

Christa Sommerer i Laurent Mignonneau. *Nano Territori*, 2007. Tènica mixta, dimensions variables.

UN UNIVERS EN MINIATURA

ELS REPTES DE LA NANOCIÈNCIA 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 químic, com a arquitecte de la matèria, és capaç de dissenyar i crear molècules cada vegada més complexes, molècules que presenten propietats físiques, químiques o biològiques d'interès. Per exemple, les molècules poden realitzar funcions electròniques, la qual cosa pot ser molt útil per desenvolupar una electrònica basada en molècules que serveixi d'alternativa a l'electrònica basada en el silici i que permetrà fabricar dispositius molt més petits, eficients i ràpids que els actuals. Aquesta tendència cap a la miniaturització s'inscriu dins d'una àrea multidisciplinària que es denomina *nanociència*. Cada vegada disposem de tècniques més sensibles per a veure, manipular i mesurar les propietats d'àtoms i molècules de manera individual.

A més, en el món nanoscòpic la matèria es comporta de manera diferent a com ho fa en el nostre món macroscòpic. Totes aquestes possibilitats fan que la física, la química, la biologia, la medicina i les enginyeries s'interressen per aquesta nova àrea d'investigació que, per a molts, constituirà la revolució científica i tecnològica del segle XXI.

L'aspecte molecular d'aquesta àrea es troba molt poc desenvolupat, probablement perquè les molècules són objectes més complexos que els àtoms, la qual cosa di-

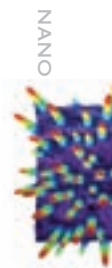
ficulta estudiar-los en la nanoescala amb les tècniques instrumentals disponibles. No obstant això, és en aquesta regió del nanocosmos on els químics i els biòlegs poden trobar les millors oportunitats d'interacció amb els físics. De fet, la nanociència molecular pretén aprofitar les capacitats sintètiques dels químics, juntament

amb un coneixement profund dels processos de reconeixement molecular i autoorganització que ocorren en els sistemes biològics, per preparar i manipular nous sistemes moleculars i supramoleculars funcionals. Al seu torn, aquestes noves nanoestructures representen un desafiament per a les capacitats instrumentals i teòriques actualment disponibles en física, però, al mateix temps, són una oportunitat per desplegar noves aplicacions en

àrees emergents com l'electrònica molecular, l'espintrònica molecular o la biomedicina.

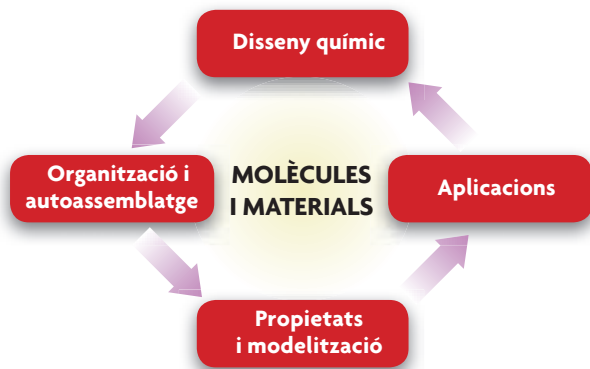
Els principals objectes químics que centren l'atenció dels científics que treballen en nanociència molecular, en ordre de grandària creixent, engloben en primer lloc les molècules funcionals, seguits per les nanopartícules i altres nanoobjectes de grandària finita, com els nanotubs de carboni, per exemple, i acaben amb les nanoestructures moleculars de grandària extensa formades per unitats moleculars autoorganitzades en una,

«CADA VEGADA DISPOSEM DE TÈCNiques MÉS SENSIBLES PER VEURE, MANIPULAR I MESURAR LES PROPIETATS D'ÀTOMS I MOLÈCULES DE MANERA INDIVIDUAL»



NANO

MONOGRÀFIC



Una investigació en nanociència molecular consta de quatre etapes successives, tal i com es pot veure en aquest esquema. El primer pas és el disseny de molècules funcionals i d'altres nanomaterials moleculars; a continuació, l'organització i autoassemblatge d'aquestes molècules per a la preparació de nanoestructures moleculars; l'etapa següent és l'estudi de les propietats d'aquests sistemes i, per últim, el desenvolupament d'aplicacions.

dues o tres dimensions (cadena, monocapa, multicapa i, finalment, cristalls).

