

# Nanoestructuración fibrilar de materiales moleculares con aplicaciones optoelectrónicas: el papel de las interacciones de enlace de hidrógeno

David González Rodríguez

**Resumen:** Este artículo resume, a través de unos pocos trabajos seleccionados, la formación de materiales fibrilares supramoleculares en los que el enlace de hidrógeno ejerce un papel fundamental en el correcto posicionamiento de moléculas  $\pi$ -conjugadas. En combinación con interacciones  $\pi$ - $\pi$ , esta interacción no covalente puede actuar en dirección paralela o perpendicular al eje de apilamiento molecular para producir materiales orgánicos que ofrecen nuevas e interesantes propiedades con un mínimo esfuerzo sintético.

**Palabras clave:** Nanoestructuración, química supramolecular, enlace de hidrógeno, optoelectrónica orgánica, materiales moleculares.

**Abstract:** This article gathers a few selected examples focused on the formation of supramolecular fibrillar materials in which hydrogen-bonding plays a determinant role in the correct positioning of  $\pi$ -conjugated molecules. In combination with  $\pi$ - $\pi$  stacking, this non-covalent interaction can operate in the parallel or perpendicular direction with respect to the stacking axis affording organic materials with novel and interesting properties and low synthetic effort.

**Keywords:** Nanostructuring, supramolecular chemistry, hydrogen bond, organic optoelectronics, molecular materials.

## Introducción

El desarrollo de sistemas funcionales cuyos componentes operen en la escala del nanómetro (nm) tiene cada vez más importancia en la sociedad actual, que demanda tecnologías más rápidas, eficientes, baratas, y respetuosas con el medio ambiente. El éxito de la nanotecnología dependerá por tanto de la habilidad de los investigadores de fabricar objetos de unos pocos nanómetros con una estructura y función perfectamente definidas. Estos materiales pueden encontrar aplicación en áreas muy diversas, desde dispositivos optoelectrónicos capaces de transformar ciertas fuentes de energía en otras, hasta el desarrollo de toda una nueva generación de catalizadores, medicinas o membranas selectivas.

Los métodos tradicionales de nanoestructuración usados en la industria de semiconductores moderna han experimentado un desarrollo espectacular en los últimos años.<sup>1</sup> La mayor parte de ellos se basan en técnicas litográficas muy potentes que moldean un determinado material generando patrones micro- y nanométricos (aproximación *Top-Down*). Sin embar-

go estas técnicas poseen una serie de limitaciones que deberán ser cubiertas por procedimientos complementarios. En primer lugar, se trata de técnicas poco prácticas para generar patrones menores de 100 nm, puesto que su resolución se ve limitada por la longitud de onda de la fuente de radiación empleada. Si se requieren patrones menores, se precisa utilizar equipos muy costosos y fuentes de radiación electrónica de alta energía, lo que limita a su vez el tipo de material empleado, que debe ser lo suficientemente robusto. Esto excluye, en la mayoría de los casos, a los materiales orgánicos o plásticos. Este tipo de materiales presenta no obstante una serie de ventajas tales como biocompatibilidad, bajo coste, facilidad de procesado, versatilidad, ligereza, o flexibilidad, que los hacen enormemente atractivos para su aplicación en nanotecnologías.

Existe por tanto la necesidad de desarrollar técnicas precisas de nanoestructuración que permitan alcanzar un alto grado de control sobre la composición, estructura interna y función en la escala nanométrica de materiales orgánicos. En este sentido, los sistemas naturales representan una continua inspiración. La naturaleza ha escogido aprovechar las posibilidades ilimitadas de las moléculas orgánicas para construir toda una plétora de nanoobjetos con funciones perfectamente definidas. La estructura de las cápsidas virales, la organización de cromóforos en el centro de reacción fotosintético, la formación y dinámica de los microtúbulos que componen el citoesqueleto celular, o el polimorfismo del ADN, son algunos ejemplos de gran importancia y complejidad. El modo en el que las moléculas se organizan en estas nanoestructuras complejas es mediante reconocimiento molecular o *autoensamblaje*, el cual emplea interacciones no covalentes entre determinados grupos funcionales. Éstas son, entre otras, interacciones de tipo dipolo-dipolo, electrostáticas, de enlace de hidrógeno, o solvofóbicas.

El esfuerzo realizado por los químicos por tratar de racionalizar los conceptos básicos, e incluso imitar algunos procesos de autoensamblaje biológicos, ha dado lugar a una rama de la química conocida como *química supramolecular*.



D. González Rodríguez

Universidad Autónoma de Madrid, Departamento de Química Orgánica.  
28049, Cantoblanco, Madrid.

C-e: [david.gonzalez.rodriguez@uam.es](mailto:david.gonzalez.rodriguez@uam.es)

Recibido: 04/08/2011. Aceptado: 06/09/2011.

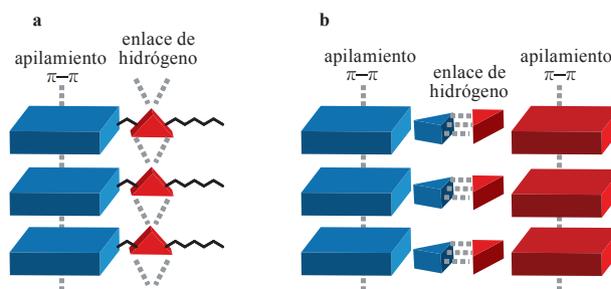
Esta ciencia, como define el Premio Nobel J. M. Lehn, “ha evolucionado considerablemente y está alimentando numerosos avances en las interfaces con la física y la biología”.<sup>2</sup> Estamos, en efecto, entrando en un periodo científico donde los conceptos, herramientas y posibilidades de la química supramolecular se están fundiendo con las necesidades de la nanotecnología. La producción de materiales nanoestructurados compuestos por moléculas funcionales autoensambladas (aproximación *Bottom-Up*) es considerada por muchos científicos como la vía más potente y versátil hacia muchos de los materiales que la sociedad moderna demanda.

