

# Síntesis no-covalente: de la Química Supramolecular a los Materiales Moleculares

David B. Amabilino

*Institut de Ciència de Materials de Barcelona,*

*Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), Campus Universitari, 08193-Bellaterra*

Las síntesis de moléculas a partir de átomos mediante la formación y transformación de enlaces covalentes ha sido desarrollada y perfeccionada a lo largo del siglo XX. Hoy en día, científicos de todas las disciplinas requieren control sobre la organización de las moléculas –tanto naturales como no-naturales– con el fin de optimizar las propiedades de un sistema químico dado. En este reino de la jerarquía de la materia (el orden de tamaño entre molecular y macroscópico) las fuerzas dirigentes son las que actúan *entre* moléculas e iones: las interacciones no-covalentes.

Así, la unión no-covalente de moléculas en una disposición relativa bien definida puede considerarse una forma de síntesis, una síntesis *no-covalente*.<sup>1</sup>

Análogamente al diseño en síntesis covalente, existen varios “sintones supramoleculares”<sup>2</sup> (Figura 2) que al combinarse forman agregados con ciertas características de estabilidad y geométricas debidas al reconocimiento molecular entre los “reactivos” complementarios.



David B. Amabilino

Asimismo, un mismo sintón se puede encontrar en agregados con diferentes topologías sencillas (e.g. dímero), cíclicas o lineales poliméricas. Por ejemplo, el dímero que forma un ácido carboxílico se considera un sintón para la formación de varios tipos de agregados. Así, dímeros de ácidos 4-alkiloxibenzoicos son cristales líquidos<sup>3</sup> como

consecuencia de la formación de “varillas” supramoleculares. Este fenómeno, observado por primera vez en 1929, constituye la base conceptual para el diseño de varios cristales líquidos.<sup>4</sup> El mismo sintón se encuentra en la estructura sólida del ácido benceno-1,3,5-tricarboxílico, que se puede considerar formada por hexámeros macrocíclicos fusionados constituyendo así una red bidimensional (Figura 3).<sup>5</sup> Estos macrociclos hexagonales se observan también en agregados relacionados con derivados de ácidos benceno-1,3-dicarboxílicos, tanto en estado sólido<sup>6</sup> como en disolución.<sup>7</sup>

Los sintones supramoleculares puedan incorporar componentes organometálicos<sup>8</sup> e inorgánicos.<sup>9</sup> El empleo de unidades características de la química de coordinación es frecuente y sirve como ejemplo para ilustrar el terreno interdisciplinar en el que se cimienta la síntesis no-covalente. Exis-

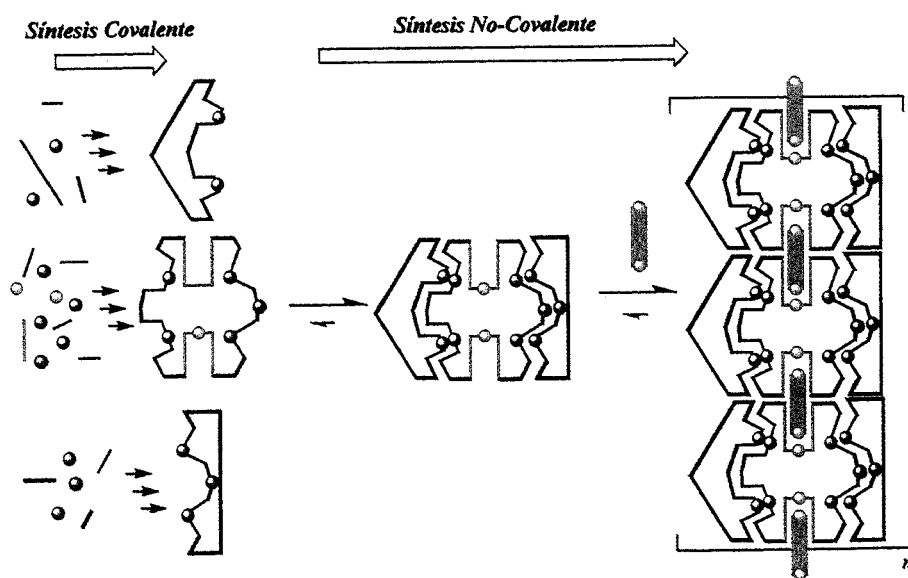


Figura 1. Representación esquemática de la síntesis no-covalente de una entidad supramolecular, que comprende la síntesis covalente de los componentes conteniendo un código molecular que permite la síntesis no-covalente de unidades supramoleculares, seguido por su posterior ensamblaje.

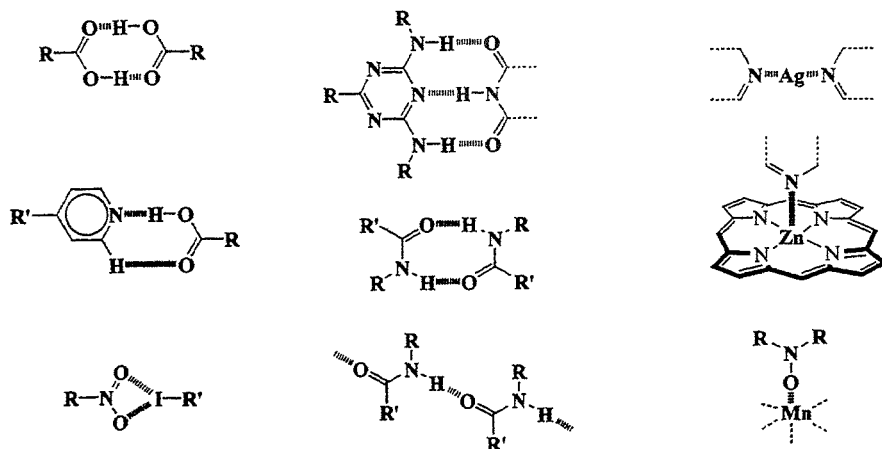


Figura 2. Algunos sintones supramoleculares.

