

Christa Sommerer y Laurent Mignonneau. *Nano Territorio*, 2007. Técnica mixta, dimensiones variables.

# UN UNIVERSO EN MINIATURA

## LOS DESAFÍOS DE LA NANOCIENCIA MOLECULAR

Eugenio Coronado Miralles

### *Miniature Universe: Challenges Facing Molecular Nanoscience.*

The molecular field of Nanoscience is an area as yet little explored in Nanoscience. This may be because, compared to simpler atom-based nano-objects, the larger structural and electronic complexity of molecules makes them more difficult to study at nanoscale with the instrumental techniques available today. Nonetheless, it is in this molecular field where molecular chemists, biologists, physicists and engineers working in Nanosciences may have the best opportunities to interact. Areas like supramolecular chemistry, molecular electronics and molecular magnetism are expected to converge in this area. Here, the author gives the examples of bio-magnetic nanomaterials and multifunctional magnetic materials to illustrate the opportunities provided by this emergent area in chemistry, physics and materials science.

El químico, como arquitecto de la materia, es capaz de diseñar y crear moléculas cada vez más complejas, moléculas que presentan propiedades físicas, químicas o biológicas de interés. Por ejemplo, las moléculas pueden realizar funciones electrónicas, lo cual puede ser muy útil para desarrollar una electrónica basada en moléculas que sirva de alternativa a la electrónica basada en el silicio y que permitirá fabricar dispositivos mucho más pequeños, eficientes y rápidos que los actuales. Esta tendencia hacia la miniaturización se inscribe dentro de un área multidisciplinar que se denomina *nanociencia*. Cada vez disponemos de técnicas más sensibles para ver, manipular y medir las propiedades de átomos y moléculas de manera individual. Además, en el mundo nanoscópico la materia se comporta de forma diferente a como lo hace en nuestro mundo macroscópico. Todas estas posibilidades hacen que la física, la química, la biología, la medicina y las ingenierías se interesen por esta nueva área de investigación que, para muchos, constituirá la revolución científica y tecnológica del siglo XXI.

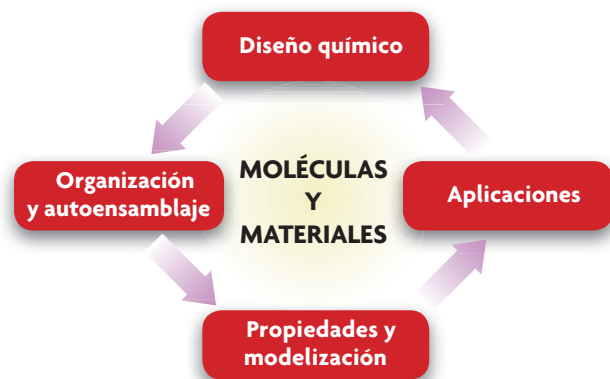
El aspecto molecular de esta área se encuentra muy poco desarrollado, probablemente porque las moléculas son objetos más complejos que los átomos, lo que dificulta estudiarlos en la nanoescala con las técnicas instru-

**«CADA VEZ DISPONEMOS DE TÉCNICAS MÁS SENSIBLES PARA VER, MANIPULAR Y MEDIR LAS PROPIEDADES DE ÁTOMOS Y MOLÉCULAS DE MANERA INDIVIDUAL»**

mentales disponibles. Sin embargo, es en esta región del nanocosmos donde los químicos y los biólogos pueden encontrar las mejores oportunidades de interacción con los físicos. De hecho, la nanociencia molecular pretende aprovechar las capacidades sintéticas de los químicos, junto con un conocimiento profundo de los procesos de reconocimiento molecular y autoorganización que ocurren en los sistemas biológicos, para preparar y manipular nuevos sistemas moleculares y supramoleculares funcionales. A su vez, estas nuevas nanoestructuras representan un desafío para las capacidades instrumentales y teóricas actualmente disponibles en física, pero, al mismo tiempo, son una oportunidad para desarrollar nuevas aplicaciones en áreas emergentes como la electrónica molecular, la espintrónica molecular o la biomedicina.

Los principales objetos químicos que centran la atención de los científicos que trabajan en nanociencia molecular, en orden de tamaño creciente, engloban en primer lugar a las moléculas funcionales, seguidos por las nanopartículas y otros nanoobjetos de tamaño finito, como los nanotubos de carbono, por ejemplo, y acaban con las nanoestructuras moleculares de tamaño infinito formadas por unidades moleculares autoorganizadas en una, dos o tres dimensiones (cadenas, monocapas, multicapas y, finalmente, cristales).