Entre estos materiales se encuentran los semiconductores orgánicos, fundamentalmente moléculas, oligómeros o polímeros que presentan conjugación  $\pi$  extendida en su estructura, lo que se traduce en tránsitos electrónicos de baja energía. Estos materiales  $\pi$ -conjugados han sido utilizados por ejemplo como componentes de sensores, transistores, diodos emisores de luz, o células solares plásticas,<sup>3</sup> y ya existen numerosas empresas que han lanzado dispositivos comerciales al mercado. La forma en la que se estructuran las moléculas a escala nanométrica en el material presenta una importancia drástica en las propiedades de éste. Una correcta nanoestructuración resulta decisiva no sólo para mejorar la eficiencia de materiales ya existentes, sino también para crear nuevas propiedades que surgen de la acción cooperativa entre las moléculas preorganizadas. En este sentido, se han producido importantes avances hacia la modificación de la estructura de estos semiconductores orgánicos, con el fin de programar las moléculas con la información necesaria para guiar su proceso de autoensamblaje de forma racional. Estos estudios han originado multitud de nuevos materiales y sistemas autoensamblados que presentan propiedades intrigantes y no convencionales desde el punto de la ciencia fundamental.<sup>4</sup>

Sin embargo, conseguir un control preciso sobre la forma, el tamaño y la estructura interna de sistemas autoensamblados no siempre es sencillo. Para ello, se han de modular de forma simultánea múltiples interacciones no covalentes de forma que trabajen concertadamente para impartir la estabilidad necesaria al sistema y, al mismo tiempo, organizar los distintos componentes moleculares según la estructura y función prediseñada. En este sentido, los enlaces de hidrógeno constituyen una potente herramienta para controlar la disposición relativa de las moléculas, puesto que aportan una elevada selectividad y direccionalidad. De forma general, un enlace de hidrógeno se forma mediante la interacción de un grupo dador (D), que porta un átomo de hidrógeno relativamente ácido, y un grupo aceptor (A), con un par de electrones no enlazante.<sup>5</sup> La fuerza de esta interacción dependerá fundamentalmente del disolvente empleado (en función de su capacidad para competir en la formación de puentes de hidrógeno), de la naturaleza de estos grupos dadores y aceptores, así como de su número y secuencia en un determinado fragmento molecular.<sup>6</sup> Este último parámetro se ha explotado con el fin de construir ensamblajes moleculares estables y definidos, puesto que la formación de varios enlaces de hidrógeno de forma simultánea eleva considerablemente las constantes de asociación y aumenta la selectividad en el reconocimiento intermolecular. No obstante, como se describe más adelante, en otros casos se han utilizado enlaces de hidrógeno relativamente débiles que

cooperan con otras interacciones supramoleculares (como las interacciones  $\pi$ - $\pi$ ) para guiar el proceso de autoensamblaje hacia una determinada nanoestructura.

Este artículo pretende ofrecer una visión general sobre el papel del enlace de hidrógeno en la estructuración de materiales moleculares  $\pi$ -conjugados a escala nanométrica. Nos centraremos en ejemplos recientes seleccionados donde esta interacción no covalente aporta una propiedad o función determinada en el proceso de autoensamblaje hacia agregados fibrilares. Ésta función puede ser muy diversa. Como se detalla más adelante, la formación de enlaces de hidrógeno puede dar lugar a un aumento de las fuerzas de asociación entre moléculas, a un incremento del orden intermolecular en el material, o al preciso posicionamiento de distintas moléculas semiconductoras en una determinada nanoestructura. El artículo está por tanto dividido en función del propósito del enlace de hidrógeno y de la dirección en la que éste actúa (Figura 1), bien en la dirección paralela o perpendicular al eje de apilamiento o polimerización molecular. Se dará un énfasis especial a las propiedades particulares que surgen de la acción de estas interacciones supramoleculares en el material, así como de las potenciales aplicaciones en el campo de la optoelectrónica orgánica.



**Figura 1.** Modelos de ensamblaje de moléculas  $\pi$ -conjugadas por interacciones de enlace de hidrógeno: a) en dirección paralela o, b) en dirección perpendicular al eje de apilamiento  $\pi$ - $\pi$ .

### Interacciones de enlace de hidrógeno en la dirección paralela al eje de apilamiento molecular

El apilamiento  $\pi$ - $\pi$  entre superficies aromáticas planas es una interacción no covalente que promueve la formación de arquitecturas ordenadas en materiales cristalinos y pequeños oligómeros o fibras poliméricas en disolución.<sup>4</sup> La interacción entre las superficies  $\pi$ -conjugadas de moléculas semiconductoras en este tipo de apilamientos se considera muy conveniente para favorecer procesos de transporte de carga o excitación, por lo que los denominados “hilos conductores moleculares” son, sin duda, una de las arquitecturas más explotadas en el diseño de sistemas optoelectrónicos orgánicos.<sup>7</sup> Sin embargo, el modo exacto y disposición relativa en el que las moléculas  $\pi$ -conjugadas se ensamblan en materiales micro- y nanoscópicos es a veces difícil de predecir debido a que las interacciones  $\pi$ - $\pi$  no poseen una direccionalidad muy específica. El empleo adicional de interacciones de enlace de hidrógeno que actúen en la dirección del eje de apilamiento puede resultar muy interesante si éstas cooperan con las interacciones entre las nubes  $\pi$  y con

fuerzas solvofóbicas en la formación de agregados fibrilares poliméricos (Figura 1a). El papel fundamental del enlace de hidrógeno es en este caso el de incrementar la estabilidad cinética y termodinámica de los apilamientos, así como el de aumentar su grado de orden interno y reducir los movimientos relativos entre moléculas. Todos estos parámetros son evidentemente de gran importancia en el control de las interacciones moleculares y, por ende, en el funcionamiento óptimo de dispositivos orgánicos.

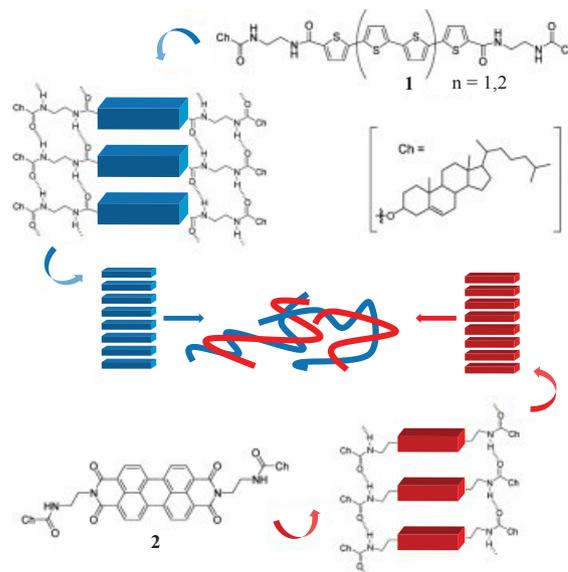
Los grupos funcionales más utilizados en este sentido han sido las amidas, bien aisladas o como parte de fragmentos peptídicos, y las ureas. Ambos son grupos que poseen un átomo de oxígeno aceptor de enlace de hidrógeno y protones relativamente ácidos orientados de forma antiparalela. Si se excluye la posibilidad de formación de interacciones de enlace de hidrógeno intramoleculares, estos grupos tienden a promover polimerizaciones supramoleculares eficientemente. Este proceso tiene su inspiración en la formación de láminas  $\beta$  entre fragmentos peptídicos de determinadas proteínas. Ahora bien, las distancias medias de enlace de hidrógeno entre amidas/ureas (4,6-5,1 Å) son bastante mayores que las distancias típicas de las interacciones  $\pi$ - $\pi$  (3,2-3,6 Å). Cuando el centro  $\pi$ -conjugado es lo suficiente extenso como para que esta última interacción sea relevante y si la molécula no presenta características geométricas que impidan lo contrario, estos grupos de amida o urea tienden a inclinarse para adaptar la distancia de enlace de hidrógeno a la del apilamiento  $\pi$ - $\pi$ , de forma que la energía del conjunto de interacciones supramoleculares se optimice. Esto, por otro lado, tiene como frecuente consecuencia la formación de apilamientos helicoidales donde cada molécula presenta un leve giro relativo a sus vecinas.<sup>8</sup>