En aquest article utilitzaré dos exemples del magnetisme molecular per il·lustrar com s'aborden actualment els problemes en nanociència molecular i quins són els reptes i oportunitats més importants d'aquesta àrea de la ciència.

■ BIOMOLÈCULES COM A NANOREACTORS

La ferritina és la proteïna encarregada d'emmagatzemar ferro en els animals i les plantes. Aquesta biomolècula fa uns 12 nm de diàmetre i en el seu interior conté una nanopartícula formada, com a màxim, per 4.500 àtoms de ferro. Aquesta biomolècula és d'interès en nanoquímica. Un tractament químic en dissolució permet extraure la nanopartícula d'oxo-hidroxid de ferro del seu interior. S'obté així l'apoferritina, una proteïna porosa que els químics podem emprar com un nanoreactor biomolecular per fer química. Per exemple, la reducció de distints ions metàl·lics en l'interior de l'apoferritina condueix a la preparació de tota una sèrie de nanopartícules metàl·liques (Co, Ni, Pd, ...). Arribem, d'aquesta manera, a disposar de nanopartícules de grandària controlada que, a més, són solubles en aigua i, a diferència de les nanopartícules metàl·liques nues, no formen agregats.

Les característiques anteriors es poden aprofitar per a abordar qüestions obertes en nanofísica com, per

exemple, el magnetisme del pal·ladi. Aquest metall en estat macroscòpic no és magnètic, però es postula que teòricament pot presentar ferromagnetisme quan es troba en forma de pel·lícules primes o de nanopartícules. El problema experimental és que no és fàcil preparar nanopartícules de grandària controlada i que, a més, no agreguen en estat sòlid. Però s'han pogut obtenir nanopartícules de pal·ladi aïllades i de grandària controlada en l'interior de l'apoferritina i s'ha comprovat que els teòrics tenien raó: el pal·ladi és ferromagnètic a temperatura ambient quan es troba en forma de nanopartícules.

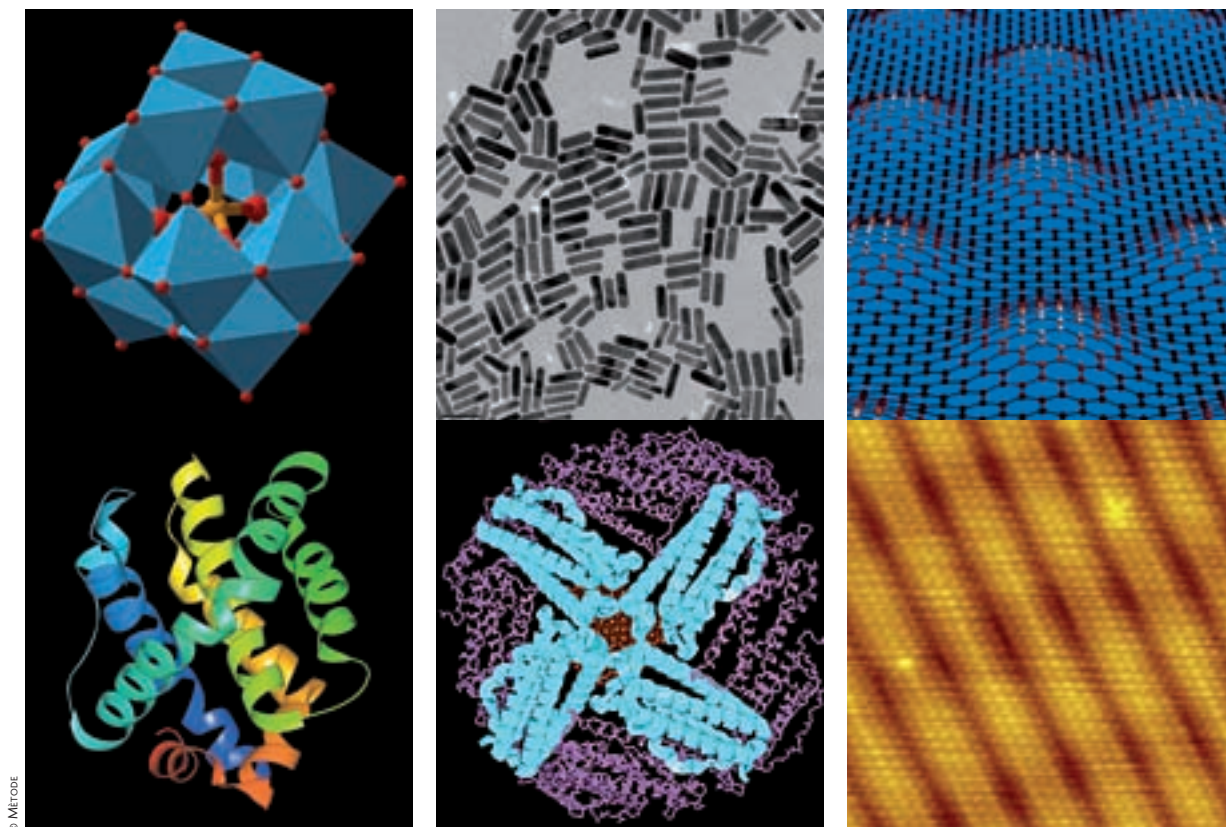
Bon punt hem demostrat que és possible fer química en l'interior d'aquestes biomolècules, el repte que se'ns planteja en nanociència és el d'organitzar aquests nanoobjectes sobre superfícies de forma controlada i amb precisió nanomètrica. A curt termini, açò permetria