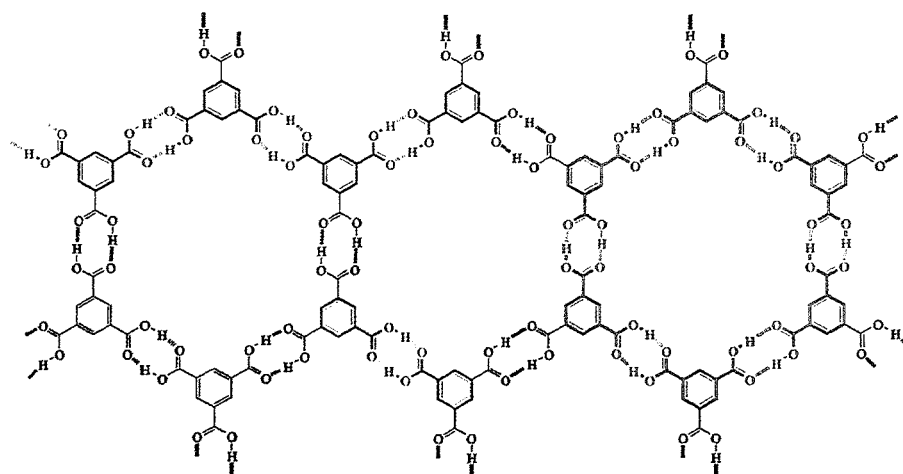


Figura 3. Representación de una de las redes presentes en la estructura sólida del ácido benzeno-1,3,5-tricarboxílico, en la cual se puede identificar diferentes topologías del sintón conteniendo ácido benzoico: dímero en verde, cíclicas en rojo, y lineales poliméricas en púrpura.

ten reglas empíricas acerca de la compatibilidad y selectividad entre sintones supramoleculares, que pueden aprovecharse para el diseño de agrupaciones de moléculas que pudieran presentar alguna propiedad relevante, generando así nuevos materiales moleculares.

## MATERIALES MOLECULARES Y ENLACE NO-COVALENTE

En ningún otro campo de investigación son más importantes las interacciones no-covalentes que en el de los materiales moleculares,<sup>10</sup> es decir materiales cuyos componentes comprenden moléculas bien definidas y

que se preparen con técnicas relativamente suaves.<sup>11</sup> La organización tridimensional de las moléculas es el factor decisivo en la determinación de las propiedades que éstas muestran en su fase condensada.

Un ejemplo emblemático de la influencia que pueda tener la disposición relativa de las moléculas en un material molecular lo encontramos en el 1,4-ditioxa-3,6-difenil-pirrolol[3,4-c]pirrol (DTFP, Figura 4),<sup>12</sup> que forma tres fases cristalinas (polimorfos,<sup>13</sup> el compuesto es como mínimo *trimórfico*) conteniendo empaquetamientos moleculares diferentes. Dos de ellas presentan una estructura tipo “espina de pez”, mientras que la tercera se ordena en capas paralelas. Estas diferencias estructurales se reflejan dramáticamente en sus propiedades. Así por ejemplo, las primeras dos fases no presentan absorción alguna en el infrarrojo cercano, mientras que la tercera fase (III) exhibe una intensa absorción atribuida a una transferencia de carga intermolecular, y además presenta fotoconductividad.<sup>14</sup>

La *Química Supramolecular*<sup>45</sup> se ha desarrollado centrándose principalmente en la preparación de moléculas que han sido diseñadas para mantenerse unidas mediante enlaces no-covalentes en una geometría pre-determinada, con la intención de demostrar la viabilidad de ensamblar conjuntos de moléculas de una manera eficaz. Tres ejemplos sirven para ilustrar el alcance y la versatilidad logrados (Figura 5): (a) Un agregado formado por diez moléculas, sostenido mediante enlaces de hidrógeno, de peso molecular 6.400 Daltons (Figura 5a).<sup>16</sup> (b) Un macrociclo no-covalente constituido por iones de cobre I y II coordinados con un ligando polidentado (con cuatro unidades de bipyridina y una unidad bis-tridentada) (Figura 5b).<sup>17</sup> (c) Un oligocatenano constituido por siete anillos entrelazados (de tres constituciones diferentes, Figura 5c).<sup>18</sup> se trata de una molécula formada con ayuda de enlaces no-covalentes que conducen al entrelazamiento entre sus componentes, que a continuación

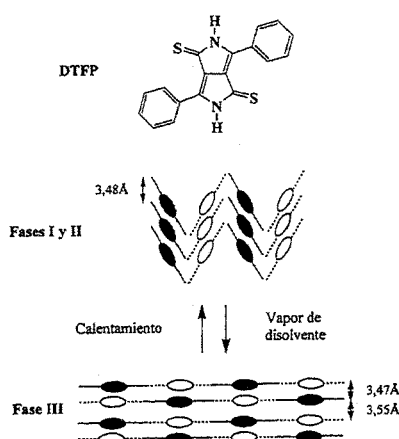


Figura 4. Representación de las estructuras cristalinas de la molécula DTFP. Los polimorfos son intercambiables por tratamiento con vapor de disolvente y calentando, respectivamente.