Una investigación en nanociencia molecular consta de cuatro etapas sucesivas, tal y como se puede ver en este esquema. El primer paso es el diseño de moléculas funcionales y de otros nanomateriales moleculares; a continuación, la organización y autoensamblaje de estas moléculas para la preparación de nanoestructuras moleculares; la etapa siguiente es el estudio de las propiedades de estos sistemas, y, por último, el desarrollo de aplicaciones.

En este artículo utilizaré dos ejemplos del magnetismo molecular para ilustrar cómo se abordan actualmente los problemas en nanociencia molecular y cuáles son los desafíos y oportunidades más importantes de esta área de la ciencia.

### ■ BIOMOLÉCULAS COMO NANORREACTORES

La ferritina es la proteína encargada de almacenar hierro en los animales y las plantas. Esta biomolécula mide unos 12 nm de diámetro y en su interior contiene una nanopartícula formada, como máximo, por 4.500 átomos de hierro. Esta biomolécula es de interés en nanociencia. Un tratamiento químico en disolución permite extraer la nanopartícula de oxo-hidróxido de hierro de su interior. Se obtiene así la apoferritina, una proteína porosa que los químicos podemos emplear como un nanoreactor biomolecular para hacer química. Por ejemplo, la reducción de distintos iones metálicos en el interior de la apoferritina conduce a la preparación de toda una serie de nanopartículas metálicas (Co, Ni, Pd ...). Llegamos, de esta manera, a disponer de nanopartículas de tamaño controlado que, además, son solubles en agua y, a diferencia de las nanopartículas metálicas desnudas, no forman agregados.

Las características anteriores se pueden aprovechar para abordar cuestiones abiertas en nanofísica como, por ejemplo, el magnetismo del paladio. Este metal en estado macroscópico no es magnético, pero teóricamente se postula que puede presentar ferromagnetismo

cuando se encuentra en forma de películas delgadas o de nanopartículas. El problema experimental es que no es fácil preparar nanopartículas de tamaño controlado y que, además, no agregan en estado sólido. Pero se han podido obtener nanopartículas de paladio aisladas y de tamaño controlado en el interior de la apoferritina y se ha comprobado que los teóricos tenían razón: el paladio es ferromagnético a temperatura ambiente cuando se encuentra en forma de nanopartículas.

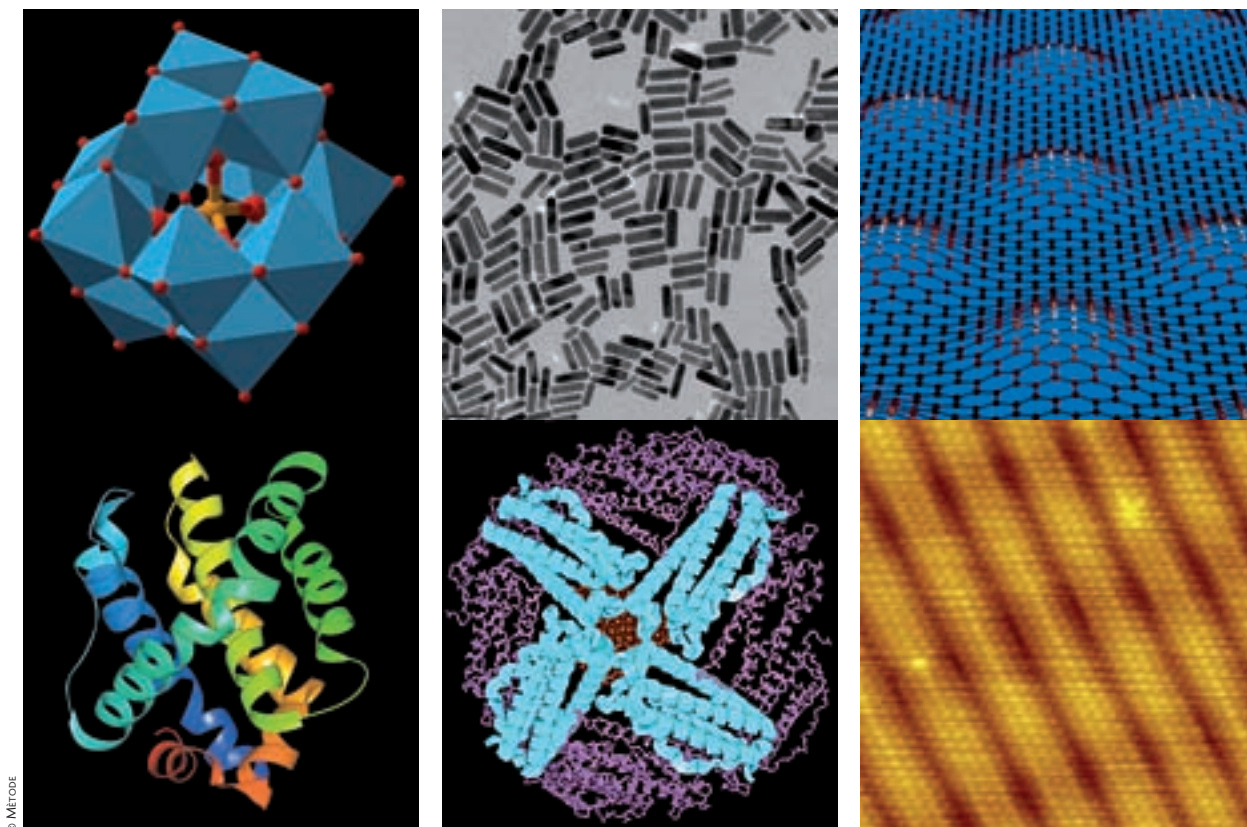
Una vez que hemos demostrado que es posible hacer química en el interior de estas biomoléculas, el desafío que se nos plantea en nanociencia es el de organizar estos nanoobjetos sobre superficies de forma controlada y con precisión nanométrica. A corto plazo, esto permitiría diseñar nanoestructuras magnéticas. A más largo plazo, dichas nanoestructuras podrían ser de interés en nanoelectrónica y nanomagnetismo para desarrollar