dissenyar nanoestructures magnètiques. A més llarg termini, aquestes nanoestructures podrien ser d'interès en nanoelectrònica i nanomagnetisme per desenvolupar memòries magnètiques de molt alta densitat basades en nanopartícules magnètiques. Un procediment per aconseguir aquest objectiu aprofita, d'una banda, la precisió nanomètrica que ofereix la tècnica de nanolitografia

d'oxidació local per a, a partir d'un microscopi de força atòmica, crear punts d'òxid de silici de dimensions semblants a la ferritina sobre una superfície de silici. D'altra banda, aprofita les interaccions electrostàtiques atractives i repulsives que s'estableixen entre la molècula de ferritina i la superfície per situar les molècules de ferritina sobre els punts d'òxid de silici, únicament i exclusivament. Per tant, aquest procediment permet situar selectivament la molècula de ferritina sobre una nanoestructura d'òxid de silici fabricada amb una tècnica litogràfica. El paper de la proteïna és el de transportar la nanopartícula des de la dissolució a la superfície. La proteïna es pot eliminar per procediments físics (escalfant la mostra en presència d'oxigen). Com que en l'interior de la proteïna podem sintetitzar nanopartícules de molts tipus (de metalls, d'òxids metàl·lics, de calcogenurs metàl·lics, de cianurs bimetàl·lics...), aquest procediment permetrà organitzar una gran varietat de nanopartícules funcionals.

Una altra aplicació d'aquestes biomolècules magnètiques la podem trobar en medicina. Aprofitant la biocompatibilitat de l'apoferritina i la seua capacitat per a agençar en el seu interior espècies magnètiques, és

«EN EL MÓN NANOSCÒPIC
LA MATÈRIA ES COMPORTA
DE MANERA DIFERENT A
COM HO FA EN EL NOSTRE
MÓN MACROSCÒPIC»



© Mitrosc

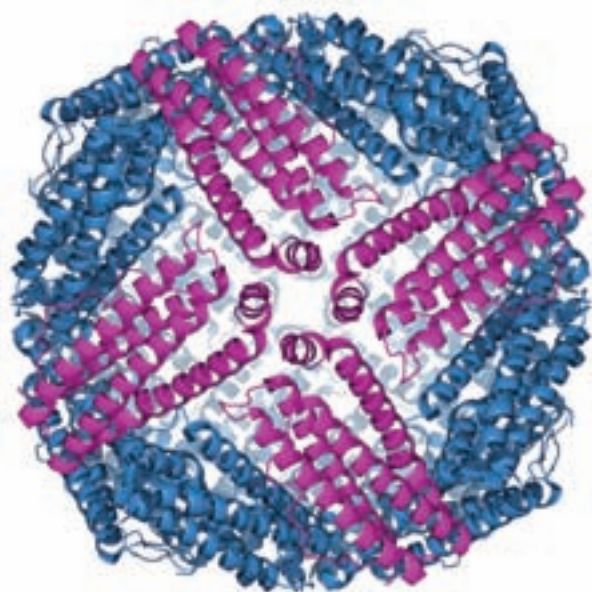
Diferents nanoobjectes moleculars que centren l'atenció dels científics que treballen en nanociència molecular. En primer lloc, i en ordre de mida creixent, trobem les molècules funcionals, en segon lloc les nanopartícules i, per últim, les nanoestructures moleculars.