### Influencia en la (foto)conductividad

Desde el primer ejemplo estudiado en el grupo de B. L. Feringa,<sup>9</sup> se ha demostrado que la estabilización de apilamientos ordenados de moléculas  $\pi$ -conjugadas mediante estos motivos supramoleculares de enlace de hidrógeno favorece la migración de huecos y electrones a lo largo del eje de la fibra.<sup>10</sup> Como se ha comentado anteriormente, el transporte óptimo de cargas a lo largo de nanoestructuras ordenadas resulta decisivo en el funcionamiento de transistores de efecto campo, diodos emisores de luz, y células fotovoltaicas.

Además, es interesante destacar que la información presente en los grupos laterales portadores de funciones que forman enlaces de hidrógeno a lo largo del eje de apilamiento puede, en principio, ser utilizada además para promover fenómenos de auto-organización independiente de dos o más moléculas funcionales diferentes (*self-sorting*). Por tanto, se podría “programar” distintos semiconductores orgánicos de tipo *p* y de tipo *n* de forma que se organicen en fibras separadas que conduzcan, respectiva e independientemente, huecos o electrones. Esta idea tan prometedora desde el punto de las aplicaciones optoelectrónicas ha sido explotada, entre otros, por el grupo de S. Shinkai.<sup>11</sup> La estrategia que han usado estos investigadores es la de introducir espaciadores de distinta longitud entre el centro  $\pi$ -conjugado (oligotiofeno (**1**) como conductor de huecos y perileno diimida (**2**) como conductor de electrones) y las funciones amida colocadas a ambos extremos (Figura 2). De esta manera, cada tipo de

molécula tenderá a agregarse únicamente consigo misma, puesto que sólo en ese caso los grupos amida se alinean adecuadamente y se maximiza la energía de las interacciones intermoleculares de enlace de hidrógeno. Según los autores, esta estrategia es suficiente para evitar la formación de apilamientos  $\pi$ - $\pi$  mixtos de tipo dador-aceptor, que sólo se forman cuando los grupos amida no están presentes. Los estudios realizados en películas delgadas de mezclas de ambas fibras demuestran un proceso de transferencia electrónica desde los apilamientos de oligotiofeno **1** a los de perileno diimida **2**, probablemente a través de contactos donde ambas fibras solapan (Figura 2). Por otro lado, cuando se irradia la película se puede observar la generación de fotocorriente en el material, lo que demuestra la eficacia de esta estrategia.



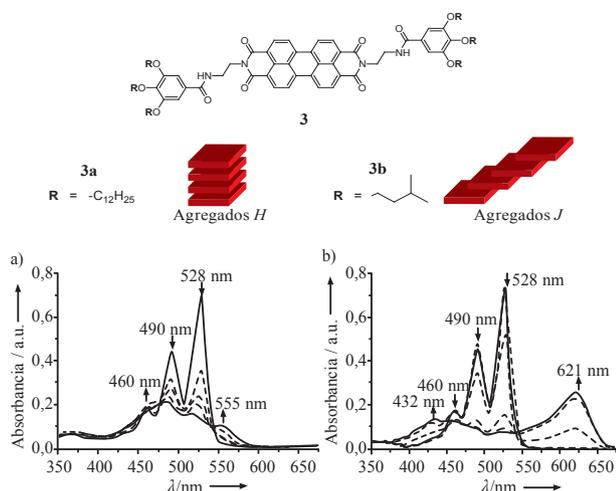
**Figura 2.** Autoorganización independiente del oligotiofeno **1** y la perileno diimida **2** en fibras fotoconductoras de tipo *p* (en azul) y *n* (en rojo), respectivamente.

### Influencia en la absorción/emisión de luz

Una consecuencia general de introducir interacciones secundarias de enlace de hidrógeno es la formación o estabilización de geles de naturaleza fibrilar en una variedad amplia de disolventes. Los geles compuestos por moléculas de bajo peso molecular han atraído un gran interés durante los últimos años como materiales supramoleculares con aplicaciones muy diversas: hidrogel para cultivo celular, plantillas para mineralización, membranas selectivas, e interruptores o sensores termomecánicos o fluorescentes.<sup>12</sup> Con respecto a esta última aplicación, la presencia de grupos amida o urea alrededor de grupos fluoróforos apilados es capaz de controlar hasta cierto punto su disposición geométrica relativa y su grado de interacción. Esto puede traducirse, a su vez, en una variación significativa tanto en la intensidad como en la longitud de onda de absorción y/o emisión de luz en el gel o en la fibra con respecto a las moléculas disueltas.

El grupo de F. Würthner ha preparado una serie de geles a partir de cromóforos de perileno diimida que pueden agregarse dando lugar a apilamientos cuya geometría solamente

depende de la naturaleza de los sustituyentes de los grupos amida periféricos (**3a** o **3b**; Figura 3).<sup>13</sup> En general, como se muestra para el compuesto **3a** en la Figura 3, estos derivados dan lugar a apilamientos paralelos de tipo *H* que muestran un desplazamiento hacia el azul de la banda de absorción. En cambio, cuando los sustituyentes periféricos presentan cierto volumen estérico, las moléculas se ven obligadas a apilarse formando un ángulo entre la perpendicular al plano de la superficie aromática y el eje de apilamiento, dando lugar a agregados de tipo *J* que presentan bandas de absorción desplazadas hacia el rojo (Figura 3b).



