Departamento de Química Orgánica I, Facultad de C.C. Químicas, Universidad Complutense de Madrid.

Ciudad Universitaria, s/n, 28040-Madrid (España)

C-e: lusamar@quim.ucm.es

Recibido: 13/03/2009. Aceptado: 20/04/2009.

oligopéptidos.^[2] En la Figura 2 se recoge el caso del compuesto **1** descrito por Stupp y col., el cual posee una sal de tetraalquilamonio como cabeza polar y un fragmento oligopeptídico con cadenas hidrofóbicas. La diferente demanda estérica del sustituyente R del oligopéptido **1** da lugar a hélices con diferente paso. Un ejemplo particularmente interesante es el del compuesto **1b** en el que dicho grupo R es un fragmento de diazobenceno que se puede isomerizar por vía fotoquímica. Si dicho diazobenceno está en una conformación *trans*, el paso de la hélice es de 78 nm, mientras que si se isomeriza al derivado *cis* el paso de hélice es de 56 nm dada la mayor demanda estérica (Figura 2).^[3]

Este ejemplo ilustra no sólo la capacidad de este tipo de compuestos para auto-ensamblarse si no también que este proceso de auto-agregación se produce de forma quiral y con un paso de hélice específico para cada sustituyente. La obtención de homoquiralidad tras el auto-ensamblaje de estos sistemas oligopéptidos representa un modelo muy útil para el estudio de un tema de investigación tan antiguo y a la vez tan importante y actual como es el conocimiento del origen de la quiralidad en las biomoléculas.^[4] A lo largo de este artículo se verán más ejemplos de la creación de sistemas auto-ensamblados quirales obtenidos a partir de moléculas anfifílicas.

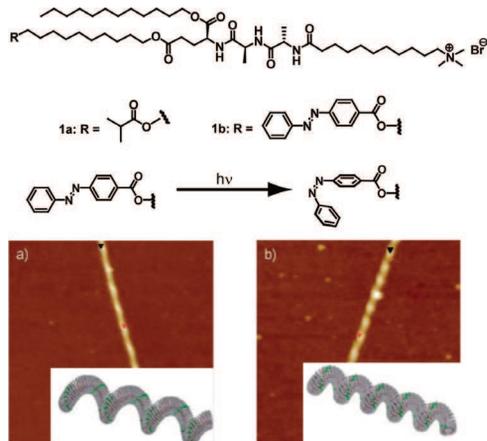


Figura 2. Estructura química de los oligopéptidos **1**; imágenes AFM del compuesto **1b** en su configuración *trans* (a) y *cis* (b). En el interior de las imágenes se muestra una representación de las hélices formadas.

Oligómeros π -conjugados

Los sistemas aromáticos π -conjugados están desempeñando un papel clave en el desarrollo de dispositivos optoelectrónicos de naturaleza orgánica como son los diodos emisores de luz, transistores de efecto campo o células solares orgánicas.^[5] En todos estos dispositivos un sistema aromático π -conjugado actúa como agente transportador de carga y, por tanto, la organización de este material a escala nanoscópica determina en gran medida las prestaciones finales del dispositivo.^[6]

a) Con geometría de varilla

En este tipo de moléculas anfifílicas el fragmento hidrofóbico está constituido por un oligómero π -conjugado de longitud variable decorado en uno o en ambos extremos con cadenas hidrofílicas. Un ejemplo destacado es el mostrado en la Figura 3 para el caso de los oligo(fenileno etinilenos) (OPEs)

2 descritos por Ajayaghosh y col.^[7a] En estos compuestos, el fragmento hidrofílico es un grupo hidroxilo situado en ambos extremos de la varilla aromática, la cual presenta cadenas alquílicas laterales. Las imágenes de microscopía de fuerza atómica (AFM) obtenidas a partir de una disolución del compuesto **2a** en decano (10^{-5} M) muestran la presencia de vesículas huecas de unos 100 nm de diámetro. La interacción por enlaces de hidrógeno entre los grupos alcohol, las interacciones π - π de los fragmentos de OPE y las interacciones de van der Waals entre las cadenas alifáticas justifican esta organización (Figura 3). Pero la morfología tridimensional generada por la auto-asociación del compuesto **2a** se puede modificar intercalando su análogo con cadenas quirales **2b**.^[7b] Así, la adición de pequeñas cantidades de **2b** (hasta un 8% en peso) sobre una disolución de **2a** transforma las vesículas en nanotubos quirales (Figura 3).