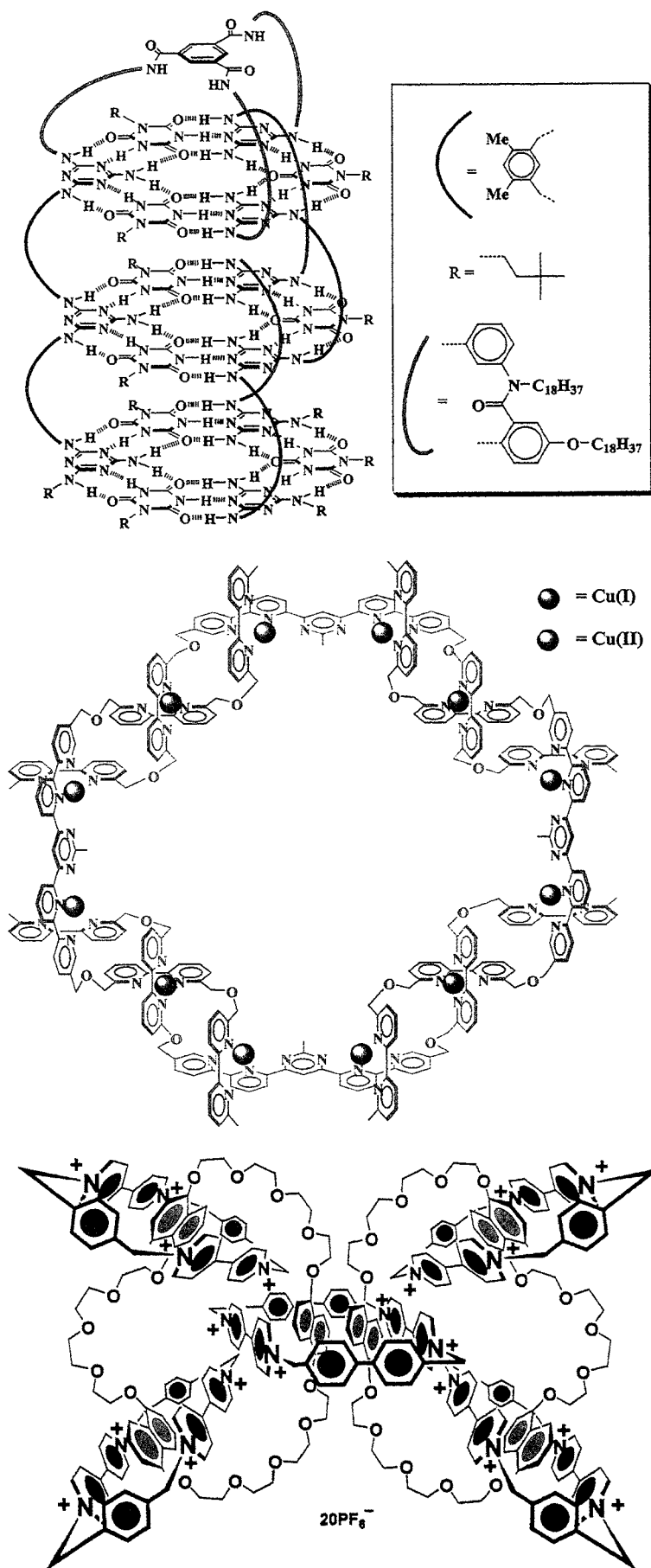


Figura 5. Tres ejemplos de estructuras alcanzadas por síntesis no-covalente: (a) por empleo de enlaces de hidrógeno; (b) por química de coordinación; (c) por apilamiento  $\pi$ - $\pi$ .

quedan encerrados en anillos por formación de enlaces covalentes. El oligocatenano es estable cinéticamente, a diferencia de los ejemplos anteriores, en los que los complejos descritos existen en disolución en equilibrio con sus componentes. Todo ello refleja que los factores termodinámicos suelen ser determinantes en la síntesis no-covalente.

Estos agregados descritos, creaciones monumentales en su momento, no presentan ninguna propiedad interesante como materiales, pero gracias a su formación se extrajeron conclusiones importantes respecto a la manera en que se puede ensamblar moléculas. La información conseguida concierne la organización de los componentes en el espacio, la cual viene determinada por el "adhesivo" entre ellos, las interacciones no covalentes.

## LAS INTERACCIONES NO-COVALENTES

El origen de las interacciones no-covalentes entre átomos o grupos de átomos en moléculas se puede dividir en dos grandes clases: Las más fuertes son de origen básicamente electrostático, y son las ión-ión (o Coulómbicas) e ión-dipolo, y por otra parte las de van der Waals, que comprenden interacciones dipolo-dipolo, dipolo-dipolo inducido e ión dipolo-inducido y las fuerzas de dispersión o London (dipolo inducido-dipolo inducido). Estas últimas son particularmente interesantes, ya que su fuerza es relativamente elevada (entre 4 y 40  $\text{kJmol}^{-1}$ ) y no dependen de la orientación relativa de las moléculas. Los demás enlaces no-covalentes son combinaciones de estas interacciones principales. Por supuesto, todas las interacciones entre moléculas aumentan significativamente por la incorporación de una carga o de dos cargas de signos opuestos.

El enlace no-covalente más conocido y utilizado, tanto en el mundo biológico como el sintético, es el enlace de hidrógeno.<sup>19</sup> Éste, "como la

atracción de un colibrí hacia una flor, fuerte y direccional, y también, precioso<sup>20</sup>, puede adquirir un carácter entre electrostático y covalente según la distancia entre el dador y aceptor del protón (Figura 6). Su fuerza incluso podría llegar a ser mayor que la de enlaces covalentes débiles.<sup>21</sup>

Las fuerzas que actúan entre orbitales p (generalmente, aunque no exclusivamente en anillos aromáticos) operan de dos modos principales: (i) apilamiento  $\pi$ - $\pi$  cara a cara; (ii) de lado a cara X-H- $\pi$ , o tipo-T, un tipo de enlace de hidrógeno, (Figura 7). Ambos tienen carácter principalmente electrostático.<sup>22</sup> Mientras que la interacción entre hidrocarburos aromáticos prefiere la configuración tipo-T, cuando existe un carácter dador-aceptor, el apilamiento cara a cara se encuentra favorecido. El apilamiento  $\pi$ - $\pi$  es fundamental en la preparación de moléculas entrelazadas del tipo dibujado en la Figura 5c,<sup>23</sup> en el empaquetamiento de complejos de metales,<sup>24</sup> y es de gran importancia en la preparación de conductores de electricidad orgánicos.<sup>25</sup>

Los efectos solvofóbicos permiten englobar varias contribuciones no-co-

	<b>A—H...B</b>		
<b>Distancias</b>	<b>A—H &lt;&lt; H...B</b>	<b>A—H &lt; H...B</b>	<b>A—H ~ H...B</b>
<b>Fuerza</b>	Débil	Intermedio	Fuerte
<b>Naturaleza</b>	Electrostática	Principalmente Electroestática	Principalmente Covalente
<b>Ángulo AHB</b>	90-150°	130-180°	175-180°
<b>Ejemplo</b>	<b>C—H...O</b>	<b>N—H...O=C</b>	<b>O—H...F<sup>-</sup></b>

Figura 6. Clasificación de los enlaces de hidrógeno.

valentes, de mayor o menor importancia según la estructura química del soluto y disolvente. La segregación de agua y aceite, o la separación de fases en polímeros, la formación de micelas y vesículas, entre otras organizaciones moleculares, son dirigidas por este fenómeno. Presentan gran fortaleza pero baja direccionalidad. Sin embargo, la combinación de enlaces de hidrógeno con el efecto hidrofóbico,<sup>26</sup> como ocurre en el ADN (las bases actúan como unidades hidrofóbicas y la cadena polianiónica es hidrofílica) o incluso en sistemas

supramoleculares sintéticos,<sup>27</sup> conduce a la formación de estructuras secundarias y agregados muy estables y bien definidos.

En la Figura 8 se presentan de forma esquemática las características de fuerza y direccionalidad para cada interacción no-covalente. En la actualidad, estos elementos de control de la síntesis supramolecular se han empleado en una amplia variedad de materiales con numerosas propiedades, tanto en sólidos amorfos y cristalinos como en "materia blanda".<sup>28</sup> A continuación, se presentarán ejem-

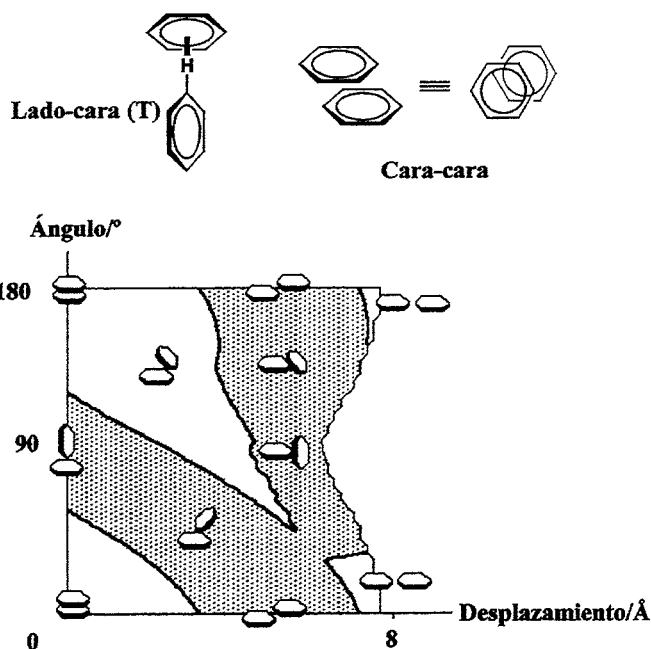


Figura 7. Dependencia de la naturaleza de interacciones entre dos moléculas de benceno en función de su orientación relativa. El área sombreada indica interacción favorable.