memorias magnéticas de muy alta densidad basadas en nanopartículas magnéticas. Un procedimiento para alcanzar este objetivo aprovecha, por una parte, la precisión nanométrica que ofrece la técnica de nanolitografía de oxidación local para, a partir de un microscopio de fuerza atómica, crear puntos de óxido de silicio de dimensiones similares a la ferritina sobre una superficie de silicio.

Por otra parte, aprovecha las interacciones electrostáticas atractivas y repulsivas que se establecen entre la molécula de ferritina y la superficie para situar las moléculas de ferritina sobre los puntos de óxido de silicio, única y exclusivamente. Por tanto, este procedimiento permite situar selectivamente la molécula de ferritina sobre una nanoestructura de óxido de silicio fabricada con una técnica litográfica. El papel de la proteína es el de transportar la nanopartícula desde la disolución a la superficie. La proteína se puede eliminar por procedimientos físicos (calentando la muestra en presencia de oxígeno). Dado que en el interior de la proteína podemos sintetizar nanopartículas de muchos tipos (de metales, de óxidos metálicos, de calcogenuros metálicos, de cianuros bimetálicos...), este procedimiento va a permitir organizar una gran variedad de nanopartículas funcionales.

Otra aplicación de estas biomoléculas magnéticas la podemos encontrar en medicina. Aprovechando la biocompatibilidad de la apoferritina y su capacidad para acomodar en su interior especies magnéticas, es posible diseñar nuevos agentes de contraste para resonancia magnética nuclear (RMN) basados en derivados de fe-

«EN EL MUNDO  
NANOSCÓPICO LA MATERIA  
SE COMPORTA DE FORMA  
DIFERENTE A COMO LO  
HACE EN NUESTRO MUNDO  
MACROSCÓPICO»



© Métrode

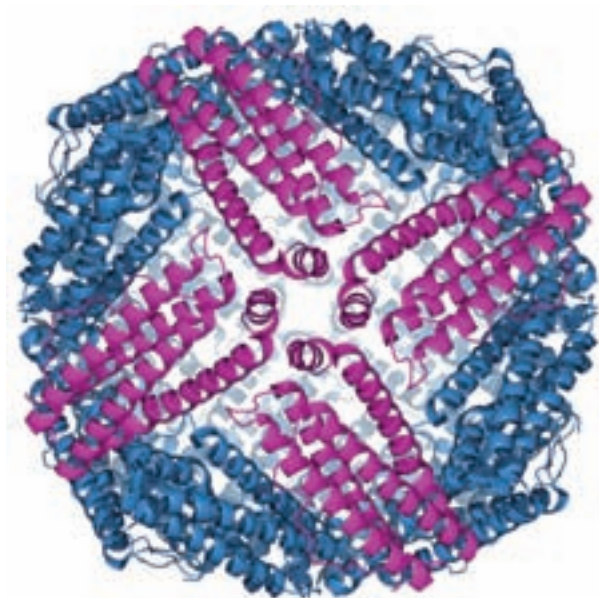
Diferentes nanoobjetos moleculares que centran la atención de los científicos que trabajan en nanociencia molecular. En primer lugar, y en orden de tamaño creciente, encontramos las moléculas funcionales, en segundo lugar, las nanopartículas, y, por último, las nanoestructuras moleculares.