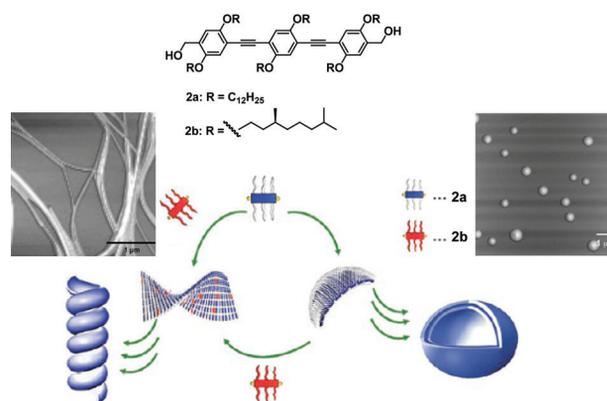


Figura 3. Estructura química de los OPEs **2** y representación esquemática de sus procesos de auto-ensamblaje y co-ensamblaje. Las imágenes laterales corresponden a las imágenes de AFM para **2a** (derecha) y la mezcla **2a+2b** (izquierda).

Sin embargo, los sistemas de este tipo más estudiados, corresponden a la familia de los oligo-*p*-fenilenos (OPPs). Como se verá a continuación, la geometría de la molécula en su conjunto y la proporción relativa hidrofilia/hidrofobia van a condicionar la morfología y la dimensionalidad de los objetos supramoleculares formados a partir de este tipo de anfifílicos como consecuencia del diferente balance de fuerzas no covalentes, principalmente interacciones π - π , solvofóbicas y/o de van der Waals.^[8]

En la Figura 4 están recogidas las estructuras químicas de algunos de estos OPPs anfifílicos. Así, cuando una disolución acuosa del derivado **3a**, constituido por un fragmento de cuatro anillos terminado en una cadena hidrofílica derivada de etilenglicol con 46 grupos metileno, se deposita sobre mica, se observa la aparición de micelas en las que los fragmentos de tetra-*p*-fenileno están completamente cubiertos por una nube de cadenas hidrofílicas (Figura 4).

La disminución del número de metilenos (24) en el compuesto **3b**, da lugar a la aparición de vesículas huecas en las que el interior de su membrana está formado por unidades de tetra-*p*-fenileno de distintas moléculas que interaccionan entre sí dejando sus colas hidrofílicas hacia el interior y el exterior de la vesícula (Figura 4).^[9] Esta estructura maximiza los contactos de los grupos polares con el disolvente.

Otra variación muy común, consiste en que el núcleo de OPP tenga cadenas hidrofílicas en sus dos extremos, como es el caso del derivado **3c**.^[10] Las imágenes de transmisión electrónica (TEM) para este tipo de compuestos revelan la presencia de micelas discoidales en las que los núcleos aromáticos están en el interior unidos mediante interacciones π - π y las cadenas hidrofílicas se disponen hacia fuera para maximizar el contacto con el disolvente polar (Figura 4). Pero estas micelas evolucionan después de una semana para formar largos filamentos de hasta algunos cientos de nanómetros. (Figura 4). Estos filamentos podrían considerarse como la versión a escala nanométrica de hilos conductores donde la parte conductora –el OPP– está aislada por las cadenas hidrofílicas.

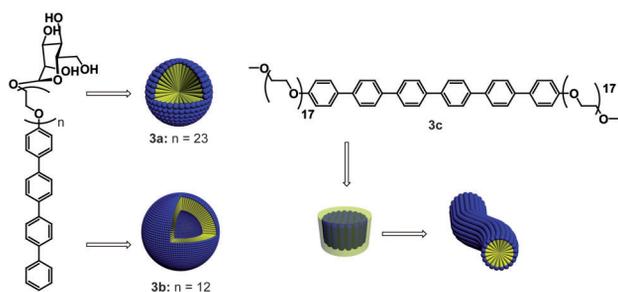


Figura 4. Estructura química de los OPPs con forma de varilla **3**. La longitud y el número de cadenas hidrofílicas condiciona la formación de micelas (**3a**), vesículas huecas (**3b**) o hilos (**3c**).