possible dissenyar nous agents de contrast per a ressonància magnètica nuclear (RMN) basats en derivats de ferritina de baixa toxicitat i alta sensibilitat. La sensibilitat limitada de les imatges obtingudes mitjançant RMN fa necessari buscar agents de contrast amb sensibilitats cada vegada majors. Per això cal agrupar un nombre elevat de centres magnètics en un espai reduït. Una altra condició essencial és que l'agent no siga tòxic durant el temps necessari per al diagnòstic. La molècula d'apoferritina pot atrapar en el seu interior complexos o partícules amb molts centres magnètics, a més de ser biocompatibles. En particular, pot atrapar una partícula d'oxihidroxid de manganès que pot reduir-se per a donar un gran nombre d'espècies paramagnètiques de Mn^{II} , la qual cosa permet millorar significativament les propietats de relaxació magnètica respecte a l'aproximació que es fa servir comercialment, i que consisteix a utilitzar complexos moleculars de gadolini.

**«LA FÍSICA, LA QUÍMICA,
LA BIOLOGIA, LA MEDICINA
I LES ENGINYERIES
S'INTERESSEN PER
LA NANOCIÈNCIA, QUE
PER A MOLTS CONSTITUIRÀ
LA REVOLUCIÓ CIENTÍFICA
I TECNOLÒGICA
DEL SEGLE XXI»**

**■ DISSENY DE MATERIALS
MULTIFUNCIONALS**

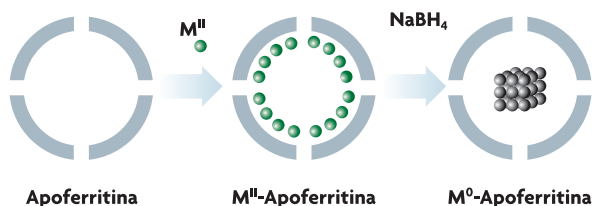
La multifuncionalitat és una tendència general en la ciència de materials actual. En aquest context, els materials basats en molècules susciten una enorme atenció, ja que, a més d'exhibir la majoria de les propietats d'interès tecnològic tradicionalment associades als materials inorgànics basats en àtoms (ferromagnetisme, conductivitat i superconductivitat elèctriques, ferroelectricitat, òptica no lineal, etc.), la química molecular ofereix una gran versatilitat pel que fa al disseny dels materials. Així, mitjançant una elecció adequada dels blocs moleculars de partida, és possible construir mitjançant un procés d'autoassemblatge arquitectures supramoleculares que combinen dues propietats difícils o impossibles de mesclar en un sòlid inorgànic convencional. Aquesta possibilitat obre noves expectatives d'aplicació en electrònica molecular i espintrònica.



© MÈTODE

Estructura de la ferritina. Aquesta biomolècula, d'uns 12 nm de diàmetre, és la proteïna encarregada d'emmagatzemar ferro en els animals i plantes. En el seu interior conté una nanopartícula formada per 4.500 àtoms de ferro com a màxim.

«UN REpte QUE AQUEST NOU TIPUS DE MATERIALS PLANTEJA ÉS EL DE LA POSSIBLE COEXISTÈNCIA DE FERROMAGNETISME I SUPERCONDUCTIVITAT EN UN MATEIX MATERIAL, UN TEMA D'ENORME INTERÈS EN FÍSICA»

