

El sueño de ver moléculas y sus reacciones químicas

The dream of seeing molecules and their chemical reactions

Ana Barragán^{1*}, Nazario Martín^{2*}, David Écija^{3*}

¹ IMDEA Nanociencia.

² Departamento de Química Orgánica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense.

³ Unidad de Nanomateriales Avanzados, IMDEA Nanociencia. Unidad asociada al CSIC por el ICMN.

PALABRAS CLAVE:

Ciencia molecular
Microscopía de sonda de
barrido
Física de superficies
Síntesis química en
superficie

RESUMEN:

El desarrollo de microscopios de sonda de barrido ha permitido observar átomos y moléculas individuales, llegando incluso a visualizar enlaces químicos. Esto ha dado origen a la síntesis covalente en superficies, disciplina que combina química y física para construir nanoestructuras con precisión atómica, bajo condiciones de ultra-alto vacío (UHV) y confinamiento bidimensional. En este artículo se introduce esta estrategia química, las técnicas de microscopía de sonda local que permiten una resolución espacial sin precedentes, y se resumen sus conceptos generales, como el diseño inicial de precursores moleculares y su posterior activación química por temperatura en la superficie. Además, se cubre un catálogo de reacciones representativas y se discute la posibilidad de ir desde estos nuevos nanomateriales hasta dispositivos, junto con los principales retos de integración y estabilidad, planteándose las perspectivas de futuro.

KEYWORDS:

Molecular science
Scanning probe
microscopies
Surface science
On-surface synthesis

ABSTRACT:

The development of scanning probe microscopes has made possible to observe individual atoms and molecules, even allowing the visualization of chemical bonds. This has given rise to the emergence of on-surface covalent synthesis, a discipline that combines chemistry and physics to construct nanostructures with atomic precision, under very special conditions of ultra-high vacuum (UHV) and two-dimensional confinement. This review introduces this chemical strategy, the local probe microscopy techniques that enable unprecedented spatial resolution, and summarizes its general concepts, such as the design of initial molecular precursors and their subsequent temperature-induced chemical activation on surfaces. In addition, a catalog of representative reactions is presented, and the possibility of moving from these new nanomaterials to functional devices is discussed, together with the main challenges of integration and stability, and future perspectives.

Introducción

Desde la Antigüedad, el ser humano se ha preguntado constantemente por la naturaleza de la materia. La revolución cultural en la antigua Grecia introdujo la idea de que todo está compuesto por partículas diminutas e indivisibles: los átomos (etimológicamente, en griego, “lo que no se puede cortar o dividir”).^[1] Esta noción permaneció durante siglos en el ámbito de la especulación, hasta que la alquimia fue transformándose, poco a poco, de antigua disciplina filosófica a la ciencia moderna que, finalmente, denominamos *química*. Bacon, Boyle, Bergman, Cavendish, Priestley, y Lavoisier, entre otros, sentaron las bases que culminaron en la teoría atómica de Dalton en 1808. En “A new system of chemical philosophy”,^[2] Dalton postuló que los átomos de un mismo elemento son idénticos, que se combinan en proporciones fijas para originar compuestos, y que las reacciones químicas consisten en reorganizaciones de dichos átomos. Tan sólo tres años después, Avogadro dio un paso más e introdujo el concepto de *molécula* (del latín, “pequeña masa”) para designar las agrupaciones de átomos que constituyen los

compuestos químicos y pueden reaccionar entre sí.^[3] Su hipótesis fue ignorada durante décadas, hasta que Cannizzaro la rescató en el Congreso de Karlsruhe de 1860, dando lugar además, entre otras muchas decisiones, a la creación de una notación química racional.

Quedaba aún por demostrar la propia existencia de las moléculas, lo cual ocurrió de manera indirecta gracias a la explicación del movimiento browniano.^[4] En 1827, el botánico Robert Brown describió el incesante y caótico baile de granos de polen suspendidos en agua, fenómeno que Einstein, en 1905, en su *annus mirabilis*, explicó matemáticamente como el resultado de las colisiones moleculares.^[5] Esta interpretación fue confirmada experimentalmente por Jean Perrin mediante sus estudios sobre la sedimentación de partículas ultrafinas en líquidos, determinando numéricamente el número de Avogadro, y confirmando cuantitativamente las predicciones de Einstein.^[6] La evidencia empírica era irrefutable: sólo un modelo basado en moléculas con masa definida podía explicar el movimiento browniano.