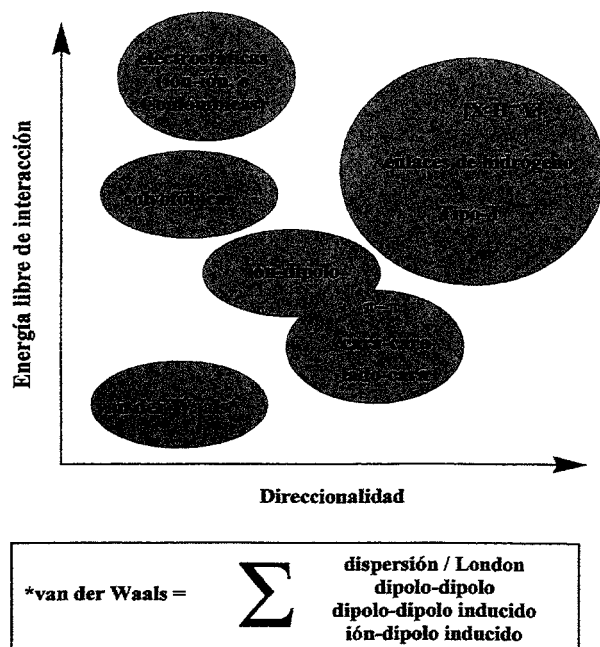


Figura 8. Relación cualitativa de la fuerza y direccionalidad de diferentes enlaces no-covalentes.

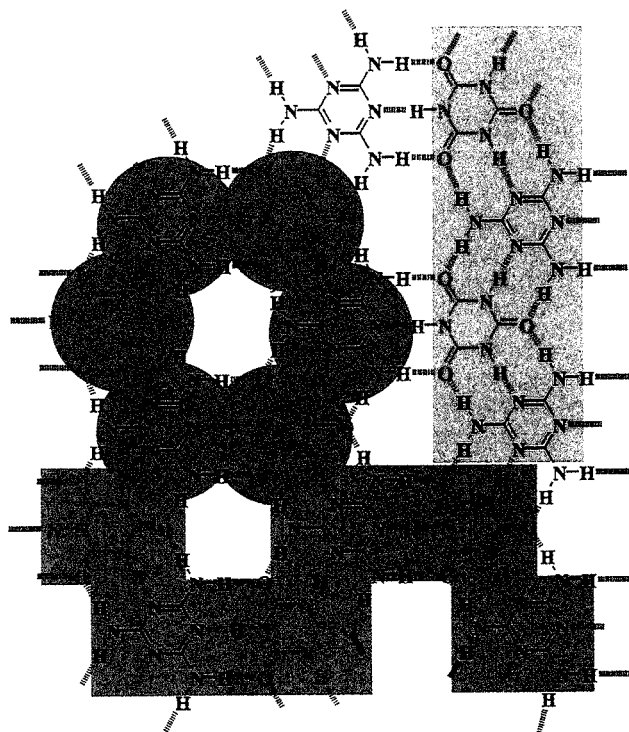


Figura 9. Representación de las capas presentes en la estructura cristalina del complejo formado por melamina y ácido cianúrico, donde se puede identificar tres estructuras secundarias diferentes: macrociclo (verde), cinta (naranja), y cinta zig-zag (púrpura).

plos representativos que destacan la influencia de las interacciones no-covalentes en la obtención de materiales moleculares con prestaciones óptimas. La diferencia entre la estabilidad de los enlaces no-covalentes frente a la mayoría de los enlaces covalentes hace que el aislamiento de agregados se logre más fácilmente en el estado sólido. No sólo es más fácil aislar, si no también caracterizar, especialmente con el uso de técnicas de difracción. El estudio de la formación de sólidos cristalinos implicando interacciones no-covalentes se denomina "ingeniería cristalina".<sup>2</sup>

## LA INGENIERÍA CRISTALINA

La ingeniería cristalina se puede definir como la síntesis no-covalente de monocristales.<sup>2,8,9</sup> Existen dos estrategias principales dentro de esta disciplina: (i) la modificación del empaquetamiento cristalino mediante introducción de sintones supramoleculares con el uso de química covalente, y (ii) la co-cristalización de múltiples moléculas o iones diferentes. En este sentido, la combinación de melamina y ácido cianúrico constituye un buen ejemplo de la segunda apro-

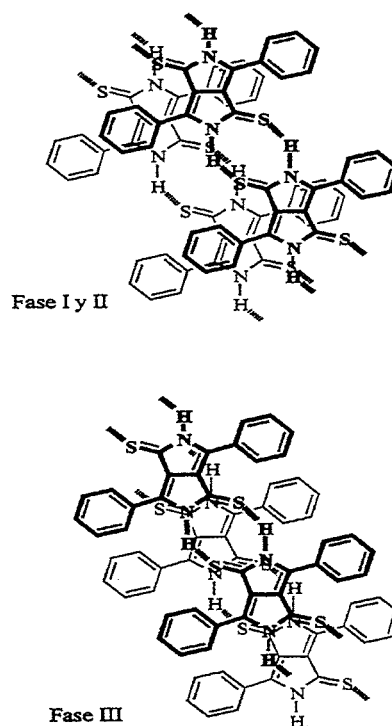


Figura 10. Apilamiento  $\pi$ - $\pi$  entre cintas de la molécula DTFP formadas por enlaces de hidrógeno en las diferentes fases cristalinas.

ximación. En la estructura del co-cristal formado por ellos<sup>29</sup> coexisten las tres topologías indicadas en la Figura 9, macrociclo (que se encuentra en el agregado en la Figura 5a), cinta, y cinta zig-zag (en verde, naranja y púrpura, respectivamente), siendo el sintón supramolecular idéntico (se encuentra en la Figura 2). Cada una de estas ordenaciones puede obtenerse por separado en función de los sustituyentes introducidos en los derivados de los componentes.