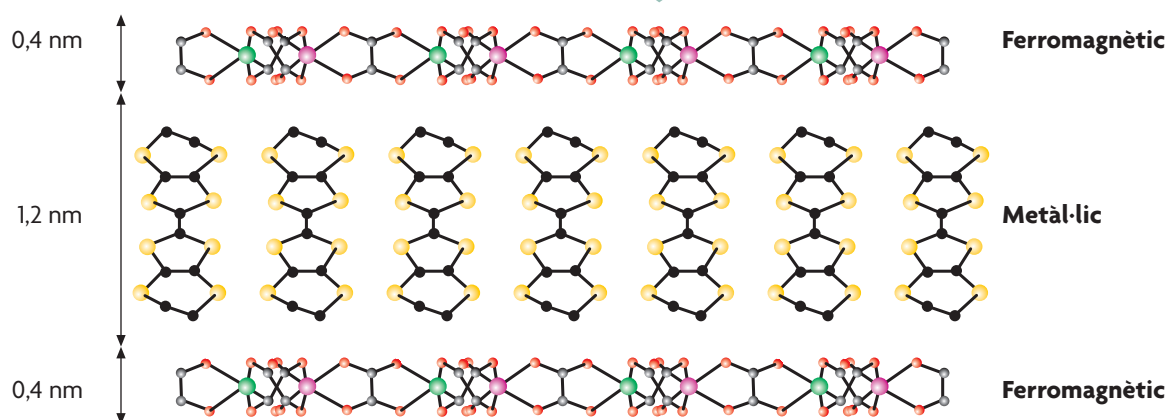
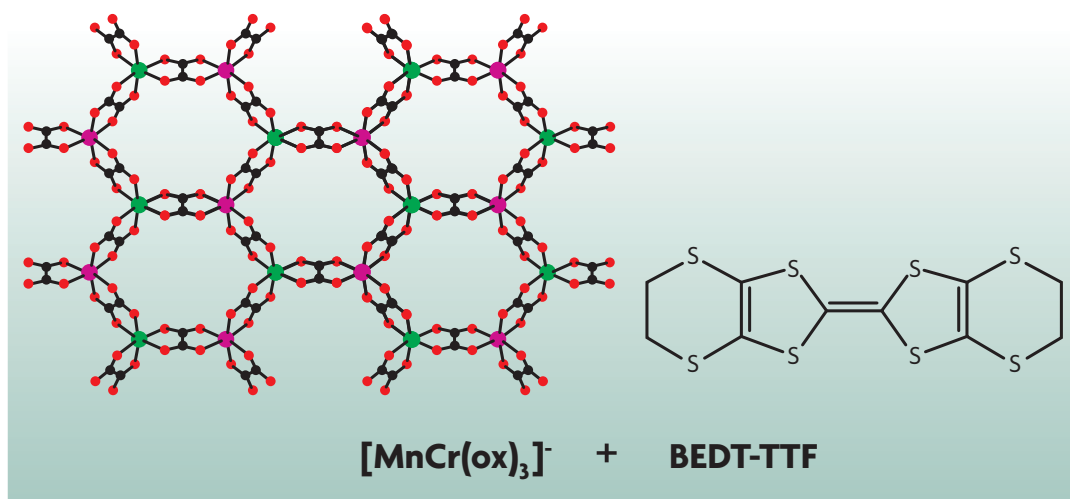


Esquema d'un procés químic en l'interior de la ferritina: obtenció de nanopartícules metàl·liques solubles. L'eliminació de la nanopartícula d'oxhidròxid de ferro de l'interior de la ferritina, mitjançant mètodes químics, condueix a l'obtenció de l'apoferritina. La introducció d'una dissolució de ions metàl·lics en el seu interior, seguida d'una reducció per tractament amb un agent reductor adequat, dona lloc a la formació d'una nanopartícula metàl·lica en l'interior de l'apoferritina. La mesura d'aquesta nanopartícula metàl·lica depèn de la mesura de la cavitat de l'apoferritina. D'altra banda, aquestes nanopartícules, com que estan recobertes per l'apoferritina, no s'agreguen i són solubles en l'aigua. D'aquesta manera s'han pogut obtenir nanopartícules de pal·ladi i comprovar que presenten un comportament ferromagnètic, d'acord amb les prediccions dels teòrics.

Una aproximació atractiva per a obtenir materials multifuncionals consisteix a construir sòlids híbrids formats per dues xarxes moleculars de manera que cadascuna introdueixi una propietat en el material resultant. Per al químic molecular, la cerca de multifuncionalitat presenta el desafiament de desenvolupar estratègies de síntesi apropiades per a obtenir selectivament materials híbrids d'elevada complexitat química i estructural. Al físic, aquests materials li poden proporcionar una oportunitat única per a observar nous fenòmens físics mercès a l'assemblatge o associació inusual de propietats.