CÓMO CITAR: A. Barragán, N. Martín, D. Écija. An. Quím. RSEQ 2025, 121, 314-323, <https://doi.org/10.62534/rseq.aq.2090>

* C-e: ana.barragan@imdea.org; nazmar@ucm.es; david.ecija@imdea.org

Pero entonces, si existían las moléculas, ¿sería posible visualizarlas? Habría que esperar a la gran revolución de la física de la materia condensada y su instrumentación que llegó durante la segunda mitad del siglo XX. La invención del microscopio de efecto túnel (STM) por Binnig y Rohrer permitió ver, por primera vez en 1983, los átomos de una superficie de silicio en condiciones de ultra-alto vacío (UHV).^[7] Muy pronto, el objetivo pasó a ser no sólo visualizar átomos sino, también, moléculas individuales y caracterizar sus propiedades fisicoquímicas a la escala atómica. Este logro fue alcanzado para el benceno sobre una superficie de rodio con resolución espacial en 1988.^[8] A partir de ese momento, era cuestión de mejorar la resolución, intentando llegar a distinguir incluso los enlaces individuales dentro de un compuesto molecular, desafío conseguido gracias al microscopio de fuerzas atómicas (AFM) por el equipo liderado por Leo Gross en 2009.^[9]

Inicialmente, la necesidad de ultra-alto vacío (UHV) parecía limitar los estudios moleculares a sistemas individuales o autoensamblados. Sin embargo, en las últimas décadas ha surgido una nueva disciplina que ha transformado el campo de la ciencia química: la llamada síntesis covalente en superficies, o de forma coloquial, "síntesis en superficies" ("*on-surface synthesis*").^[10-13] Esta estrategia permite sacar todo el partido a técnicas microscópicas de sonda de barrido para distinguir a nivel submolecular los precursores, intermedios y productos finales de una reacción química covalente en una superficie. Este progreso experimental se complementa con las más modernas simulaciones y cálculos teóricos avanzados, tanto para la determinación de geometrías de adsorción, y de las propiedades optoelectrónicas y magnéticas de las moléculas, como para la determinación de los mecanismos de reacción asociados.

De este modo, el histórico objetivo de observar directamente las moléculas y sus transformaciones químicas ha sido finalmente conseguido. El presente artículo repasa los descubrimientos más relevantes de la química covalente en superficies bajo condiciones de UHV, con especial atención en la reciente capacidad de visualizar a escala submolecular los nuevos materiales creados mediante técnicas microscópicas de sonda local.

Visualizando moléculas

El desarrollo de las técnicas de microscopía de sonda de barrido ha convertido en realidad el anhelo de observar y manipular la materia a escala atómica y molecular.

El microscopio de efecto túnel (STM),^[14] inventado en 1981 por Gerd Binnig y Heinrich Rohrer (Premios Nobel de Física en 1986), permite visualizar moléculas y átomos individuales. Este microscopio se basa en un fenómeno puramente cuántico: el efecto túnel. Una punta metálica, controlada con precisión piezoeléctrica, se acerca a una superficie conductora a unos pocos angstroms de distancia. Al aplicar una diferencia de potencial entre la punta y la muestra (o viceversa), los electrones, debido a que se pueden comportar como ondas, tienen una probabilidad no muy grande, pero distinta de cero, de atravesar el vacío entre ambos electrodos, generando así una corriente eléctrica: la corriente túnel. Según las leyes de la mecánica cuántica, dicha corriente túnel es exponencialmente sensible a la distancia entre la punta y la muestra, y aunque es típicamente del orden de centenares de picoamperios, resulta medible y controlable con la instrumentación adecuada. En el modo de medida más habitual, al barrer la punta sobre la superficie, se mantiene la corriente túnel constante mediante un sistema de retroalimentación que regula la distancia punta-muestra con una precisión de picómetros, obligando a la punta a alejarse o acercarse, obteniéndose así un mapa topográfico de la superfi-

cie con resolución atómica. Además, como la propia corriente túnel es sensible a los estados electrónicos de la muestra (ocupados o vacíos, en función del sentido de la corriente), también se puede hacer un estudio de las propiedades electrónicas y magnéticas de las especies moleculares estudiadas.