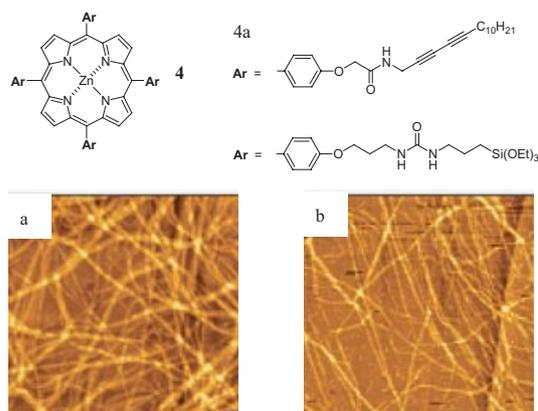
**Figura 3.** Estructura y cambios en el espectro de absorción de las moléculas de perileno diimida **3a** y **3b** según se aumenta la relación metilciclohexano:cloroformo utilizado como disolvente. En el caso de **3a** se observa un ligero desplazamiento hacia el azul debido a la formación de agregados de tipo *H*. Para **3b**, en cambio, el espectro de absorción de la especie agregada muestra un claro desplazamiento hacia el rojo como consecuencia de la formación de agregados inclinados de tipo *J*. Para más detalles, véase la referencia 13.

De manera similar, algunas moléculas que muestran solamente una débil luminiscencia en disolución pueden exhibir rendimientos cuánticos de fluorescencia muy elevados en el estado agregado, lo que se conoce como “*aggregation-induced enhanced emission*”.<sup>14</sup> Este efecto se debe normalmente a la formación de apilamientos con unas características geométricas determinadas (normalmente agregados de tipo *J*) y a la planarización y menor flexibilidad conformacional de las moléculas en el estado agregado. La formación de enlaces de hidrógeno entre moléculas es muy eficiente en proporcionar apilamientos rígidos que muestran este fenómeno.

#### Alineación de fibras y polimerización covalente

Otras funciones destacables de los grupos amida o urea que se enlazan por enlace de hidrógeno en la dirección del eje de apilamiento son la de asistir en la alineación de las fibras en presencia de campos eléctricos,<sup>15</sup> debido a su naturaleza dipolar, y la de preorganizar grupos (foto)polimerizables con el fin de estabilizar covalentemente las nanoestructuras supramoleculares una vez autoensambladas. Un ejemplo de este último caso lo constituyen las moléculas de porfirina **4a** y **4b** diseñadas en el grupo de S. Shinkai (Figura 4).<sup>16</sup> Ambas

poseen grupos amida y urea que orientan correctamente los grupos de diacetileno o trietoxisilano para su posterior polimerización mediante irradiación ultravioleta o mediante un proceso de policondensación “sol-gel”, respectivamente. La Figura 4a muestra imágenes de AFM del gel formado por **4a** en decalina. Las largas fibras obtenidas fueron irradiadas sobre el mismo sustrato y posteriormente éste se sometió a un lavado con cloroformo, disolvente que es capaz de desagregar estos ensamblajes supramoleculares. Únicamente las zonas que fueron irradiadas mantienen la estructura fibrilar debido a la fotopolimerización de las cadenas laterales y a la estabilización covalente de las nanoestructuras (Figura 4b).<sup>16a</sup> De la misma forma, a través del correspondiente proceso de policondensación, las nanofibras híbridas formadas por **4b** demostraron una elevada estabilidad térmica y mecánica, lo que representa un importante requisito para su aplicación como materiales.<sup>16b</sup>



**Figura 4.** Estructura de las moléculas de porfirina **4a** y **4b** cuyos apilamientos columnares pueden ser estabilizados por reacciones de fotopolimerización o policondensación, respectivamente. (a y b) Imágenes de AFM del gel de **4a** en decalina antes (a) y, después (b) de ser irradiado con luz ultravioleta y lavado con cloroformo.

#### Interacciones de enlace de hidrógeno en la dirección perpendicular al eje de apilamiento molecular

En el anterior apartado se han descrito algunos ejemplos donde se emplean interacciones de enlace de hidrógeno para reforzar la estabilidad o dirigir la estructura interna de apilamientos  $\pi$ - $\pi$  con distintos fines. Sin embargo, estas estrategias no aprovechan totalmente los extraordinarios atributos de esta interacción no covalente, como son su selectividad, direccionalidad y la posibilidad de regular su energía de asociación. Algunos fragmentos orgánicos poseen una secuencia de grupos funcionales dadores y aceptores de enlace de hidrógeno que pueden diseñarse para modular la fuerza y especificidad con la que reconocen fragmentos con un patrón de enlace complementario.<sup>6</sup> En general, la energía de asociación entre dos de estos fragmentos aumenta con el número de enlaces de hidrógeno formados, siempre y cuando se mantenga la complementariedad requerida. Un ejemplo bien conocido es el de las bases nucleicas del ADN: la guanina reconoce selectivamente a la citosina por medio de tres enlaces de hidrógeno, y la adenina a la timina por medio de dos.

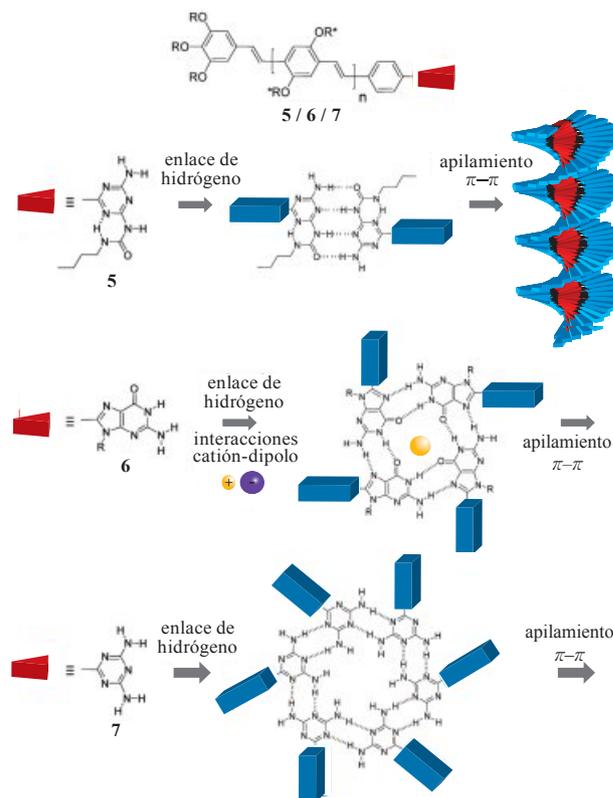
Mediante esta estrategia se puede conseguir la asociación homo- o heteromolecular de dos o más unidades funcionales en disolución o en el estado sólido. En este sentido, en la bibliografía existen numerosos estudios de asociación de moléculas  $\pi$ -conjugadas funcionales que generan ensamblajes supramoleculares discretos, tales como dímeros, trímeros, u oligómeros cíclicos (tetrámeros, rosetas, etc.).<sup>17</sup> Estos sistemas autoensamblados han servido como modelo de algunos procesos fotofísicos fundamentales que ocurren en las primeras etapas de la fotosíntesis, tales como la transferencia energética o electrónica fotoinducida. También se ha dedicado un gran esfuerzo en el estudio de la formación de estos sistemas enlazados por puentes de hidrógeno sobre determinadas superficies.<sup>18</sup> En este apartado nos centraremos únicamente en unos pocos ejemplos en los que estos ensamblajes discretos polimerizan en una segunda etapa mediante interacciones  $\pi$ - $\pi$  (Figura 1b). Este proceso jerárquico da lugar a materiales fibrilares donde el propósito del enlace de hidrógeno es el de seleccionar y definir los bloques  $\pi$ -conjugados funcionales que forman parte de la unidad monomérica, que posteriormente se apila en la dirección perpendicular al enlace de hidrógeno.