La aplicación de los principios de la ingeniería cristalina a la ciencia de materiales se encuentra en sus pri-

***Los efectos solvofóbicos permiten englobar varias contribuciones no-covalentes, de mayor o menor importancia según la estructura química del soluto y disolvente. La segregación de agua y aceite, o la separación de fases en polímeros, la formación de micelas y vesículas, entre otras organizaciones moleculares, son dirigidas por este fenómeno.***

meros pasos, pero ya ha fructificado en ejemplos de materiales con propiedades interesantes, como magnéticas,<sup>30</sup> eléctricas,<sup>25</sup> desdoblamiento de frecuencia (óptica no-lineal),<sup>31</sup> entre otras. Ya hemos apuntado en la introducción un ejemplo de la influencia que pueden ejercer las interacciones no-covalentes, en el caso de DTFP (Figura 4). Sus tres fases cristalinas (I, II, III) contienen el mismo sintón principal, en el cual existen enlaces de hidrógeno entre el átomo de azufre y el grupo NH, generando así cintas moleculares (Figura 10). Sin embargo, es en la fase III donde estos enlaces demuestran su mayor fortaleza, ya que su distancia es corta y el ángulo cercano a 180°. La diferencia más notable se encuentra en la orientación relativa de las cintas de moléculas, que viene determinada por la competencia entre dichos enlaces de hidrógeno e interacciones  $\pi$ - $\pi$ . Las fases I y II son parecidas: los grupos fenilos de una capa están colocados encima del núcleo heterocíclico de otra (Figura 10). En la fase III, las moléculas forman capas interdigitadas en las cuales sólo existe solapamiento  $\pi$  de los enlaces en los extremos del heterociclo. El menor solapamiento se encuentra compensado por la mayor fortaleza del enlace de hidrógeno en las cintas moleculares. Por lo tanto, existe un delicado balance entre las interacciones no-covalentes en este sistema, que se puede inclinar se por tratamiento con vapor de disolvente. De este modo, se puede moldear la estructura sólida, cambiando así el empaquetamiento, y abriendo la posibilidad de generar un sistema que almacena información.<sup>32</sup>

Con estos ejemplos, uno puede intuir que mientras los sintones supramoleculares pueden ser "fiables", la situación más allá de la estructura secundaria principal es muy difícil de predecir. Esta situación se debe al papel de las fuerzas de empaquetamiento en estado sólido, y a que la cinética de cristalización puede conducir a mínimos locales en la energía global del sistema. Existe una necesi-

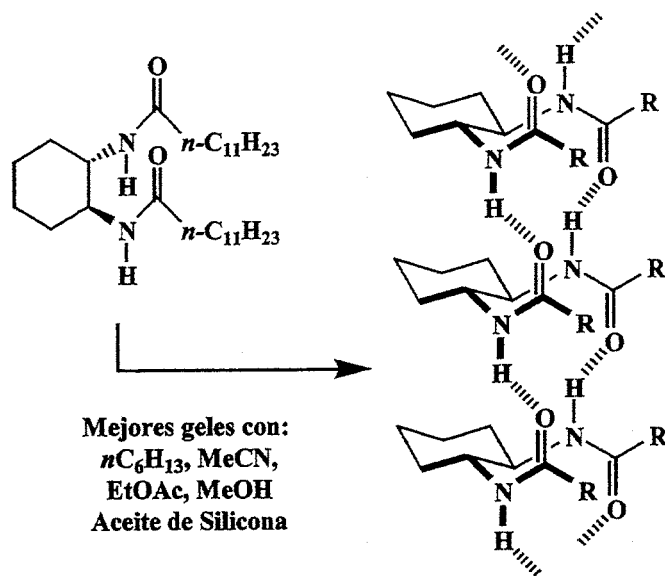


Figura 11. Enlaces de hidrógeno en un gel molecular.

dad de diseñar la estructura del cristal a todos niveles en tres dimensiones, un reto inalcanzable salvo en algunos casos. Quizás por ello, el empleo de la síntesis supramolecular ha encontrado más éxito en la preparación de materiales formados mediante auto-ensamblaje, en materia blanda.

### SÍNTESIS NO-COVALENTE EN MATERIA BLANDA

Quizás el arquetipo de una síntesis no-covalente sea la preparación de un polímero, una macromolécula, en

el cual los monómeros se encuentren unidos por enlaces no-covalentes.<sup>33</sup> Este tipo de polímero se encuentra en ciertos organogel, en los que tanto las interacciones entre amidas como las interacciones de tipo  $\pi$ - $\pi$  suelen ser responsables de sus estructuras y sus comportamientos. De esta manera, las alquilamidas derivadas del *trans*-1,2-diaminociclohexano enantiopuro aprovechan dos enlaces de hidrógeno para la formación de fibras moleculares que gelifican una amplia variedad de disolventes.<sup>35</sup> Una propiedad adicional de estos ge-

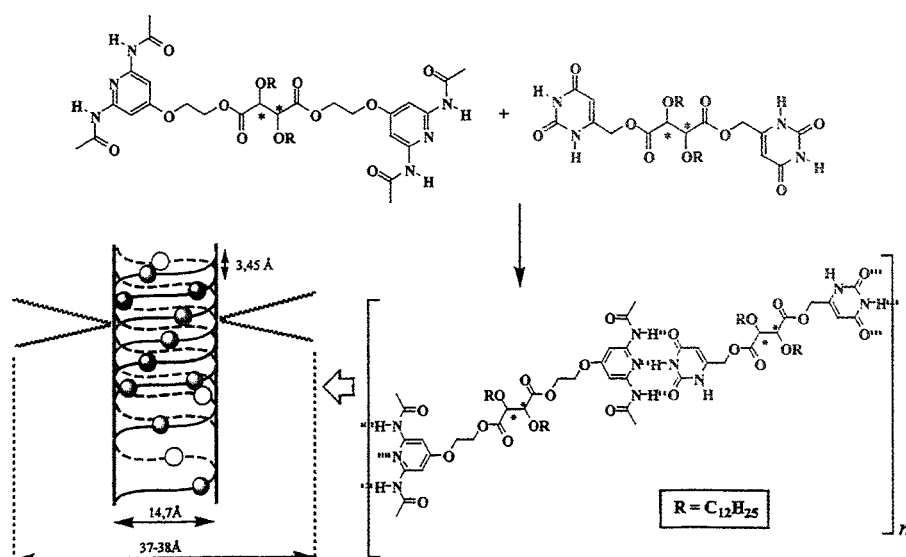


Figura 12. Un polímero no-covalente formado por dos monómeros diferentes y una representación de su estructura terciaria que consiste en una triple hélice.