ritina de baja toxicidad y alta sensibilidad. La sensibilidad limitada de las imágenes obtenidas mediante RMN hace que sea necesario buscar agentes de contraste con sensibilidades cada vez mayores. Para ello se necesita agrupar un número elevado de centros magnéticos en un espacio reducido. Otra condición esencial es que el agente no sea tóxico durante el tiempo necesario para el diagnóstico. La molécula de apoferritina puede atrapar en su interior complejos o partículas con muchos centros magnéticos, además de ser biocompatibles. En particular, puede atrapar una partícula de óxido de manganeso que puede reducirse para dar un gran número de especies paramagnéticas de  $Mn^{II}$ , lo que permite mejorar significativamente las propiedades de relajación magnética con respecto a una aproximación alternativa, en la que lo que se introduce en la ferritina son complejos de gadolinio.

#### ■ DISEÑO DE MATERIALES MULTIFUNCIONALES

La multifuncionalidad es una tendencia general en la ciencia de materiales actual. En este contexto, los materiales basados en moléculas están suscitando una enorme atención, ya que, además de exhibir la mayoría de las propiedades de interés tecnológico tradicionalmente asociadas a los materiales inorgánicos basados en átomos (ferromagnetismo, conductividad y superconductividad eléctrica, ferroelectricidad, óptica no lineal, etc.), la química molecular ofrece una gran versatilidad en cuanto al diseño de los materiales se refiere. Así, mediante una elección adecuada de los bloques moleculares de partida, es posible construir mediante un proceso de autoensamblaje arquitecturas supramoleculares que combinan dos propiedades difíciles o imposibles de mezclar en un sólido inorgánico convencional. Esta po-

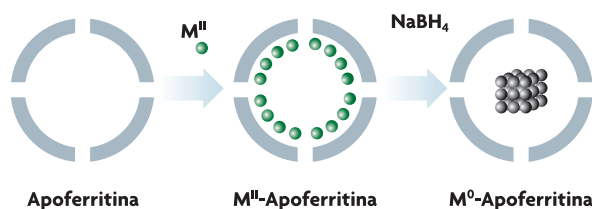
**«LA FÍSICA, LA QUÍMICA,  
LA BIOLOGÍA, LA MEDICINA  
Y LAS INGENIERÍAS SE  
INTERESAN POR LA  
NANOCIENCIA, QUE PARA  
MUCHOS CONSTITUIRÁ  
LA REVOLUCIÓN CIENTÍFICA  
Y TECNOLÓGICA DEL  
SIGLO XXI»**



© MitoBE

Estructura de la ferritina. Esta biomolécula, de unos 12 nm de diámetro, es la proteína encargada de almacenar hierro en los animales y plantas, y en su interior contiene una nanopartícula formada por 4.500 átomos de hierro como máximo.

**«UN DESAFÍO QUE ESTE NUEVO TIPO DE MATERIALES PLANTEA ES EL DE LA POSIBLE COEXISTENCIA DE FERROMAGNETISMO Y SUPERCONDUCTIVIDAD EN UN MISMO MATERIAL, UN TEMA DE ENORME INTERÉS EN FÍSICA»**