Otra modificación estructural muy interesante se muestra en la Figura 5 y consiste en la conexión de las cadenas hidrofílicas laterales formando un macrociclo (compuestos **4**).^[11] El auto-ensamblaje de estos macrociclos da lugar a estructuras circulares huecas con forma de barril. Como en los casos vistos anteriormente, la presencia en el macrociclo de sustituyentes quirales (compuesto **4b**) provoca la formación de nanotúbulos huecos helicoidales.^[12] En ambos casos, la congestión estérica ejercida por el fragmento hidrofílico del macrociclo predomina sobre sus posibles interacciones atractivas lo que condiciona la organización final de estos compuestos. Así, para no sacrificar las interacciones π - π favorables existentes entre las varillas aromáticas, dicha parte hidrofílica se dispone de forma alternada hacia el interior y el exterior de los objetos supramoleculares. Para el caso del compuesto **4a**, esta distribución resulta en objetos toroidales mientras que para **4b** se forma una estructura tubular helicoidal.

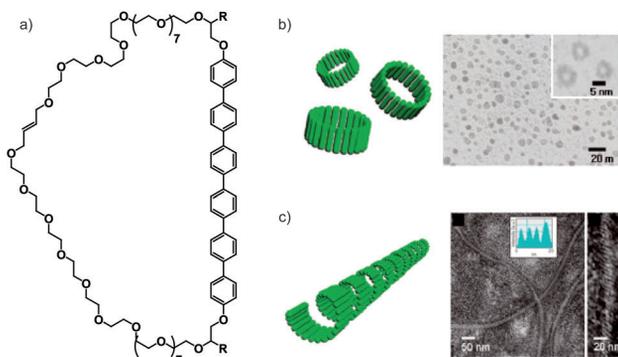


Figura 5. a) Estructura química de los macrociclos **4**. Imágenes TEM y representación esquemática de la formación de barriles y nanotúbulos helicoidales a partir de **4a** (b) y **4b** (c).

b) Oligómeros π -conjugados ramificados

La incorporación de nuevos anillos aromáticos sobre la estructura básica de varilla recogida en el apartado anterior cambia por completo el balance de fuerzas no-covalentes entre las moléculas anfifílicas lo que se traduce en la obtención de diferentes morfologías con interesantes propiedades.

La Figura 6 recoge un ejemplo muy reciente descrito por Lee y col. para el caso de los compuestos **5**. Estos anfifilos poseen un núcleo hidrofóbico derivado de OPP con una ramificación central que le confiere forma de T. Estudios combinados de difracción de rayos-X a ángulos bajos y TEM demuestran que estas moléculas forman láminas en las que los fragmentos aromáticos interactúan entre sí de forma inclinada con respecto a la normal de dicha lámina quedando las cadenas hidrofílicas apuntando hacia una sola de las caras de ésta. Para conseguir una mayor interacción de empaquetamiento aromático, dos de estas láminas se enrollan sobre sí mismas formando rollos supramoleculares con una distribución de radios muy uniforme en torno a 90 nm. Pero además, el orificio central de esos rollos cambia en función de la longitud de la cadena hidrofílica. Así, mientras que para **5a** no existe ningún orificio, para **5b** las dimensiones de dicho orificio son de 30 nm de diámetro (Figura 6).^[13]

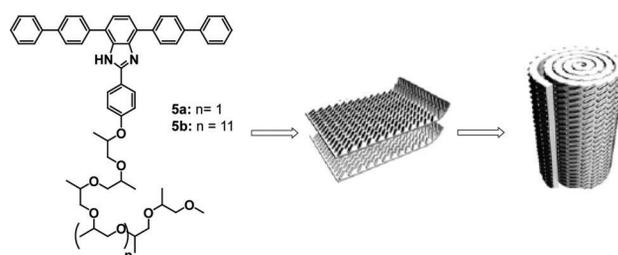


Figura 6. Ilustración de la formación de láminas a partir de **5** y su posterior enrollamiento para dar lugar a nanotubos. En la imagen se muestra la formación de nanotubos a partir de **5a**.