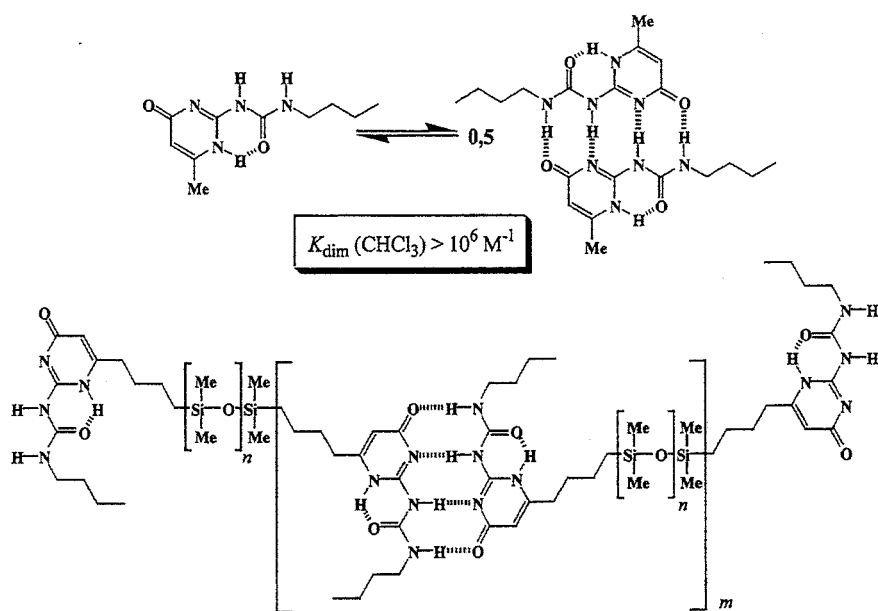


Figura 13. Dimerización de una ureidopirimidona y un polímero no-covalente formado por empleo de este sintón supramolecular.

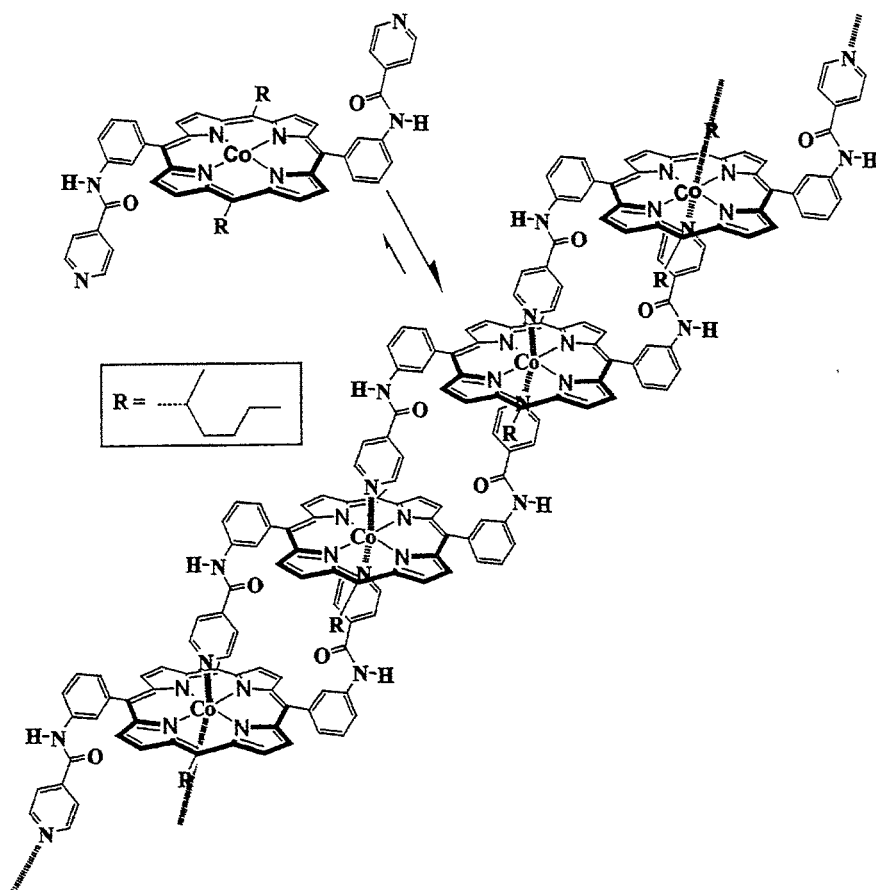


Figura 14. Polimerización no-covalente de una porfirina de cobalto(II).

les es su naturaleza quiral, que induce la formación de fibras helicoidales de forma enantioselectiva. Se ha propuesto que los agregados formados son de tipo lineal (Figura 11) y se encuentran unidos entre sí por interacciones de tipo van der Waals, dando lugar a las microfibras observadas por microscopía. Estos resultados e ideas han sido utilizados para la preparación de organogeles con propiedades como cristales líquidos,<sup>36</sup> que presentan dos fases de gel termoreversibles, y potencial aplicación como dispositivos óptico-electrónicos.

Se han descrito varios ejemplos de cristales líquidos cuyas propiedades se deben a influencias supramoleculares.<sup>4</sup> Uno de los casos más elegantes se basa en la complementariedad entre derivados de 2,6-diamidopiridina y uracilo, que se unen a través de tres enlaces de hidrógeno. Al mezclar los componentes bifuncionales representados en la Figura 12 se forma un polímero no-covalente que presenta propiedades como cristal líquido.<sup>37</sup> Las mezclas en proporción 1:1 de los compuestos homquirales, heteroquirales y meso exhiben mesofases termotrópicas. Estudios realizados mediante microscopía electrónica de dichos agregados indican una estructura terciaria del tipo representado en la Figura 12, en la cual las cadenas alifáticas largas rodean un núcleo constituido por una triple hélice. En cambio, disoluciones de las mezclas contienen únicamente oligómeros cortos.