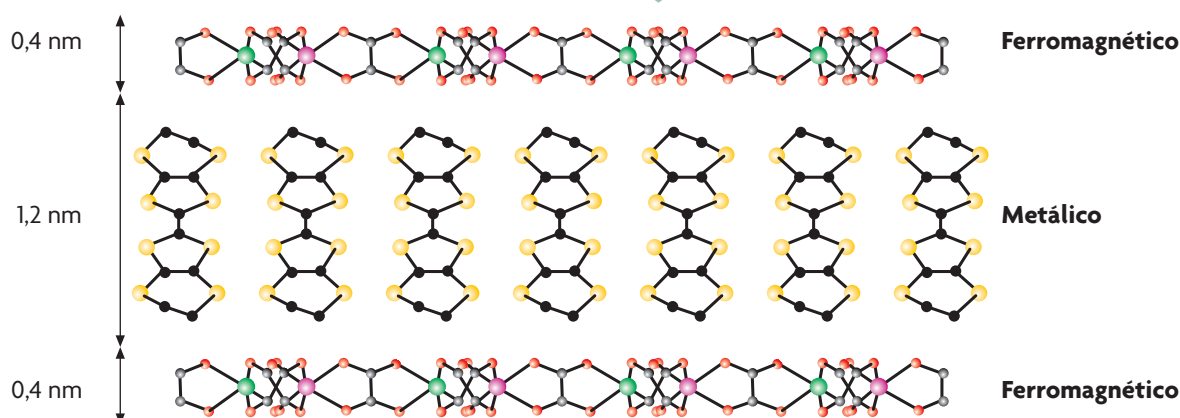
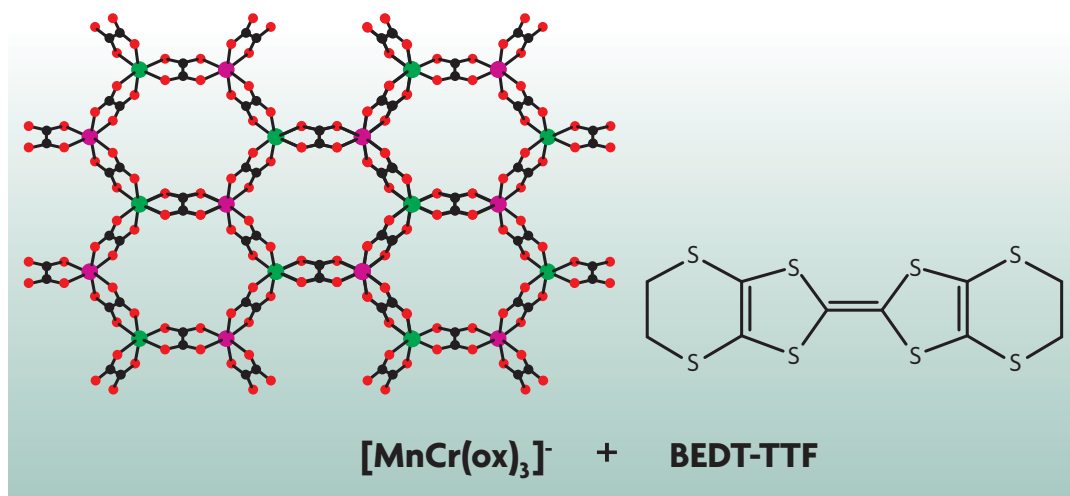
Esquema de un proceso químico en el interior de la ferritina: obtención de nanopartículas metálicas solubles. La eliminación de la nanopartícula de oxihidróxido de hierro del interior de la ferritina, mediante métodos químicos, conduce a la obtención de la apoferritina. La introducción de una disolución de iones metálicos en su interior, seguida de una reducción por tratamiento con un agente reductor adecuado, da lugar a la formación de una nanopartícula metálica en el interior de la apoferritina. El tamaño de esa nanopartícula metálica viene controlado por el tamaño de la cavidad de la apoferritina. Por otro lado, estas nanopartículas, dado que están recubiertas por la apoferritina, no se agregan y son solubles en agua. De esta manera se han podido obtener nanopartículas de paladio y comprobar que presentan un comportamiento ferromagnético, de acuerdo con las predicciones de los teóricos.

sibilidad abre nuevas expectativas de aplicación en electrónica molecular y espintrónica.

Una aproximación atractiva para obtener materiales multifuncionales consiste en construir sólidos híbridos formados por dos redes moleculares de manera que cada una introduzca una propiedad en el material resultante. Para el químico molecular, la búsqueda de multifuncionalidad presenta el desafío de desarrollar estrategias de síntesis apropiadas para obtener selectivamente materiales híbridos de elevada complejidad química y estructural. Al físico, estos materiales le pueden proporcionar una oportunidad única para observar nuevos fenómenos físicos debido al acoplamiento o asociación inusual de propiedades.

Como ejemplo paradigmático de esta aproximación híbrida podemos mencionar los materiales con coexistencia de propiedades eléctricas y magnéticas. Para diseñar conductores magnéticos moleculares necesitamos combinar complejos de coordinación magnéticos con capas conductoras orgánicas basadas en moléculas dadoras p-electrónicas del tipo TTF (tetratiofulvaleno), que se apilan en estado sólido para dar lugar a bandas de energía con electrones deslocalizados. Esta aproximación ha permitido obtener materiales que combinan la conductividad con el paramagnetismo propio de las moléculas magnéticas. Sin embargo, esta aproximación no ha permitido diseñar materiales ferromagnéticos. Para conseguir un comportamiento ferromagnético se ha empleado como componente inorgánico una red aniónica polimérica en lugar de partir de una especie discreta. El primer logro en este sentido utiliza como componente magnético a los complejos bimetalicos de oxalato con estructura en capas. Comparada con la aproximación anterior, esta vía es mucho más exigente desde el punto de vista de la síntesis y del crecimiento cristalino. Implica la formación de la red polimérica inorgánica, mediante un autoensamblaje de los componentes moleculares de partida al mismo tiempo que la molécula orgánica se oxida electroquímicamente y se empaqueta. Esta aproximación permite obtener cristales de un compuesto híbrido formado por capas alternadas  $[\text{MnCr}(\text{ox})_3]^-$  y de BEDT-TTF que es a la vez ferromagnético, por debajo de 5,5 K, y metálico, al menos hasta 0,2 K.