Si la ramificación central del oligómero permite obtener nanotúbulos, la presencia de anillos aromáticos en los extremos de la varilla permite obtener vesículas horadadas. El compuesto **6**, con una geometría de doble-T, posee un núcleo central hidrofóbico de tipo OPE ramificado con cadenas hidrofílicas e hidrofóbicas.^[14] La disolución de este compuesto en agua favorece la interdigitación de las cadenas alquílicas así como las interacciones π - π entre los fragmentos aromáticos. Esta organización genera una doble membrana que se curva formando vesículas. Sin embargo, la gran demanda estérica de las cadenas periféricas da lugar a una superficie porosa. Sorprendentemente, la calefacción de las vesículas a 60 °C provoca el estiramiento de las cadenas y el consecuente cierre de los poros observados en la superficie de la vesícula (Figura 7). Este mecanismo de apertura y cierre de los poros de las vesículas formadas a partir de **6**, ha sido brillantemente utilizado para transportar ADN modificado con rodamina B –una sustancia altamente fluorescente– al interior de células epiteliales HeLa. Así, cuando se prepara una disolución acuosa del compuesto **6** en presencia de dicho ADN modificado se produce su encapsulación. La posterior calefacción cierra los poros de las vesículas y deja en el interior la sonda fluorescente. Las imágenes de fluorescencia confocal confirman que tras la inoculación de estas vesículas en el interior de las células HeLa aparece un progresivo aumento de la emisión indicativo de la liberación del ADN modificado.

Este ejemplo es un claro exponente de la utilidad de de estas moléculas anfífilas para su aplicación biotecnológica.

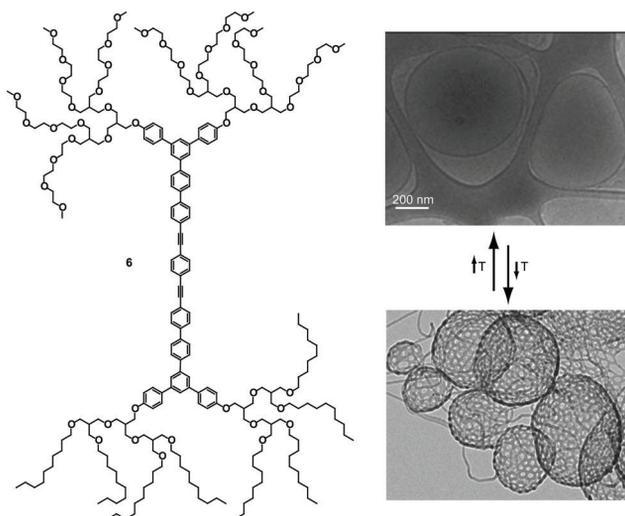


Figura 7. Imágenes TEM de las vesículas formadas a partir del OPE ramificado **6**. La variación de temperatura permite conseguir un proceso de cierre y apertura de los poros observados en la superficie de dichas vesículas.

c) Anfífilos aromáticos con forma de disco

El último tipo de oligómeros anfífilos recogido en este artículo es aquel en el que el fragmento hidrofóbico es un sistema aromático discoidal. Uno de los ejemplos más relevantes es el de los hexabenzocoronenos (HBCs) mostrados en la Figura 8.^[15] En 2004, el grupo de Aida describió la síntesis del anfífilo **7** derivado de este tipo de sustrato aromático.^[16] El sistema anfífilo **7** también posee cadenas periféricas alquílicas e hidrofílicas que van a jugar un papel determinante en su auto-ensamblaje. Las imágenes de microscopía de barrido electrónico (SEM) tomadas a partir de una suspensión de **7** en THF como disolvente muestran la presencia de manojos de tubos con un diámetro uniforme de 20 nm y un espesor de pared de 3 nm. Además, el estudio detallado por TEM de estos nanotubos demostró que presentan una organización helicoidal (Figura 8). Para justificar estas imágenes de SEM y TEM, los autores han propuesto un modelo en el que las cadenas alquílicas interdigitan intermolecularmente formando dímeros que interactúan por medio de las interacciones π - π del fragmento de HBC formando láminas. Estas láminas se enrollan sobre sí mismas creciendo tridimensionalmente para dar lugar a los nanotubos. El sentido de enrollamiento de las láminas es el responsable del carácter helicoidal de los ensamblajes (Figura 8c).

Además, la formación de estos nanotubos tiene un gran interés de cara a una posible aplicación en la fabricación de dispositivos electrónicos. Así, mientras que los nanotubos formados a partir de **7** no muestran resistencia eléctrica, si se dopan con NOBF_4 dicha propiedad aumenta hasta 2.5 megaohmios, valor comparable al observado para semiconductores inorgánicos como el nitruro de galio.