Com a exemple paradigmàtic d'aquesta aproximació híbrida podem mencionar els materials amb coexistència de propietats elèctriques i magnètiques. Per tal de dissenyar conductors magnètics moleculars necessitem combinar complexos de coordinació magnètics amb capes conductores orgàniques basades en molècules dadores pi-electròniques del tipus TTF (tetratiofulvalè), que s'apilen en estat sòlid per donar lloc a bandes d'energia amb electrons deslocalitzats. Aquesta aproximació ha permès obtenir materials que combinen la conductivitat amb el paramagnetisme propi de les molècules magnètiques. No obstant això, aquesta aproximació no ha permès dissenyar materials ferromagnètics. Per tal d'aconseguir un comportament ferromagnètic s'ha fet servir com a component inorgànic una xarxa aniònica polimèrica en compte de partir d'una espècie discreta. El primer avenç en aquest sentit utilitza com a component magnètic els complexos bimetal·lics d'oxalat amb estructura en capes. Comparada amb l'aproximació anterior, aquesta via és molt més exigent des del punt de vista de la síntesi i del creixement cristal·lí. Implica la formació de la xarxa polimèrica inorgànica, mitjançant un autoassemblatge dels components moleculars de partida alhora que la molècula orgànica s'oxida electroquímicament i s'empaqueta. Aquesta aproximació permet obtenir cristalls d'un compost híbrid format per capes alternades $[\text{MnCr}(\text{ox})_3]^-$ i de BEDT-TTF que és al mateix temps ferromagnètic, per davall de 5,5 K, i metàl·lic, almenys fins a 0,2 K.

Un repte que aquest nou tipus de materials planteja és el de la possible coexistència de ferromagnetisme i superconductivitat en un mateix material, que és un tema d'enorme interès en física. De nou, i igual com en el cas del ferromagnetisme, la superconductivitat requereix d'un empaquetatge precís de les molècules orgàniques en estat sòlid, un paràmetre que es queda fora del control del químic. En tot cas, com a químics podem anar un pas més enllà i utilitzar com a bloc de partida una capa superconductora, igual com en l'exemple anterior utilitzàvem una capa ferromagnètica. Amb aques-



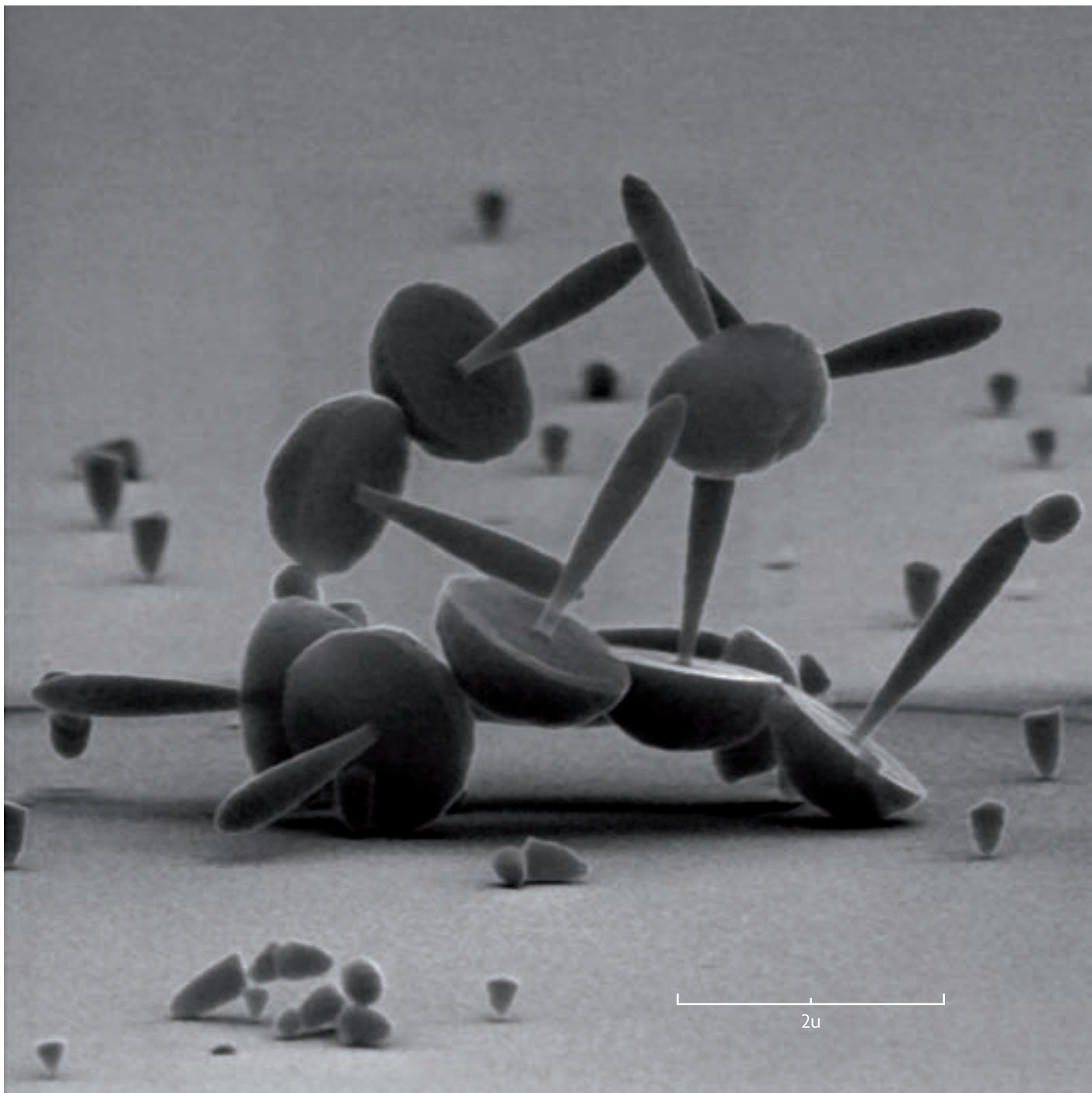
Disseny d'un material multifuncional ferromagnètic i metàl·lic. Els elements que s'assemblen són capes inorgàniques de càrrega negativa, formades per anions oxalat i ions manganès i crom $[\text{MnCr}(\text{ox})_3]^-$, i molècules orgàniques de bis-etilè-ditio tetratiofulvalè (BEDT-TTF), de càrrega positiva. La capa inorgànica fa que, des del punt de vista de les propietats magnètiques, el compost obtingut es comporte com un material ferromagnètic. D'altra banda, les molècules orgàniques s'apilen per formar capes que queden entre les capes inorgàniques. Aquest apilament particular fa que, des del punt de vista de les propietats elèctriques, el compost obtingut es comporte com un metall.