La extraordinaria versatilidad de los enlaces de hidrógeno para conectar distintas unidades moleculares queda reflejada en el hecho de que un pequeño cambio en la estructura del grupo promotor del enlace de hidrógeno puede generar arquitecturas autoensambladas muy diversas. A su vez, esto se traduce en un reajuste de la disposición relativa de las moléculas funcionales en la nanoestructura o en la posibilidad de incluir otras unidades de características ópticas o electrónicas diferentes, lo que puede dar lugar a nuevas propiedades muy interesantes. En este apartado se mostrarán algunos ejemplos seleccionados del grupo de E. W. Meijer en los que, manteniendo la misma unidad  $\pi$ -conjugada funcional (oligofenileno-vinileno), un cambio en el grupo promotor de enlace de hidrógeno en uno de los extremos o la adición de otras moléculas con patrones de enlace complementarios da lugar a nanoestructuras autoorganizadas muy diferentes. Estos trabajos se han dividido a su vez en función de la naturaleza de la unidad monomérica asociada por enlace de hidrógeno: bien homomolecular, o bien heteromolecular.

### Asociación homomolecular

Uno de los sistemas más estudiados en la bibliografía es el del autoensamblaje en disolventes apolares de derivados de oligofenileno-vinileno portadores de grupos de ureidotriazina en uno de los extremos de la molécula (**5**, Figura 5). Este grupo genera homodímeros muy estables por formación de 4 enlaces de hidrógeno complementarios con una constante de asociación de  $2 \times 10^4$  L/mol en cloroformo.<sup>19</sup> En disolventes apolares, como metilciclohexano, se evidencia un segundo proceso de autoensamblaje: la interacción entre las superficies  $\pi$ -conjugadas de los dímeros de **5** da lugar a apilamientos columnares helicoidales de unos 100 nm de longitud.<sup>20</sup> La estabilidad de estos apilamientos aumenta con la longitud del oligómero de oligofenileno-vinileno (desde el trimero hasta el pentámero) como resultado de la mayor extensión de la superficie  $\pi$ -conjugada.<sup>20b</sup> El grupo ha publicado considerables trabajos relacionados con el

estudio del mecanismo de agregación de los derivados de **5** y con la generación de apilamientos homoquirales (es decir, fibras con la misma helicidad) mediante distintos procesos de inducción quiral.<sup>8</sup> Además, este sistema ordenado de forma jerárquica ha servido como arquetipo para evaluar las posibilidades de este tipo de fibras autoensambladas como conductores de estados excitados (excitones) o de cargas. Las medidas de absorción de estados transitorios realizadas han demostrado que la migración de excitones es muy rápida a lo largo de los apilamientos y se pueden observar procesos eficientes de transferencia de energía entre distintos segmentos de la misma fibra.<sup>21</sup> Por otro lado, la movilidad de electrones y huecos a lo largo de las fibras<sup>22</sup> se estudió mediante distintas técnicas, tanto en disolución<sup>22a</sup> como depositadas sobre electrodos.<sup>22b</sup>



**Figura 5.** Asociación homomolecular mediante enlace de hidrógeno de moléculas de oligofenileno-vinileno sustituidas en un extremo por una unidad de ureidotriazina (**5**), guanina (**6**), o diaminotriazina (**7**). En cada caso, los oligómeros discretos formados (dímeros, tetrámeros o hexámeros) se apilan formando nanoestructuras más complejas, tal y como se muestra para **5**.

Cuando se utiliza guanina en lugar de ureidotriazina como unidad promotora de enlace de hidrógeno, como en **6** (Figura 5), se observa en cambio la formación de estructuras asociadas muy diferentes. Las unidades de guanina o guanósina, sobre todo en presencia de metales alcalinos que actúan como plantilla, se asocian en tetrámeros cíclicos conocidos como “*G-quartets*”.<sup>23</sup> Si este metal es potasio, los tetrámeros poseen una gran tendencia a apilarse en estructuras de tipo sándwich para coordinar más eficazmente el catión con 8 grupos carbonilo orientados hacia el interior,

dando lugar a complejos octaméricos. En un trabajo reciente,<sup>24</sup> se demostró que estos complejos discretos de **6** exhiben rendimientos cuánticos de fluorescencia hasta tres veces mayores que los del monómero y poseen una estabilidad excepcional, lo que permitió a los investigadores transferirlos sobre superficies de mica o grafito y estudiar sus dimensiones mediante AFM.