En cambio, el microscopio de fuerzas atómicas (AFM), inventado en 1986 por Gerd Binnig, Calvin Quate y Christoph Berger, mide las fuerzas de interacción entre una punta afilada, montada en un cantiléver flexible, y la superficie de la muestra, que en este caso no necesita ser conductora. En el modo de no contacto (nc-AFM), la clave para lograr una resolución vertical extrema, comparable y en algunos casos incluso superior a la del STM, reside en la detección de las variaciones en la frecuencia de resonancia del cantiléver en el régimen de fuerzas repulsivo de Pauli. El cantiléver se hace oscilar en su frecuencia de resonancia y, al acercarse y barrer la superficie, las interacciones punta-muestra, cuyo gradiente varía drásticamente con la distancia, modifican dicha frecuencia, obteniéndose finalmente un mapa espacial de dicho cambio con resolución espacial extraordinaria. Actualmente, mediante los sensores de diapason de cuarzo ("*tuning-fork*"), es posible medir simultáneamente STM y nc-AFM. Para ello, el cantiléver se reemplaza por un diapason, que se convierte en el corazón del microscopio, y a uno de los brazos del diapason se le pega una punta metálica de STM, que es la que interactuará con la muestra.

La resolución alcanzada mediante STM o nc-AFM mejora drásticamente si el ápice de la punta se funcionaliza con una molécula, típicamente de monóxido de carbono, CO, que actúa como una sonda extraordinariamente sensible en resolución lateral debido a la repulsión de Pauli entre la punta y la muestra. En el modo STM a altura constante, es decir, sin retroalimentación de la corriente túnel,^[13,15,16] una punta funcionalizada con CO mejora la resolución intramolecular frente a puntas convencionalmente metálicas, aunque sin llegar a distinguir nítidamente los enlaces (Figura 1a). Sin embargo, el modo nc-AFM permite identificar claramente diversos tipos de enlaces, obteniéndose así imágenes comparables a los esquemas

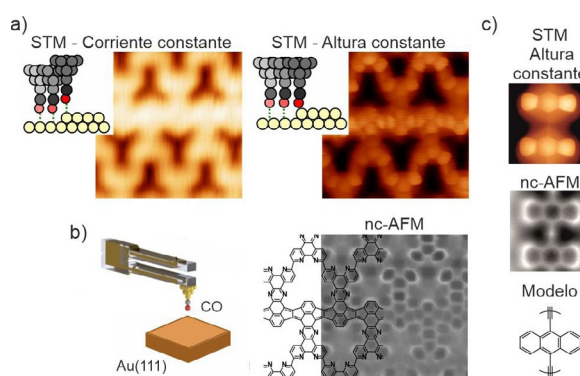


Figura 1. Visualización molecular de alta resolución empleando la funcionalización de puntas de STM y nc-AFM con moléculas de CO. a) Dibujo esquemático de una punta STM, con funcionalización de CO, en modo corriente constante (izquierda) y altura constante (derecha), junto con dos ejemplos de imágenes STM en cada modo. b) Dibujo esquemático de un cantiléver con funcionalización de CO (izquierda). Imagen nc-AFM (derecha) y modelo químico correspondiente de la estructura estudiada (superpuesto). c) Imágenes STM en modo altura constante (panel superior) y su respectiva nc-AFM (panel intermedio), junto con el modelo químico del polímero estudiado (panel inferior), donde se puede resolver el triple enlace entre unidades de antraceno como un punto brillante debido al aumento en el cambio de la frecuencia de resonancia del cantiléver por mayor densidad electrónica en el enlace.

químicos de los manuales académicos (Figura 1b). Más allá de la imagen de alta resolución, en un refinamiento posterior de la técnica, es posible discriminar entre distintos órdenes de enlace: los enlaces con mayor densidad electrónica, como los dobles o triples enlaces, generan una mayor repulsión de Pauli, lo que provoca mayores cambios en la frecuencia de oscilación del cantiléver, perceptibles como un mayor brillo al representar los mapas de cambio de frecuencia (Figura 1c).