ta estratègia s'ha aconseguit preparar un sòlid laminar format per capes alternades de grossària nanomètrica d'un òxid bimetàl·lic ferromagnètic i de sulfur de tàntal superconductor. Aquest mètode ascendent de la nanociència, basat en l'assemblatge de blocs de partida moleculars o macromoleculars que es troben en dissolució, contrasta amb l'aproximació utilitzada en física per generar heteroestructures superconductores i ferromagnètiques, basada a fer créixer aquestes capes mitjançant una evaporació successiva de dos metalls. Aquesta diferència condueix a situacions totalment noves des del punt de vista de la física. Per exemple, mentre que en les heteroestructures físiques la component magnètica és també conductora, en les heteroestructures químiques, la component magnètica és aïllant o semiconductor.

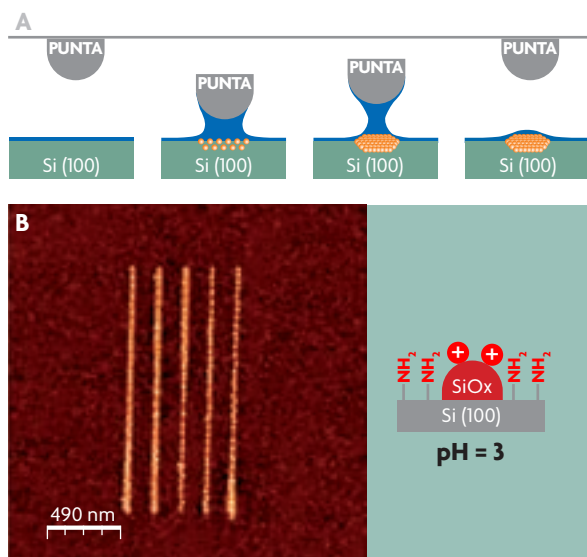
De nou, hom pot esperar que aquesta diferència condueixca a nous fenòmens físics que motiven el desenvolupament de noves teories en aquest camp.