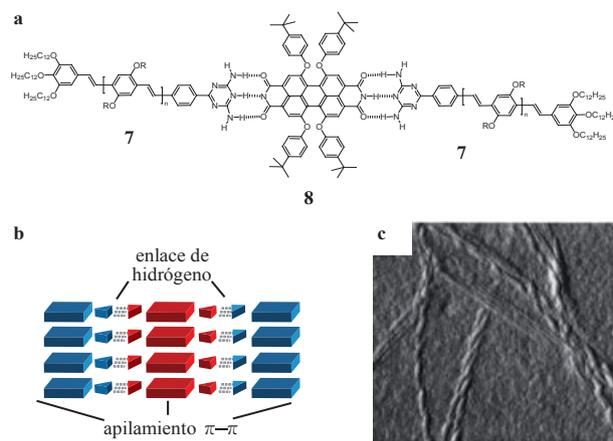
Si, por el contrario, se modifica la unidad promotora de enlace de hidrógeno a diaminotriazina, como en el compuesto **7** (Figura 5), el mismo grupo ha demostrado la generación de estructuras hexaméricas de tipo roseta, formadas por la asociación de enlace de hidrógeno entre los fragmentos de tipo aminopiridina.<sup>25</sup> A pesar de que la energía de asociación de cada molécula de **7** en el hexámero es menor que en el caso del dímero de **5**, las rosetas de **7** muestran también una gran tendencia a agregarse por interacciones  $\pi$ - $\pi$ , dando lugar a fibras poliméricas que se han estudiado por medio de distintas técnicas.<sup>25</sup>

### Asociación heteromolecular

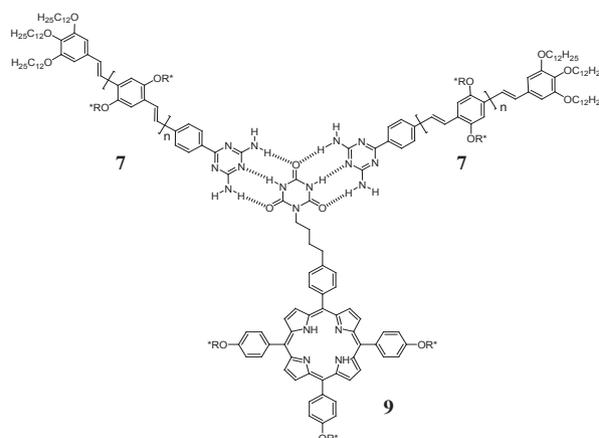
Los ejemplos previos demuestran que el enlace de hidrógeno constituye una potente herramienta para preorganizar un determinado número discreto de oligómeros  $\pi$ -conjugados que posteriormente se agregan en apilamientos columnares. Dentro de esta misma línea, la heteroasociación de moléculas funcionales de distintas características estructurales o electrónicas (cromóforos que absorben en distintas regiones del espectro, moléculas dadoras o aceptoras de electrones, etc.) representa un paso adicional en complejidad, que se logra aprovechando la unión selectiva entre fragmentos de enlace de hidrógeno complementarios. En este sentido, se han seleccionado algunos ejemplos en los que la molécula de oligofenileno-vinileno-diaminotriazina **7** se combina con otros sistemas portadores de grupos funcionales complementarios, tales como la imida de perileno, de derivados del ácido cianúrico, o de la timina de oligómeros de ADN.

Uno de los sistemas más estudiados dentro de este contexto ha sido la unión complementaria de moléculas funcionales sustituidas con diaminotriazina y perileno diimidas mediante triple enlace de hidrógeno.<sup>26</sup> En el caso concreto de **7** y **8** (Figura 6), dos unidades de oligofenileno-vinileno (semiconductor tipo *p*) flanquean una unidad central de perileno diimida (semiconductor tipo *n*).<sup>26a-c</sup> El objetivo es la formación de unidades monoméricas de tipo *p-n-p* que, tras su apilamiento columnar, puedan actuar como hilos para la conducción antiparalela de huecos (a través de los canales *p*) y electrones (a lo largo de las columnas *n*) (ver Figura 6b). Esta estrategia de “doble cable” ha sido también explotada por otros autores, tanto en sistemas supramoleculares como en polímeros covalentes, con el fin de aumentar la fotoconductividad de materiales orgánicos. Las fibras helicoidales de **7-8-7** fueron estudiadas por distintas técnicas. Las imágenes de AFM (Figura 6c) demostraron que las fibras formadas tienen un diámetro de unos 7 nm, lo que es compatible con la sección de triada propuesta. Por otro lado las medidas de absorción de estados transitorios confirmaron que, tras excitación de las fibras, se produce rápidamente un fenómeno de transferencia electrónica desde el dador **7** al aceptor **8**. Sin embargo, estudios complemen-

tarios demostraron que esta transferencia de carga ocurre fundamentalmente entre moléculas apiladas de distintos monómeros, y no dentro de la misma unidad monomérica unida por enlace de hidrógeno. Esto parece indicar que en el material no se forman estrictamente canales *p* y *n* como en la Figura 6b sino que, durante el proceso de apilamiento, las unidades de perileno prefieren situarse sobre las moléculas de oligofenileno-vinileno, dando lugar a agregados de tipo *J* que no favorecen un aumento en la fotoconductividad.<sup>26c</sup> Esta observación es, no obstante, esperable para un sistema como éste, puesto que las interacciones  $\pi$ - $\pi$  entre moléculas ricas y pobres en electrones, donde se pueden dar fenómenos de transferencia parcial de carga, gozan de una mayor estabilización. Éste y otros trabajos llevados a cabo con esta pareja de dadores y aceptores han puesto de manifiesto la importancia de la nanoestructuración molecular en materiales que buscan aplicación como transistores o dispositivos fotovoltaicos.



**Figura 6.** (a) Estructura de la triada asociada por enlace de hidrógeno **7-8-7**. (b) Representación esquemática del ensamblaje objetivo de tipo *p-n-p* **7-8-7** formado mediante interacciones de enlace de hidrógeno y apilamiento  $\pi$ - $\pi$ . (c) Imagen de AFM de las fibras helicoidales formadas al mezclar dos equivalentes de **7** y un equivalente de **8**.

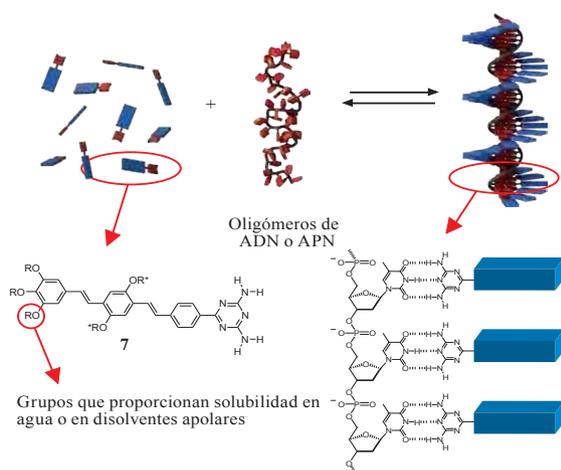


**Figura 7.** Estructura de la triada supramolecular **7-9-7**.

Otra unidad promotora de enlace de hidrógeno complementaria al fragmento de diaminotriazina son los derivados de ácido cianúrico, que pueden poseer uno, dos, o tres grupos imida disponibles. El grupo de E. W. Meijer sintetizó el derivado de porfirina **9**, portador de un derivado de ácido cianúrico con dos grupos imida disponibles. Su asociación con dos equivalentes del oligofenileno-vinileno **7** generó una triada supramolecular de geometría triangular como la mostrada en la Figura 7. Estos ensamblajes polimerizan en disolventes apolares por interacciones  $\pi$ - $\pi$  para dar lugar a agregados columnares helicoidales ordenados. Tras irradiación de los componentes de oligofenileno-vinileno, se observó un proceso eficiente de transferencia de energía intracolumnar a las unidades de porfirina.<sup>27</sup>