Observando reacciones químicas

Conceptos generales de síntesis en superficie

Los microscopios de sonda de barrido (STM y nc-AFM), aunque incomparables en resolución, presentan la peculiaridad de requerir condiciones de UHV para su funcionamiento. Estas condiciones, propias del área de la ciencia de superficies, permiten algo que es únicamente posible en dicho entorno: un control estricto sobre los distintos parámetros de crecimiento de los materiales evitando cualquier tipo de contaminación.

En este contexto, el desarrollo de la ciencia molecular mediante estos microscopios ha seguido históricamente un curso progresivo, basado en aumentar la complejidad de la química involucrada. Inicialmente, se depositaron y observaron moléculas individuales o autoensambladas.^[17-19] A continuación, se abordó un estudio exhaustivo de las interacciones metal-orgánicas.^[20-25] Para finalizar, se ha culminado con el nacimiento de una nueva rama de la química orgánica: la síntesis en superficies, que es el objeto del presente trabajo.^[10-13,26]

La síntesis en superficie, ilustrada en la Figura 2, es un nuevo campo interdisciplinar emergente que integra elementos de la química orgánica, la física de superficies y la ciencia de materiales. Su objetivo es dirigir reacciones químicas para fabricar nuevas nanoestructuras covalentes directamente sobre sustratos sólidos con precisión atómica.^[10-13] Se diferencia de la química tradicional en disolución en que las reacciones ocurren típicamente en condiciones de UHV sobre superficies limpias, aprovechando el confinamiento bidimensional que reduce los grados de libertad y modifica los mecanismos de reacción, todo ello en ausencia de disolventes. Esto permite obtener materiales únicos con propiedades electrónicas, ópticas y/o magnéticas ajustables, que abarcan desde nanografenos y porfirinoides, hasta polímeros unidimensionales y redes bidimensionales, explotando mecanismos de reacción frecuentemente no accesibles en fase líquida.

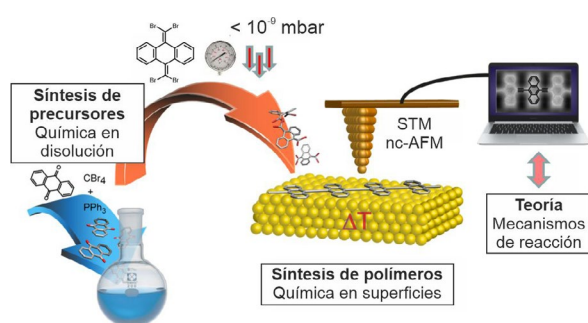


Figura 2. Ilustración esquemática de la síntesis en superficies.

Se muestra el diseño y la síntesis de los precursores moleculares iniciales mediante química en disolución, que son depositados en UHV sobre una superficie limpia y, mediante calentamiento, se sintetiza el polímero deseado según la estrategia de química covalente en superficies. En paralelo y de forma sinérgica, los cálculos teóricos ratifican la estructura y las propiedades electrónicas de los productos obtenidos, e introducen los nuevos mecanismos de reacción.

El diseño y la síntesis en disolución de los precursores moleculares iniciales es un aspecto clave, particularmente la localización de los grupos funcionales que van a ser responsables de las reacciones químicas posteriores, así como la elección de la superficie donde se depositarán, ya que la movilidad de las moléculas dependerá de las interacciones precursor-sustrato. Tras depositarse las moléculas en UHV, las superficies actúan como catalizadores heterogéneos, estabilizando intermedios altamente reactivos. Los sustratos más comúnmente usados son el Au(111), la Ag(111) y el Cu(111), aunque también existen diversos trabajos donde se utilizan capas aislantes, como el cloruro de sodio, NaCl, que permite el desacoplamiento electrónico de las moléculas con el metal y, por lo tanto, el estudio de sus propiedades fisicoquímicas intrínsecas, disminuyendo la interacción molécula-sustrato.

Los precursores moleculares se depositan generalmente por sublimación térmica desde un crucible, aunque, en ocasiones, si resultan demasiado lábiles térmicamente o de gran tamaño, se recurre a técnicas modernas de electrospray.