Un desafío que este nuevo tipo de materiales plantea es el de la posible coexistencia de ferromagnetismo y superconductividad en un mismo material, que es un tema de enorme interés en física. De nuevo y al igual que el ferromagnetismo, la superconductividad requiere de un empaquetamiento preciso de las moléculas orgánicas en estado sólido, un parámetro que queda fuera del control del químico. De cualquier manera, como químicos podemos ir un paso más allá y utilizar como bloque de par-



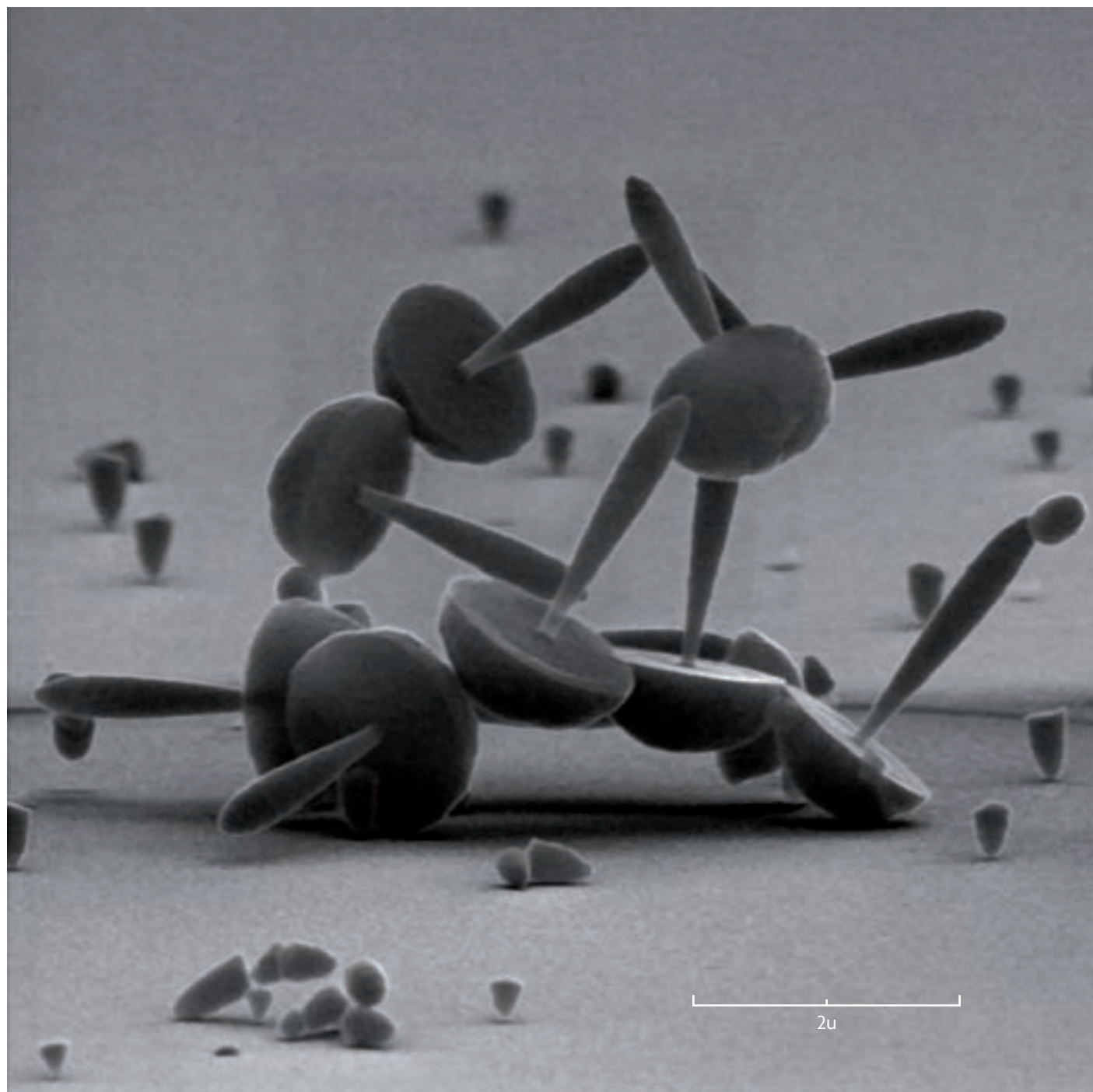
Diseño de un material multifuncional ferromagnético y metálico. Los elementos que se ensamblan son capas inorgánicas de carga negativa, formadas por aniones oxalato e iones manganeso y cromo  $[\text{MnCr}(\text{ox})_3]^-$ , y moléculas orgánicas de bis-etilen-ditio tetratiofulvaleno (BEDT-TTF), de carga positiva. La capa inorgánica hace que, desde el punto de vista de sus propiedades magnéticas, el compuesto obtenido se comporte como un material ferromagnético. Por otro lado, las moléculas orgánicas se apilan para formar capas que quedan entre las capas inorgánicas. Ese apilamiento particular hace que, desde el punto de vista de sus propiedades eléctricas, el compuesto obtenido se comporte como un metal.