Uno de los principales objetivos dentro del campo de los nanomateriales autoensamblados, como en otras muchas áreas de la química, es el de correlacionar estructura y propiedad. Para ello, no sólo se debe lograr un control preciso sobre la estructura interna de estos materiales (y en este sentido ya se han mostrado varios ejemplos), sino también sobre su tamaño y uniformidad. La mayoría de los trabajos descritos en la literatura dan lugar a ensamblajes poliméricos polidispersos donde la propiedad observada en el material es en realidad una media de las propiedades de cada nanoestructura por separado. El concepto de controlar el grado de polimerización en estos sistemas supramoleculares constituye sin duda un atractivo e interesante reto. Con este objetivo se han utilizado distintas estrategias, entre las cuales el empleo de plantillas de tamaño definido es probablemente la más recurrida y eficaz.

En este contexto se ofrece un ejemplo en el que la molécula de oligofenileno-vinileno-diaminotriazina **7** se combina con oligómeros de timidina, preparados mediante métodos de síntesis en fase sólida, de una longitud perfectamente controlada. El oligonucleótido en este caso actúa como plantilla para la asociación de un número definido de moléculas de **7**, a través de uniones de enlace de hidrógeno diaminotriazina-timina (Figura 8).<sup>28</sup> El proceso de autoensamblaje puede ser llevado a cabo en agua,<sup>28a</sup> si se utiliza



**Figura 8.** Representación esquemática del proceso de autoensamblaje de moléculas de oligofenileno-vinileno diaminotriazina (**7**) utilizando oligotimidina como plantilla.

ADN como plantilla, o en disolventes orgánicos,<sup>28b</sup> si se emplea APN (donde el esqueleto de ribosa-fosfato se modifica por un esqueleto peptídico). Este proceso fue estudiado en detalle mediante distintas técnicas: resonancia magnética nuclear de protón, espectrometría de masas de electrospray, espectroscopia de absorción, emisión o dicroísmo circular, o microscopía de AFM o TEM, entre otras. Todos los datos obtenidos confirmaron la asociación por enlace de hidrógeno de las moléculas huésped de **7** a la plantilla de oligotimidina. Estos ensamblajes se estabilizan por interacciones  $\pi$ - $\pi$  entre los fragmentos de oligofenileno-vinileno y su tamaño, estimado por distintas técnicas, mantiene la longitud de la plantilla de ADN/APN.

## Conclusiones

El enlace de hidrógeno juega un papel fundamental en la organización de moléculas orgánicas, tanto en sistemas naturales como en sistemas artificiales orientados hacia la producción de nuevos materiales. En este trabajo hemos pretendido dar una visión global sobre el rol de esta interacción no covalente en la preparación de nanomateriales fibrilares autoensamblados compuestos por moléculas  $\pi$ -conjugadas que presentan interés en aplicaciones optoelectrónicas. Se han excluido, no obstante, multitud de trabajos recientemente publicados en los que el enlace de hidrógeno es la única o principal interacción no covalente que mantiene unidos a los monómeros funcionales a lo largo de la cadena polimérica principal (*main-chain hydrogen-bonded polymers*), así como ejemplos en los que las moléculas  $\pi$ -conjugadas se organizan y estudian en dos dimensiones sobre superficies (*hydrogen-bonded monolayers*).<sup>29</sup>

Debido a su elevada selectividad y direccionalidad, el enlace de hidrógeno es la herramienta ideal para dirigir el posicionamiento molecular con precisión y alcanzar cierto grado de control sobre las interacciones intermoleculares dentro de una nanoestructura determinada. Además, el empleo racional de interacciones supramoleculares en la fabricación de nanomateriales constituye un ejemplo de cómo combinar la sencilla procesabilidad de los polímeros covalentes, ampliamente empleados en dispositivos optoelectrónicos, con la uniformidad, modularidad, y conveniencia sintética propia de las moléculas discretas.

Existe sin embargo la necesidad de aumentar el grado de complejidad de la estructura interna de estos materiales autoensamblados con el fin de optimizar y combinar distintas propiedades elementales y preparar dispositivos más eficientes y útiles. Para ello, es preciso modular múltiples interacciones no covalentes de forma que trabajen en armonía en direcciones ortogonales para organizar los distintos componentes moleculares según la estructura y función requerida. Una estrategia alternativa o complementaria, muy común en sistemas biológicos, que puede producir nanoestructuras hasta ahora inalcanzables, es la de estudiar sistemas supramoleculares alejados de su posición de equilibrio termodinámico, pero con una cinética lo suficientemente lenta como para persistir en unas condiciones determinadas. No cabe duda que este campo tan prometedor acaparará una atención científica muy relevante en los próximos años.

## Agradecimientos

El autor agradece la financiación recibida de la Unión Europea a través de una *Marie Curie Reintegration Grant* (230964-SOAFNPCM) y una *ERC-Starting Grant* (279548-PROGRAM-NANO), de la Comunidad de Madrid y la Universidad Autónoma de Madrid (CCG10-UAM/PPQ-5443), y del Ministerio de Ciencia e Innovación (CTQ2011-23659). De forma especial, DGR desea agradecer la formación y apoyo recibido en los grupos de T. Torres y E. W. Meijer a lo largo de su carrera investigadora.