A partir de este primer ejemplo, este grupo de investigación ha conseguido preparar otros sistemas análogos en los que se ha incorporado un fragmento aceptor de electrones como es la trinitrofluorenona (TNF).^[17] El carácter polar de este fragmento hace que las paredes externa e interna de los nanotubos

formados tras la auto-asociación estén "recubiertas" de fragmentos aceptores de electrones, mientras que en el núcleo central hay fragmentos dadores. Esta distribución imita a cables coaxiales.

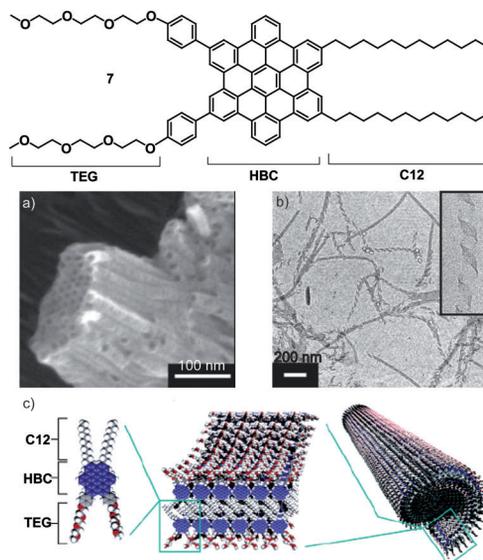


Figura 8. Imágenes SEM (a) y TEM (b) de las nanotubos huecos formados a partir de **7**. La imagen expandida en (b) muestra el carácter helicoidal de estos nanotubos. (c) Representación esquemática del proceso de auto-asociación del compuesto **7** para formar nanotubos helicoidales.

Un último ejemplo de molécula anfífilica discoidal es la descrita recientemente por nuestro grupo de investigación. Esta molécula consta de un OPE radial con forma triangular y equipado con tres cadenas hidrofílicas de trietilenglicol (compuesto **8** en Figura 9).^[18]

La importancia de este ejemplo reside en que los datos experimentales relativos al proceso de auto-ensamblaje que se produce a partir del compuesto **8** en disolución tienen su reflejo en la morfología de los agregados formados sobre superficies. Los experimentos de UV-Vis a concentración variable de **8** en disolventes de diferente polaridad han permitido calcular unas constantes de asociación que aumentan al aumentar la polaridad del disolvente ($K_a \sim 3.2 \times 10^5$, $\sim 6.1 \times 10^4$ y $\sim 3.4 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$ para acetonitrilo, cloroformo y benceno, respectivamente). Además, estos estudios demuestran que el proceso de auto-asociación se produce siguiendo el modelo isodésmico o de igual-K.^[19] Esto implica que todos los procesos de auto-ensamblaje de este compuesto presentan una misma constante de asociación.

El mecanismo de auto-agregación de **8** y los distintos valores de K_a en función del disolvente están fuertemente condicionados por el sutil balance de fuerzas no covalentes –interacciones π - π , van der Waals y efectos solvofóbicos– que participan en el proceso de auto-asociación lo que resulta en una influencia directa sobre la morfología de los objetos formados a partir de esta molécula anfífilica sobre superficies. Así, las imágenes de AFM de **8** demuestran que hay una relación directa entre la polaridad del disolvente y la dimensionalidad de dichos objetos. Mientras que el uso de acetonitrilo origina vesículas huecas de aproximadamente 400 nm de diámetro, cuando se emplea cloroformo o benceno, disolventes menos polares que el acetonitrilo, se obtiene una red bidimensional o hilos unidimensionales (Figuras 9 y 10).

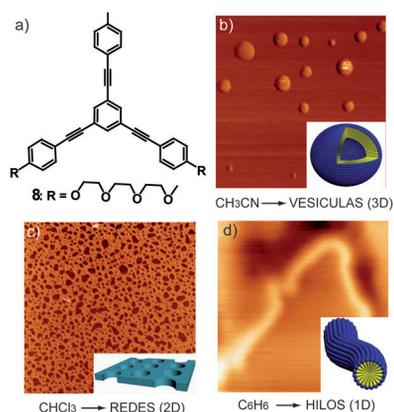


Figura 9. Estructura química (a) e imágenes de AFM de **8** (aire, mica, 298 K) en acetonitrilo (b), cloroformo (c) y benceno (d).