Una vez que los precursores son depositados y adsorbidos en la superficie, es necesario un estímulo que active la reacción covalente subsiguiente. Dicho estímulo puede ser simplemente la propia temperatura del sustrato, requiriéndose frecuentemente calentar la muestra; o pulsos eléctricos aplicados con la punta del microscopio; o el uso de irradiación con luz visible o ultravioleta cercano (fotoquímica).

El desarrollo de la síntesis en superficie ha permitido obtener compuestos moleculares y nanomateriales con nuevas propiedades, así como caracterizarlos a nivel atómico.^[26,27] Se trata del inicio de una nueva disciplina llamada a revolucionar los fundamentos tanto de la física de la materia condensada como de la propia química, al permitir no solo diseñar materiales “a la carta” con control atómico, sino también inspeccionar sus propiedades con una resolución espacial, energética y, en un futuro próximo, temporal, sin precedentes.

Mecanismos de reacción

La química orgánica, en su esencia, es el arte de diseñar y construir moléculas. Durante más de un siglo, el laboratorio químico tradicional, con sus matraces, disolventes y reactivos, ha sido el escenario indiscutible de esta obra. Esta disciplina constituye un universo de una riqueza y diversidad abrumadoras. El número de reacciones covalentes conocidas y documentadas es enorme. Desde las sustituciones nucleófilas y las eliminaciones, hasta las complejas reacciones de acoplamiento cruzado catalizadas por metales de transición (Suzuki, Heck, Negishi, Sonogashira, entre otras), pasando por las reacciones de condensación, adición, pericíclicas, y muchas más, el arsenal a disposición del químico sintético es colosal.^[28]

Frente a este enorme potencial sintético, surge la química en superficies como una nueva disciplina,^[10-12,29-31] cuyo objetivo principal es entender la reactividad química en su versión más minimalista: una superficie, unos reactivos y un estímulo, por medio del empleo de técnicas físicas muy sofisticadas de visualización, caracterización y simulación, donde el matraz se sustituye por una complejísima instrumentación de física de superficies. Si la química orgánica en disolución puede considerarse una disciplina poderosa y consolidada, la química en superficies está en su más tierna infancia. Por ello, el número de reacciones químicas descritas en superficies se cuenta solamente por decenas y, las más utilizadas, incluso en unidades.

En la Figura 3 se muestran las reacciones químicas en superficies más consolidadas: desde los acoplamientos deshalogenantes,^[30,32-39] los basados en alquinos,^[40] las reacciones de con-

densación,^[41,42] las activaciones directas de enlaces C-H,^[43-47] y las deshidrogenaciones intramoleculares.^[30,48-50] No obstante, el campo avanza rápidamente y, prueba de ello, son los acoplamientos recientemente descubiertos basados en grupos terminales de isopropilo, así como las reacciones de indenilo. A continuación, se presentan algunos de los ejemplos más relevantes.

Entre todas las reacciones químicas, el acoplamiento de tipo Ullmann (acoplamiento deshalogenante de reactivos),^[33] es, sin duda, la reacción estrella en la química de superficies, y ha sido la base de muchos de los avances más destacados del área. En superficies, se conoce con este nombre a la activación de halógenos en especies orgánicas depositadas, que culmina en la formación de nuevos enlaces C-C (Figura 4). La reacción de Ullmann en superficies destaca por su robustez y eficiencia, habiéndose demostrado con éxito no solo para haluros de arilo sino, también, para haluros de alquilo, alquenilo o alquinilo. En este proceso, la ruptura superficial de enlaces C-X (X = I, Br, Cl) genera centros radicalarios que se homocoplan formando nuevos enlaces C-C, en ocasiones a través de intermedios organometálicos M-C (M = metal).