■ NOUS REPTES

En aquest article he tractat d'il·lustrar amb alguns exemples les enormes possibilitats que ofereix la nanociència molecular com a disciplina generadora de nova química, nova física i nous materials. En molts aspectes aquesta àrea es troba en els seus inicis. Així, el químic i el biòleg saben avui com dissenyar molècules cada vegada més complexes i com aprofitar els processos de reconeixement i autoassemblatge molecular per crear associacions supramoleculares, o per dissenyar nous ma-



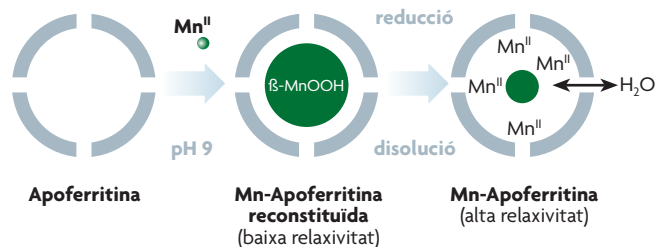
José Luis Prieto Marín. *Remenat de xampinyons*, 2009. Fotografia. Imatge premiada en la 7a edició del Certamen Nacional de Fotografia Científica (FOTCIENCIA) convocat per la FECYT i el CSIC.



Organització de la ferritina sobre una superfície de silici aprofitant les interaccions electrostàtiques que s'estableixen entre la ferritina, la superfície del silici i les marques d'òxid de silici fabricades mitjançant nanolitografia d'oxidació local (LON). La tècnica LON es pot veure en la figura A. Es tracta d'un mètode de nanofabricació basat en una reacció d'oxidació confinada localment a les proximitats de la zona d'un material que és molt pròxima o en contacte amb la punta d'un microscopi de força atòmica. Les condicions de treball fan que el material estiga recobert per una fina capa d'aigua. En acostar-hi la punta del microscopi, i havent establert un pont d'aigua entre tots dos, comença a produir-se l'oxidació superficial del material en aquesta zona. D'aquesta manera es pot produir de forma reproduïble punts d'òxid de silici de mida inferior a 10 nm sobre una superfície de silici, tal i com es veu en la figura B.

terials moleculars funcionals. No obstant això, són encara un desafiament l'organització controlada de molècules sobre superfícies, la connexió a elèctrodes i, sobretot, la investigació de les propietats d'aquestes molècules individuals; per això, és encara una incògnita com desenvolupar aplicacions en electrònica molecular, basades en les propietats individuals de les molècules.

Pel que fa al disseny de nous tipus de materials moleculars, la química ha fet avenços importants en l'obtenció de materials amb propietats elèctriques, magnètiques i òptiques d'interès; fins i tot s'estan començant a desplegar les primeres aplicacions reals d'aquests materials (com a sensors químics, dispositius emissors de llum, agents de contrast en biomedicina...). No obstant això, a mesura que augmenta la complexitat estructural i electrònica del material també va augmentant la dificultat per a obtenir-lo. De fet, l'enginyeria cristal·lina



Química en l'interior de la ferritina: obtenció d'agents de contrast per a una ressonància magnètica nuclear. La molècula d'apoferritina atrapa en el seu interior una partícula d'oxihidroxid de manganès mitjançant un tractament químic adequat. Un procés posterior de reducció, a sota, fa que es formen en l'interior de l'apoferritina un gran nombre de compostos químics que contenen ions de manganès. D'aquesta manera s'obtenen agents de contrast d'alta sensibilitat per a obtenir imatges de ressonància magnètica nuclear en medicina.

necessària per a dissenyar un material multifuncional tot just està en els inicis, encara que ja ha proporcionat els primers fruits tant pel que fa a la creació de nous tipus de materials multifuncionals (imants conductors, superconductors paramagnètics, imants quirals...), com en l'observació de nous fenòmens físics. Podem esperar que la imaginació del químic i la seua passió per crear objectes cada vegada més complexos proporcionen en el futur molts més exemples d'aquest tipus. Evidentment els èxits en aquest camp depenen en gran mesura d'un esforç conjunt de químics, físics, biòlegs i enginyers. De fet, en l'àrea dels materials moleculars multifuncionals, Europa, gràcies a la llarga tradició de col·laboració entre

els grups europeus, es troba a l'avantguarda de la investigació, per davant de Japó i dels Estats Units. Espanya ocupa una posició molt destacada en aquest panorama. De fet, moltes de les iniciatives relacionades amb els aspectes magnètics de les molècules i els materials són liderades a Europa per grups espanyols. ☺

«LA NANOCIÈNCIA MOLECULAR, COM A DISCIPLINA GENERADORA DE NOVA QUÍMICA, NOVA FÍSICA I NOUS MATERIALS, OFEREIX ENORMES POSSIBILITATS»

BIBLIOGRAFIA

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. i 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 de l'Institut de Ciència Molecular. Universitat de València.