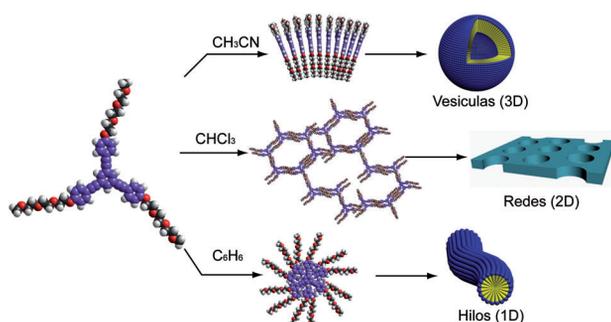


Figura 10. Mecanismo propuesto para la auto-organización de **8** en acetonitrilo, cloroformo y benceno.

Este ejemplo, es uno de los pocos descritos en la bibliografía para sistemas anfífilos en los que hay una relación directa entre los procesos de auto-ensamblaje observados en disolución y los observados sobre superficies mediante técnicas de microscopía.

Perilen diimidias (PDIs)

El último tipo de sustrato orgánico utilizado como plataforma hidrofóbica revisado en ese artículo serán las perilen diimidias (PDIs). Estos compuestos constituyen uno de los grupos de pigmentos orgánicos más utilizados tanto a nivel académico como a nivel industrial.^[20] Las PDIs están siendo muy utilizadas como unidades de construcción para la obtención de arquitecturas supramoleculares unidas mediante enlaces de hidrógeno, coordinación metal-ión o por medio de interacciones π - π . Respecto a su carácter electrónico, este tipo de compuestos orgánicos están en las antípodas de los anteriormente mencionados oligómeros π -conjugados comportándose como materiales semiconductores de tipo *n* (aceptores de electrones). La fuerte tendencia de las PDIs a auto-ensamblarse junto con sus características electrónicas está impulsando notablemente su aplicación como componente activo de diferentes dispositivos optoelectrónicos.

La Figura 11 recoge un ejemplo de la construcción de objetos supramoleculares con morfología modulada a partir de PDIs anfífilas descrito por Würthner y col. en 2007.^[21] En este trabajo, se describen dos tipos de PDIs anfífilas. Uno de ellos presenta una geometría triangular (**9a**) mientras que el otro es rectangular (**9b** y **9c**).

El auto-ensamblaje de la PDI **9a** en mezclas THF/H₂O da lugar a micelas de ~ 4 nm de diámetro en las que las cadenas alquílicas se disponen hacia el interior quedando las cadenas de trietilenglicol hacia el exterior (Figura 10). Por el contrario, **9b**, con una geometría rectangular, se auto-asocia formando hilos cilíndricos con un diámetro de ~ 4 nm (Figura 10). La combinación de las PDIs anfífilas **9a** y **9c** cambia la curvatura de los fragmentos resultantes de su auto-asociación y se observa la aparición de vesículas huecas con un diámetro de ~ 100 nm. Por otra parte, las imágenes de TEM muestran que las vesículas tienen una membrana con un espesor de 7-8 nm correspondiente a la interacción de dos moléculas de PDI por sus cadenas alifáticas, tal y como sucede para los anfífilos **6** y **8** antes mencionados (Figura 11).

Para terminar esta revisión, mencionaremos el caso de la PDI anfífila **10**, molécula muy sencilla en la que el fragmento hidrofóbico de PDI posee una cadena alquílica ramificada y un resto hidrofílico de trietilenglicol.^[22] En la Figura 12 se muestra las fibras, de hasta un milímetro de longitud, formadas tras la auto-asociación de esta molécula anfífila en una mezcla H₂O/etanol. El grado de organización de estas moléculas permite conseguir una gran movilidad de trans-

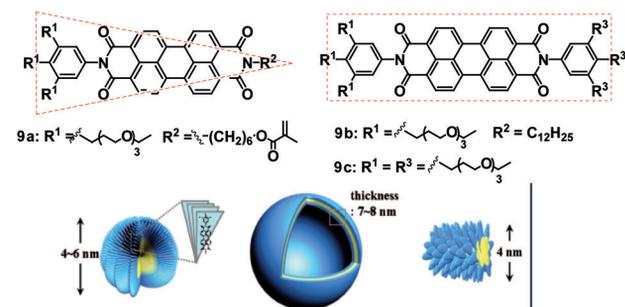


Figura 11. Estructura química de las perilen diimidias anfífilas **9** y representación esquemática de las arquitecturas supramoleculares obtenidas tras su auto-asociación.