tida una capa superconductor, al igual que en el ejemplo anterior utilizábamos una capa ferromagnética. Con esta estrategia se ha conseguido preparar un sólido laminar formado por capas alternadas de grosor nanométrico de un óxido bimetálico ferromagnético y de sulfuro de tántalo superconductor. Este método ascendente de la nanociencia, basado en el ensamblaje de bloques de partida moleculares o macromoleculares que se encuentran en disolución, contrasta con la aproximación utilizada en física para generar heteroestructuras superconductoras y ferromagnéticas, basada en hacer crecer estas capas mediante una evaporación sucesiva de dos metales. Esta diferencia conduce a situaciones totalmente novedosas desde el punto de vista de la física. Por ejemplo, mientras que en las heteroestructuras físicas la componente magnética es también conductora, en las heteroestructuras

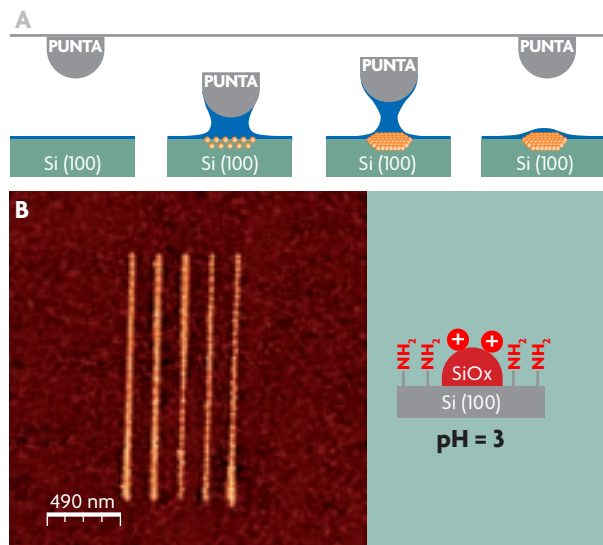
químicas la componente magnética es aislante o semiconductor. De nuevo, es de esperar que esta diferencia conduzca a nuevos fenómenos físicos que motiven el desarrollo de nuevas teorías en este campo.

#### ■ NUEVOS RETOS

En este artículo he tratado de ilustrar con algunos ejemplos las enormes posibilidades que ofrece la nanociencia molecular como disciplina generadora de nueva química, nueva física y nuevos materiales. En muchos aspectos esta área se encuentra en sus inicios. Así, el químico y el biólogo saben hoy cómo diseñar moléculas cada vez más complejas y cómo aprovechar los procesos de reconocimiento y autoensamblaje molecular para crear asociaciones supramoleculares, o para diseñar nuevos



José Luis Prieto Marín. *Revuelto de champiñones*, 2009. Fotografía. Imagen premiada en la 7ª edición del Certamen Nacional de Fotografía Científica (FOTCIENCIA) convocado por la FECYT y el CSIC.