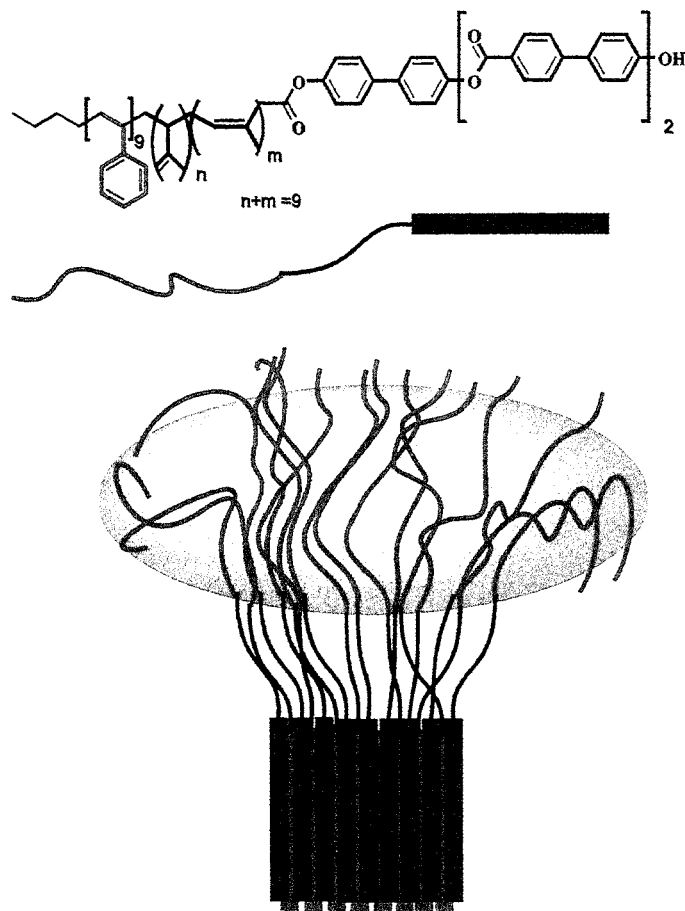
Un polímero no-covalente que sí existe en disolución se basa en la dimerización de derivados de 2-ureido-4-pirimidona.<sup>38</sup> El dímero de esta unidad comprende cuatro enlaces de hidrógeno principales e interacciones secundarias asociadas con ellos<sup>39</sup> y presenta un constante de dimerización superior a  $10^6 \text{ M}^{-1}$  en cloroformo, razón de su empleo en el ensamblaje de varios sistemas supramoleculares.<sup>40</sup> De esta manera, se ha conseguido obtener un polímero no-covalente en forma de una bis-ureidopirimidona con un espaciador de poli(siloxano)

## CONCLUSIÓN

Los ejemplos presentados aquí acerca del empleo de las interacciones no-covalentes en los campos de la química y los materiales moleculares sirven para destacar que el control de estas fuerzas intermoleculares es fundamental en el diseño de dichos materiales, y que es clave el balance de los aspectos moleculares y supramoleculares. La más reciente y espectacular prueba de la envergadura de este balance es el descubrimiento por primera vez de superconductividad en un polímero, que no existiría sin una organización adecuada de las macromoléculas.<sup>43</sup> En la agregación de partículas de diferentes tamaños (moléculas o átomos y sus complejos) existen interacciones no-covalentes, y el dominio sobre ellas permite organizar la materia a cada nivel: moléculas, agregados, y fases. La investigación en esta paraje entre el mundo microscópico y el mundo macroscópico originará materiales con nuevas funciones físicas y biológicas, y el papel del químico será decisivo en la creación de nuevas organizaciones moleculares y supramoleculares debido a su juiciosa elección y uso de enlaces no-covalentes.

## AGRADECIMIENTOS

Gracias a todas y todos del grupo del Laboratorio de Materiales Orgánicos del ICMAB (CSIC) por el buen y estimulante ambiente científico y personal, especialmente al Prof. Jaume Veciana y Dra. Concepció Rovira. Al Prof. Juan Novoa (Universidad de Barcelona), agradezco las discusiones siempre interesantes y animadas. Al Prof. Christopher A. Hunter (University of Sheffield) por el gráfico en la Figura 7. A la Dra. Lluïsa Pérez García (Universidad de Barcelona) por ánimos, ideas y apoyo. La investigación realizada en nuestro grupo se financia por DGES (Proyecto nº MAT2000-1388-C03-01), el Red 3MD del programa TMR de la CE (Contrato ERBFMRXCT 980181), y una Acción Integrada Hispano-Austriaco (HU1999-0015). **AQ**



**Figura 15. Agregación de un oligómetro tribloque formando un "champiñon" molecular.**

(Figura 13). La viscosidad de dicha macromolécula es mil veces superior a la del precursor protegido y se parece más a la viscosidad de un poli(siloxano) con un peso molecular 40 veces superior al del monómero. La dinámica del sistema permite que la adición de ureidopirimidonas sencillas actúe como terminadores de cadenas y disminuyan su peso molecular promedio, y por ello sus propiedades.

La química de coordinación también es muy versátil en la preparación de polímeros no-covalentes. Aprovechando los dos centros de coordinación libres en porfirinas de cobalto (II), y por funcionalización del ligando central con dos anillos de piridina colgantes, se ha podido hacer crecer en disolución el polímero porfirínico representado en la Figura 14.<sup>41</sup> El tamaño del polímero se puede controlar por adición de una porfirina monofuncional, que actúa terminando las cadenas. Se han predicho interesantes propiedades ópticas y electrónicas para este material molecular.

Quizás uno de los resultados más espectaculares logrados hasta la fecha ha sido la agregación de un copolímero tribloque que forma agregados del tipo "champiñon" molecular, como se representa en la Figura 15.<sup>42</sup> Esta organización se debe a interacciones entre los grupos bifenilos, la flexibilidad del bloque de isopreno, y la gran sección eficaz del oligoestireno que actúa para limitar el tamaño del agregado. Se cree que la estructura polar se encuentra favorecida sobre el empaquetamiento cabeza-cola por motivos entrópicos asociados con el ordenamiento del fragmento de isopreno flexible. Igualmente remarcable es la organización de estos agregados en capas polares que se apilan también con la direccionalidad del oligómero único. El orden polar es muy importante para las propiedades que puedan originarse, entre ellas efectos ópticos no-lineales y aplicación como recubrimientos.