## Bibliografía

- M. Köhler, W. Fritzsche en *Nanotechnology: An Introduction to Nanostructuring Techniques*, Wiley-VCH, Weinheim, **2007**.
- Véase el número especial sobre el estado de la química supramolecular a comienzos del siglo XXI: *Science* **2002**, 295.
- Véanse los números especiales en: a) *Chem. Rev.* **2004**, 104; b) *Chem. Mater.* **2011**, 23; c) *Handbook of Organic Electronics and Photonics* (Ed.: H. S. Nalwa), American Scientific Publishers, **2008**.
- F. J. M. Hoeben, P. Jonkheijm, E. W. Meijer, A. P. H. J. Schenning, *Chem. Rev.* **2005**, 105, 1491–1546.
- a) T. Steiner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 48–76; b) L. J. Prins, D. N. Reinhoudt, P. Timmerman, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 2382–2426.
- R. P. Sijbesma, E. W. Meijer, *Chem. Commun.* **2003**, 5–16.
- a) L. Schmidt-Mende, A. Fechtenkötter, K. Müllen, E. Moons, R. H. Friend, J. D. MacKenzie, *Science* **2001**, 293, 1119–1122; b) F. C. Grozema, L. D. A. Siebbeles, *Int. Rev. Phys. Chem.* **2008**, 27, 87–138.
- A. R. A. Palmans, E. W. Meijer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 8948–8968.
- F. S. Schoonbeek, J. H. van Esch, B. Wegewijs, D. Rep, M. de Hass, T. M. Klapwijk, R. M. Kellogg, B. L. Feringa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1393–1397.
- a) I. Paraschiv, M. Giesbers, B. van Lagen, F. C. Grozema, R. D. Abellon, L. D. A. Siebbeles, A. T. M. Marcelis, H. Zuilhof, E. J. R. Sudhölter, *Chem. Mater.* **2006**, 18, 968–974; b) J. Puigmartí-Luis, V. Laukhina, A. Pérez del Pino, J. Vidal-Gancedo, C. Rovira, E. Laukhina, D. B. Amabilino, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 238–241.
- K. Sugiyasu, S. I. Kawano, N. Fujita, S. Shinkai, *Chem. Mater.* **2008**, 20, 2863–2865.
- a) I. i. Tsutomu, S. Shinkai, *S. Top. Curr. Chem.* **2005**, 258, 119–160; b) A. Ajayaghosh, V. K. Praveen, C. Vijayakumar, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 109–122.
- S. Ghosh, X. Q. Li, V. Stepanenko, F. Würthner, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 11343–11357.
- Y. Hong, J. W. Y. Lam, B. Z. Tang, *Chem. Commun.* **2009**, 4332–4353.
- Y. Shoji, M. Yoshio, T. Yashuda, M. Funahashi, T. Kato, *J. Mater. Chem.* **2010**, 20, 173–179.
- a) M. Shirakawa, N. Fujita, S. Shinkai, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 4164–4165; b) T. Kishida, N. Fujita, K. Sada, S. Shinkai, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 7298–7299.
- S. Yagai, *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* **2006**, 7, 164–182.
- a) S. De Feyter, F. De Schryver, *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 4290–4302; b) A. Ciesielski, C. A. Palma, M. Bonini, P. Samori, *Adv. Mater.* **2010**, 22, 3506–3520.
- A. P. H. J. Schenning, P. Jonkheijm, E. Peeters, E. W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 409–416.
- a) A. El-ghayoury, A. P. H. J. Schenning, P. A. van Hal, J. K. J. van Duren, R. A. J. Janssen, E. W. Meijer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 3660–3663; b) P. Jonkheijm, F. J. M. Hoeben, R. Kleppinger, J. van Herrikhuizen, A. P. H. J. Schenning, E. W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 15941–15949.
- L. M. Herz, C. Daniel, C. Silva, F. J. M. Hoeben, A. P. H. J. Schenning, E. W. Meijer, R. H. Friend, R. T. Phillips, *Phys. Rev. B* **2003**, 68, 045201–(1–7); b) C. Daniel, L. M. Herz, C. Silva, F. J. M. Hoeben, P. Jonkheijm, A. P. H. J. Schenning, E. W. Meijer, *Phys. Rev. B* **2003**, 68, 235212–(1–9); c) F. J. M. Hoeben, L. M. Herz, C. Daniel, P. Jonkheijm, A. P. H. J. Schenning, C. Silva, S. C. J. Meskers, D. Beljonne, R. T. Phillips, R. H. Friend, E. W. Meijer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 1976–1979.
- a) P. Prins, K. Senthilkumar, F. C. Grozema, P. Jonkheijm, A. P. H. J. Schenning, E. W. Meijer, L. D. A. Siebbeles, *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 18267–18274; b) M. Durkut, M. Más-Torrent, P. Hadley, P. Jonkheijm, A. P. H. J. Schenning, E. W. Meijer, S. J. George, A. Ajayaghosh, *J. Chem. Phys.* **2006**, 124, 154704–(1–6).
- a) J. T. Davis, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 668–698; b) D. González-Rodríguez, J. L. J. van Dongen, M. Lutz, A. L. Spek, A. P. H. J. Schenning, E. W. Meijer, *Nature Chem.* **2009**, 1, 151–155.
- D. González-Rodríguez, P. G. A. Janssen, R. Martín-Rapún, I. De Cat, S. De Feyter, A. P. H. J. Schenning, E. W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 4710–4719.
- P. Jonkheijm, A. Miura, M. Zdanowska, F. J. M. Hoeben, S. De Feyter, A. P. H. J. Schenning, F. C. De Schryver, E. W. Meijer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 74–78.
- a) A. P. H. J. Schenning, J. van Herrikhuizen, P. Jonkheijm, Z. Chen, F. Würthner, E. W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 10252–10253; b) F. Würthner, Z. Chen, F. J. M. Hoeben, P. Osswald, C. C. You, P. Jonkheijm, J. van Herrikhuizen, A. P. H. J. Schenning, P. P. A. M. van der Schoot, E. W. Meijer, E. H. A. Beckers, S. C. J. Meskers, R. A. J. Janssen, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 10611–10618; c) E. H. A. Beckers, Z. Chen, S. C. J. Meskers, P. Jonkheijm, A. P. H. J. Schenning, X. Q. Li, P. Osswald, F. Würthner, R. A. J. Janssen, *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 16967–16978; d) W. Seitz, A. J. Jiménez, E. Carbonell, B. Grimm, M. S. Rodríguez-Morgade, D. M. Guldi, T. Torres, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 127–129.
- F. J. M. Hoeben, M. J. Pouderoijen, A. P. H. J. Schenning, E. W. Meijer, *Org. Biomol. Chem.* **2006**, 4, 4460–4462.
- a) P. G. A. Janssen, J. Vandenberg, J. L. J. van Dongen, E. W. Meijer, A. P. H. J. Schenning, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 6078–6079; b) P. G. A. Janssen, N. Meeuwenoord, G. van der Marel, S. Jabbari-Farouji, P. van der Schoot, M. Surin, Z. Tomovic, E. W. Meijer, A. P. H. J. Schenning, *Chem. Commun.* **2010**, 109–111.
- D. González-Rodríguez, A. P. H. J. Schenning, *Chem. Mater.* **2011**, 23, 310–325.