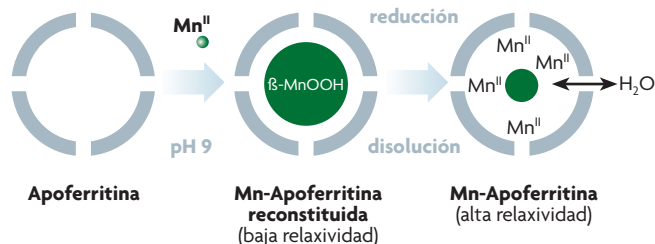


Organización de la ferritina sobre una superficie de silicio aprovechando las interacciones electrostáticas que se establecen entre la ferritina, la superficie del silicio y las marcas de óxido de silicio fabricadas mediante nanolitografía de oxidación local (LON). La técnica LON se puede observar en la figura A. Se trata de un método de nanofabricación basado en una reacción de oxidación confinada localmente en las proximidades de la zona de un material que está muy próxima o en contacto con la punta de un microscopio de fuerza atómica. Las condiciones de trabajo hacen que el material esté recubierto por una fina capa de agua. Al acercarse la punta del microscopio, y habiendo establecido una diferencia de potencial adecuada entre punta y material, se tiende un puente de agua entre ambos y, al mismo tiempo, comienza a producirse la oxidación superficial del material en esa zona. Así se pueden producir de forma reproducible puntos de óxido de silicio de tamaño inferior a 10 nm sobre una superficie de silicio, tal y como se ve en la figura B.

materiales moleculares funcionales. Sin embargo, la organización controlada de moléculas sobre superficies, la conexión a electrodos y, sobre todo, la investigación de las propiedades de estas moléculas individuales son todavía un desafío; por ello, aún es una incógnita cómo desarrollar aplicaciones en electrónica molecular, basadas en las propiedades individuales de las moléculas.

En lo referente al diseño de nuevos tipos de materiales moleculares, la química ha hecho avances importantes en la obtención de materiales con propiedades eléctricas, magnéticas y ópticas de interés; incluso se están empezando a desarrollar las primeras aplicaciones reales de estos materiales (como sensores químicos, dispositivos emisores de luz, agentes de contraste en biomedicina...). No obstante, al aumentar la complejidad estructural y electrónica del material, también aumenta la dificultad para obtenerlo. De hecho, la ingeniería cristalina necesi-

**«LA NANOCIENCIA  
MOLECULAR, COMO  
DISCIPLINA GENERADORA  
DE NUEVA QUÍMICA,  
NUEVA FÍSICA Y NUEVOS  
MATERIALES, OFRECE  
ENORMES POSIBILIDADES»**



Química en el interior de la ferritina: obtención de agentes de contraste para una resonancia magnética nuclear. La molécula de apoferritina atrapa en su interior una partícula de oxihidróxido de manganeso mediante un tratamiento químico adecuado. Un proceso posterior, debajo, de reducción hace que se formen en el interior de la apoferritina un gran número de compuestos químicos que contienen iones de manganeso. De esta manera se obtienen agentes de contraste de alta sensibilidad para obtener imágenes de resonancia magnética nuclear en medicina.

ria para diseñar un material multifuncional está justo en sus inicios, aunque ya ha proporcionado los primeros frutos tanto en lo referente a la creación de nuevos tipos de materiales multifuncionales (imanes conductores, superconductores paramagnéticos, imanes quirales...), como en la observación de nuevos fenómenos físicos. Es de esperar que la imaginación del químico y su pasión por crear objetos cada vez más complejos proporcionen en el futuro muchos más ejemplos de este tipo. Evidentemente los logros en este campo dependen en gran medida de un esfuerzo conjunto de químicos, físicos, biólogos e ingenieros. De hecho, en el área de los materiales moleculares multifuncionales, Europa, gracias a la larga tradición de colaboración entre los grupos europeos, se encuentra en la vanguardia de la investigación, por delante de Japón y de los Estados Unidos. España ocupa una posición muy destacada en este panorama. De hecho, muchas de las iniciativas relacionadas con los aspectos magnéticos de las moléculas y los materiales están lideradas en Europa por grupos españoles. ☺

#### BIBLIOGRAFÍA

- CLEMENTE-LEÓN, M. *et al.*, 2007. «Permanent magnetism in apoferritin-encapsulated Pd nanoparticles». *J. Mater. Chem.*, 17: 49.
- CORONADO, E. *et al.*, 2000. «Coexistence of ferromagnetism and metallic conductivity in a molecule-based layered compound». *Nature*, 408: 447.
- CORONADO, E. y P. DAY, 2004. «Magnetic molecular conductors». *Chem. Rev.*, 104: 5419.
- KÁLMÁN, F. K. *et al.*, 2010. «Reduction/Dissolution of a b-MnOOH Nanophase in the Ferritin Cavity to Yield a Highly Sensitive, Biologically Compatible Magnetic Resonance Imaging Agent». *Angew. Chem.*, 49: 612.
- MARTÍNEZ, R. V. *et al.*, 2010. «Large Scale Nanopatterning of Single Proteins used as Carriers of Magnetic Nanoparticles». *Adv. Mat.*, 22(5): 588-591.

**Eugenio Coronado Miralles.** Director del Instituto de Ciencia Molecular. Universitat de València.