## BIBLIOGRAFÍA

1. F.M. Menger, S.S. Lee, X. Tao, *Adv. Mater.* **1995**, *7*, 669-671. (b) G.M. Whitesides, E.E. Simanek, J.P. Mathias, C.T. Seto, D.N. Chin, M. Mammen, D.M. Gordon, *Acc. Chem., Res.* **1995**, *28*, 37-44. (c) M.C.T. Fyfe, J.F. Stoddart, *Acc. Chem., Res.* **1997**, *30*, 393-401. (d) L.J. Prins, D.N. Reinhoudt, P. Timmerman, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, *40*, 2382-2426.
2. G.R. Desiraju, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1995**, *34*, 2311-2327.
3. G.M. Bennett, B. Jones, *J. Chem. Soc.*, **1935**, 420-425.
4. (a) C.M. Paleros, D. Tsiourvas, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1995**, *34*, 1696-1711. (b) J.L. Serrano (ed.), *Metallomesogens*, VCH, Weinheim, 1995.
5. D.J. Duchamp, R.E. Marsh, *Acta Cryst. B*, **1969**, *25*, 5-19. En esta estructura, las redes se encuentran interpenetradas por tres redes del mismo tipo.
6. S.V. Kolotuchin, P.A. Thiessen, E.E. Ferlon, S.R. Wilson, C.J. Loweth, S.C. Zimmerman, *Chem. Eur. J.*, **1999**, *5*, 2537-2547.
7. S.C. Zimmerman, F. Zeng, D.E.C. Reichart, S.V. Kolotuchin, *Science*, **1996**, *271*, 1095-1098.
8. D. Braga, F. Grepioni, G.R. Desiraju, *Chem. Rev.*, **1998**, *98*, 1375-1405
9. (a) A.S. Borovik, C. Aakeröy (eds.), *Coord. Chem. Rev. (Special Issue)*, **183**, **1999**. (b) D. Braga, F. Grepioni, A.G. Orpen (eds.) *Crystal Engineering: From Molecules and Crystals to Materials* NATO Sci. Ser., Ser. C, **538**, **1999**, 421-441 Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.
10. (a) M.C. Petty, M.R. Bryce, D. Bloor, (eds) *Introduction to Molecular Electronics*, Edward Arnold, Londres, **1995**. (b) P. Vázquez-Bueno, T. Torres Cedaba, N. Martín León (eds), *Los Materiales Moleculares en España en el Umbral del Siglo XXI*, Colección de Estudios 71, (ISBN 84-7477-787-9) UAM Ediciones, Madrid, **2001**.
11. Esta definición pretende distinguir los materiales moleculares de los materiales quizás más habituales en la vida cotidiana, como cerámicas, el cemento, metales etc. cuyo producción se asocia más con altas temperaturas y que presenten estructuras moleculares poco definidas.
12. J. Mizuguchi, G. Giller, E. Baeriswyl, *J. Appl. Phys.*, **1994**, *75*, 514-518.
13. (a) J.S. Miller, *Adv. Mater.*, **1998**, *10*, 1553-1557. (b) N. Blagden, R. Davey, *Chem. Br.*, **1999**, *35* (3), 44-47. (c) J. Bernstein, R.J. Davey, J.-O. Henck, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, *38*, 3441-3461.
14. J. Mizuguchi, A.C. Roach, *J. Imag. Sci.*, **1988**, *32*, 135-140.
15. (a) J.L. Atwood, J.E.D. Davies, D.D. MacNicol, F. Vögtle (eds) *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Pergamon, Oxford, **1996**. (b) J.W. Steed, J.L. Atwood, *Supramolecular Chemistry*, Wiley, Chichester, **2000**. (c) X. Grabuleda, C. Jaime, *An. Quím.*, **2001**, *97* (2), 3-13.
16. J.P. Mathias, E.E. Simanek, C.T. Seto, G.M. Whitesides, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1993**, *32*, 1766-1769.
17. D.P. Funeriu, J.-M. Lehn, K.M. Fromm, D. Fenske, *Chem. Eur. J.*, **2000**, *6*, 2103-2111.
18. D.B. Amabilino, P.R. Ashton, S.E. Boyd, J.Y. Lee, S. Menzer, J.F. Stoddart, D.J. Williams, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1997**, *36*, 2070-2072.
19. (a) G.A. Jeffrey, *An Introduction to Hydrogen Bonding*, Oxford University Press, 1997. (b) I. Alkorta, I. Rozas, J. Elguero, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 163-169.
20. Margaret C. Etter. Special Issue "Structure and Chemistry of the Organic Solid State", *Chem. Mater.* **6**(8), **1994**.
21. (a) C.B. Aakeröy, K.R. Seddon, *Chem. Soc. Rev.*, **1993**, *22*, 397-407. (b) E.D. Isaacs, A. Shukla, P.M. Platzman, D.R. Hamann, B. Barbiellini, C.A. Tulk, *Phys. Rev. Lett.*, **1999**, *82*, 600-603.
22. C.A. Hunter, K.R. Lawson, J. Perkins, C.J. Urch, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **2001**, 651-668.
23. D.B. Amabilino, J.F. Stoddart, D.J. Williams, *Chem. Mater.*, **1994**, *6*, 1159-1167.
24. C. Janiak, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 3885-3896.
25. J.J. Novoa, M.C. Rovira, C. Rovira, J. Veciana, J. Tarrés, *Adv. Mater.*, **1995**, *7*, 233-237.
26. (a) E.M. Huque, *J. Chem. Ed.*, **1989**, *66*, 581-585. (b) W. Blokzijl, J.B.F.N. Engberts, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1993**, *32*, 1545-1579.
27. (a) J.Q. Nguyen, B.L. Iverson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 2639-2640. (b) J.H.K.K. Hirschberg, L. Brunsveld, A. Ramzi, J.A.J.M. Veekmans, R.P. Sijbesma, E.W. Meijer, *Nature*, **2000**, *407*, 167-170.
28. M. Daoud, C.E. Williams (Eds), *Soft Matter Physics*, Springer, Berlin, 1999.
29. A. Ranganathan, V.R. Pedireddi, C.N.R. Rao, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 1752-1753.
30. (a) J. Veciana, J. Cirujeda, C. Rovira, E. Molins, J. J. Novoa, *J. Phys. I France*, **1996**, *6*, 1967-1986. (b) J. Cirujeda, L. E. Ochando, J. M. Amigó, C. Rovira, J. Rius, J. Veciana, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 55-57.
31. (a) F. Pan, M.S. Wong, V. Gramlich, C. Bosshard, P. Günter, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 6315-6316. (b) W. Lin, O.R. Evans, R.-G. Xiong, Z. Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 13272-13273.
32. J. Mizuguchi, G. Giller, E. Baeriswyl, *J. Appl. Phys.*, **1994**, *75*, 514-518.
33. "Supramolecular Materials, *MRS Bulletin*, **25**, Abril **2000**.
34. P. Terech, R.G. Weiss, *Chem. Rev.*, **1997**, *97*, 3133-3159.
35. K. Hanabusa, M. Yamada, M. Kimura, H. Shirai, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1996**, *35*, 1949-1951.
36. T. Kato, T. Kutsuna, K. Hanabusa, M. Ukon, *Adv. Mater.*, **1998**, *10*, 606-608.
37. J.-M. Lehn, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **1993**, *69*, 1-17.
38. R.P. Sijbesma, F.H. Beijer, L. Brunsveld, B.J.B. Folmer, J.H.K.K. Hirschberg, R.F.M. Lange, J.K.L. Lowe, E.W. Meijer, *Science*, **1997**, *278*, 1601-1604.
39. F.H. Beijer, R.P. Sijbesma, H. Kooijman, A.L. Spek, E.W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 6761-6769.
40. (a) J.J. González, P. Prados, J. de Mendoza, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, *38*, 525-528. (b) J.J. González, S. González, E.M. Priego, C. Luo, D.M. Guldi, J. de Mendoza, N. Martín, *Chem. Commun.*, **2001**, 163-164.
41. U. Michelsen, C.A. Hunter, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, *39*, 764-767.
42. S.I. Stupp, V. LeBonheur, K. Walker, L.S. Li, K.E. Huggins, M. Keser, A. Amstutz, *Science*, **1997**, *276*, 384-389.
43. J.H. Schön, A. Dodabalapur, Z. Bao, Ch. Kloc, O. Schenker, B. Batlogg, *Nature*, **2001**, *410*, 189-192.