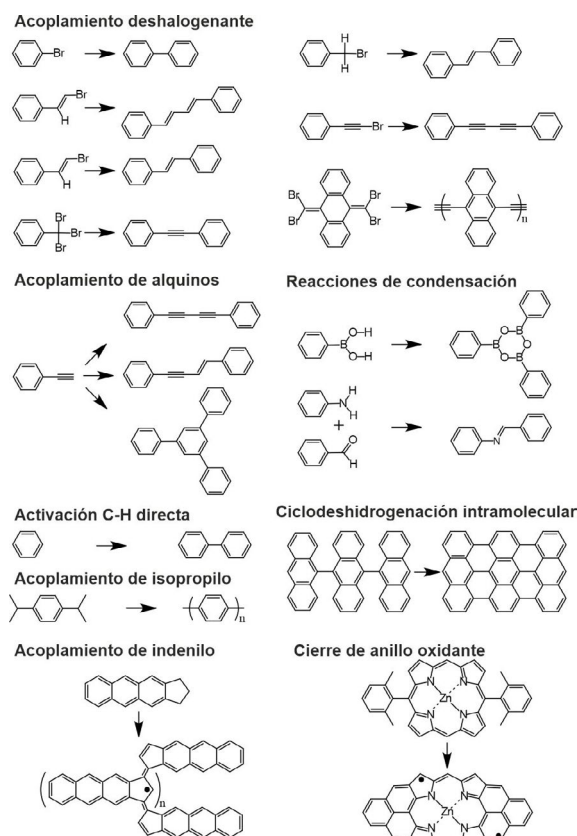


Figura 3. Reacciones químicas más habituales en el área de la química de superficies, mostrando precursores iniciales y productos finales: acoplamiento deshalogenante, acoplamiento de alquinos, reacciones de condensación, activación C-H directa, ciclodeshidrogenación intramolecular, acoplamiento de isopropilo, acoplamiento de indenilo y cierre de anillo oxidante.

Controlando la simetría y funcionalización de los precursores iniciales, se obtienen productos de reacción de distinta dimensionalidad, entre ellos, dímeros, polímeros unidimensionales (1D) o redes bidimensionales (2D) porosas, como se ilustra en una la Figura 4a, cuyas imágenes STM muestran el acoplamiento de porfirinas en uno de los artículos fundacionales del área de la química de superficies.^[32] La fortaleza térmica de los enlaces C-I < C-Br < C-Cl permite diseños jerárquicos con

activación secuencial, fenómeno que se ilustra en la Figura 4b, donde inicialmente se deshalogenan los enlaces C-I formando cadenas unidimensionales y, en una segunda etapa, a mayor temperatura del sustrato, los enlaces C-Br, que dan lugar a redes extendidas.^[51]

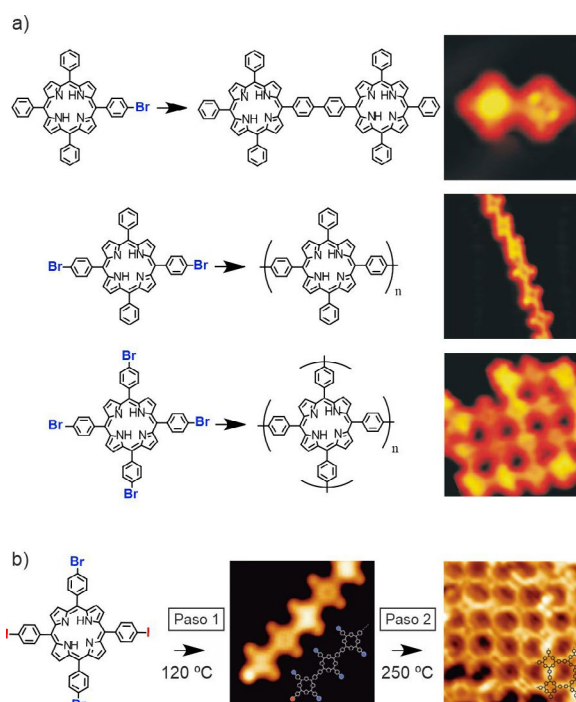


Figura 4. La reacción más exitosa de la química de superficies: el acoplamiento Ullmann. a) Imágenes STM (paneles a la derecha) que muestran la síntesis en superficie de dímeros, polímeros unidimensionales, y redes porosas bidimensionales mediante el control de la simetría y la funcionalización de los precursores iniciales (paneles a la izquierda). Ref [32]. b) Activación secuencial de diferentes funcionalizaciones dando lugar, tras calentar a una temperatura inicial, a polímeros unidimensionales y, a continuación, tras calentar a mayor temperatura, a redes bidimensionales. Ref [51].