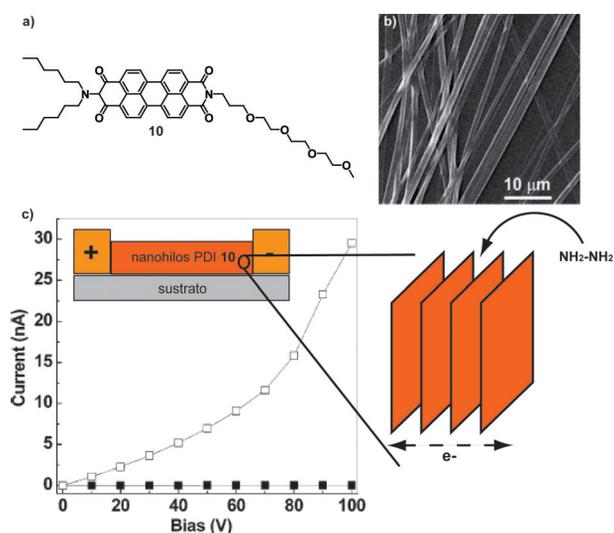


Figura 12. (a) Estructura química de **10**. (b) imagen SEM de las fibras obtenidas a partir de una suspensión de **10** en una mezcla H₂O/etanol. (c) curvas I-V medidas sobre un dispositivo (interior de la curva) fabricado a partir de una fibra de **10** depositada sobre un sustrato transparente y entre dos electrodos separados 80 nm. La exposición del dispositivo a vapores de hidrazina (140 ppm) provoca un aumento en la conductividad eléctrica.

portadores de carga. Este hecho hace que posean un gran potencial para su aplicación en la fabricación de dispositivos optoelectrónicos. Así, a partir del compuesto **10** se ha preparado un dispositivo capaz de detectar gases electrodoadores como es el caso de la hidrazina. Cuando este dispositivo no está expuesto a vapores de esta amina, la gráfica intensidad-potencial (I-V) no muestra ninguna respuesta eléctrica. Sin embargo, la exposición del dispositivo a vapores de hidrazina produce la reducción de las moléculas de PDI y los electrones generados encuentran caminos ordenados para llegar a los electrodos del dispositivo. Así, las gráficas I-V demuestran un incremento de hasta tres ordenes de magnitud en la conductividad eléctrica (Figura 12).

Conclusiones

El presente artículo tiene como principal finalidad dar a conocer algunos de los ejemplos más recientes y relevantes de la auto-asociación de moléculas anfifílicas. Este tipo de moléculas orgánicas discretas, formadas por un fragmento hidrofóbico y otro hidrofílico, poseen una fuerte tendencia a formar ensamblajes altamente organizados gracias a la participación de diferentes tipos de interacciones no-covalentes, principalmente enlaces de hidrógeno, interacciones π - π y fuerzas de van der Waals. En la bibliografía es posible encontrar diferentes familias de compuestos anfifílicos orgánicos que se diferencian, sobre todo, en la naturaleza del núcleo hidrofóbico. Si lo que se pretende es conseguir un ensamblaje con potenciales propiedades biológicas, lo más adecuado es utilizar oligopéptidos con restos alquílicos y grupos polares. Por otro lado, hay un gran número de sistemas anfifílicos en los que el fragmento hidrofóbico está formado por unidades oligoméricas π -conjugadas de diferente geometría. Oligómeros con forma de varilla, ramificados o en forma de disco dan lugar a arquitecturas de diferente morfología y dimensionalidad, desde vesículas huecas a hilos monodimensionales, pasando por micelas, láminas enrolladas o redes bidimensionales. Además, este tipo de moléculas constituye una familia de compuestos orgánicos muy útiles para evaluar y cuantificar las diferentes fuerzas no-covalentes que participan en la creación del entramado supramolecular. No menos importante es el hecho de que la incorporación de cadenas quirales permite obtener agregados helicoidales que pueden ser utilizados como modelos para estudiar el origen de la quiralidad en biomoléculas. Por último, la ordenación de los distintos sistemas π -conjugados permite obtener materiales moleculares con una excepcional capacidad para transportar cargas. Este aspecto les hace ser unos firmes candidatos para su aplicación en el desarrollo de nuevos dispositivos optoelectrónicos flexibles de naturaleza orgánica.

Agradecimientos

Los autores agradecen la generosa ayuda prestada por el Prof. Nazario Martín y todo su grupo de investigación. También agradecemos a la UCM y al SCH la concesión de un proyecto de investigación (Ref. PR34/07-15826). Por último agradecemos a D. Julio Izquierdo su colaboración desinteresada en la elaboración de la portada.

Bibliografía

- [1] a) *Micelles, Membranes, Microemulsions, and Monolayers* (Ed. W. M. Gelbart, A. Ben-Shaul, D. Roux) Springer-Verlag: New York, **1994**; b) *Intermolecular and Surface Forces*, (Ed. J. N. Israelachvili) Academic Press, London, **1992**.
- [2] a) R. M. Capito, H. S. Azevedo, Y. S. Velichko, A. Mata, S. I. Stupp, *Science* **2008**, *319*, 1812–1816; b) L. C. Palmer, S. I. Stupp, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1674–1684.
- [3] L. Li, H. Jiang, B. W. Messmore, S. R. Bull, S. I. Stupp, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5873–5876.
- [4] A. R. A. Palmans, E. W. Meijer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8948–8968; b) I. Weissbuch, L. Leiserowitz, M. Lahav, *Top. Curr. Chem.* **2005**, *259*, 123–165.
- [5] a) S. R. Forrest, M. E. Thompson, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 923–925; b) I. D. W. Samuel, G. A. Turnbull, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1272–1295; c) S. Günes, H. Neugebauer, N. S. Sariciftci, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1324–1338; d) B. C. Thompson, J. M. J. Fréchet, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 58–77.
- [6] a) J.-L. Brédas, D. Beljonne, V. Coropceanu, J. Cornil, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4971–5004; b) F. J. M. Hoeben, P. Jonkheijm, E. W. Meijer, A. P. H. J. Schenning, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1491–1546.
- [7] a) A. Ajayaghosh, R. Varghese, S. Mahesh, V. K. Praveen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7729–7732; b) A. Ajayaghosh, R. Varghese, V. K. Praveen, S. Mahesh, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3261–3264.
- [8] a) J.-H. Ryu, D.-J. Hong, M. Lee, *Chem. Commun.* **2008**, 1043–1054; b) E. Lee, Y.-H. Jeong, J.-K. Kim, M. Lee, *Macromolecules* **2007**, *40*, 8355–8360.
- [9] B.-S. Kim, D.-J. Hong, J. Bae, M. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16333–16337.
- [10] J.-H. Ryu, M. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 14170–14171.
- [11] W.-Y. Yang, J.-H. Ahn, Y.-S. Yoo, N.-K. Oh, M. Lee, *Nat. Mater.* **2005**, *4*, 399–402.
- [12] W.-Y. Yang, E. Lee, M. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3484–3484.
- [13] a) D. J. Hong, E. Lee, H. Jeong, J. Lee, W.-C. Zin, T. D. Nguyen, S. C. Glotzer, M. Lee, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 1664–1668.
- [14] J.-K. Kim, E. Lee, Y. Lim, M. Lee, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4662–4666.
- [15] a) J. Wu, W. Pisula, K. Müllen, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 718–747; b) T. Aida, T. Fukushima, *Phil. Trans. R. Soc. A* **2007**, *365*, 1539–1552.
- [16] J. P. Hill, W. S. Jin, A. Kosaka, T. Fukushima, H. Ichihara, T. Shimomura, K. Ito, T. Hashizume, N. Ishii, T. Aida, *Science* **2004**, *304*, 1481–1483.
- [17] Y. Yamamoto, T. Fukushima, Y. Suna, N. Ishii, A. Saeki, S. Seki, S. Tagawa, M. Taniguchi, T. Kawai, T. Aida, *Science*, **2006**, *314*, 1761–1764.
- [18] G. Fernández, F. García, L. Sánchez, *Chem. Commun.* **2008**, 6567–6569.
- [19] a) R. B. Martin, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 3043–3064; b) D. Zhao, J. S. Moore, *Org. Biomol. Chem.* **2003**, *1*, 3471–3491; c) Z. Chen, A. Lohr, C. R. Saha-Möller, F. Würthner, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 564–584.
- [20] F. Würthner, *Chem. Commun.* **2004**, 1564–1579.
- [21] X. Zhang, Z. Chen, F. Würthner, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 4886–4887.
- [22] Y. Che, A. Datar, K. Balakrishnan, L. Zang, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 7234–7235.