Inspirados en la reacción de Ullmann, nuestro grupo, entre otros, ha demostrado que el empleo de carbonos dihalogenados o trihalogenados permite reacciones de homocoplamiento con formación de dobles o triples enlaces, respectivamente.^[37-39,52-55] En los productos de reacción se ilustra todo el potencial de la ciencia de superficies en cuanto a caracterización, ya que se puede llegar incluso a caracterizar fases cuánticas del nuevo material creado. En la figura 5a y 5b se muestran dos ejemplos con precursores de antraceno y de pentaceno, respectivamente, funcionalizados en posiciones centrales por dos grupos $=CBr_2$.^[56] Tras depositar estos precursores sobre la superficie de Au(111), y calentar la muestra, se rompen los enlaces C-Br por estímulo térmico, y las especies difunden como carbenos, formando cables perfectamente definidos.

Gracias a la técnica de nc-AFM, el esqueleto del polímero (antraceno o pentaceno) puede ser resuelto, así como los propios enlaces entre monómeros, siendo posible caracterizar el orden de enlace y, por tanto, asignar una forma resonante aromática-etilénica al cable de antraceno, frente a la manifestación quinoide-cumulénica del polímero de pentaceno. El análisis simultáneo con STM permite explorar las propiedades electrónicas de los polímeros obtenidos, revelando que el cable de antraceno se comporta simplemente como un semiconductor

tradicional, mientras que el polímero unidimensional de pentaceno presenta estados en los bordes, que son la marca distintiva de la fase topológica no trivial.^[57] De este modo, este trabajo, junto a otros seminales, ilustra que con la química de superficies se pueden crear no solo materiales semiconductores, sino diseñar y caracterizar a la escala atómica fases cuánticas exóticas de la materia orgánica, un área virgen a explorar y llamada a revolucionar la optoelectrónica, el magnetismo y la información cuántica, empleando materiales orgánicos.

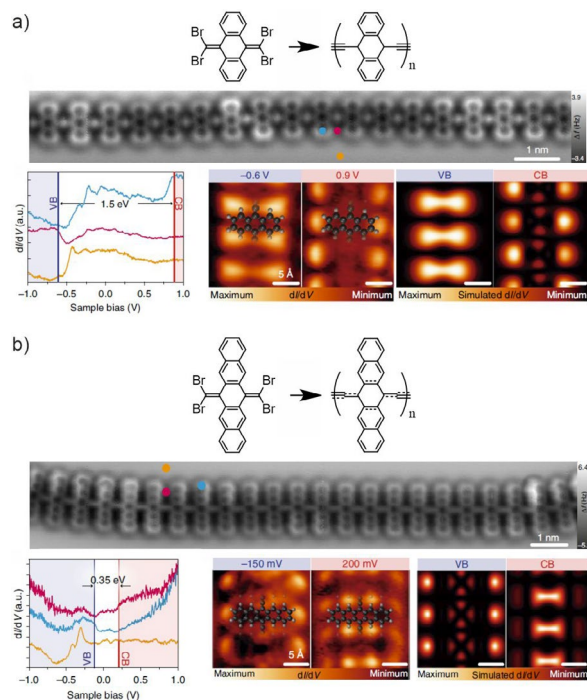


Figura 5. Formación de cables de antraceno y de pentaceno, de distinta fase cuántica, mediante la reactividad del grupo =CBr_2 . a) y b) Esquema simple de reacción (panel superior) e imágenes nc-AFM (panel intermedio) que muestran la síntesis en superficie de polímeros de antraceno y pentaceno, respectivamente, junto con la espectroscopia local STS en diferentes puntos y los mapas dI/dV experimentales (paneles inferiores). Ref [56].

Otra de las reacciones en superficie más estudiada es el **acoplamiento de alquinos** (comúnmente agrupadas bajo la denominación de reacciones tipo Glaser).^[40] En estas reacciones, dos grupos terminales $\text{-C}\equiv\text{C-H}$ pueden perder átomos de H y formar nuevos enlaces $\text{C}\equiv\text{C}$, dando lugar a estructuras lineales o redes extendidas (Figura 6a). Además del homocoplamiento, los alquinos pueden experimentar ciclotrimerización (Figura 6b), un proceso en el que tres unidades alquínicas se combinan para dar lugar a anillos aromáticos de seis miembros. Hoy en día, es una de las reacciones más importantes en química covalente en superficies, ya que permite diseñar materiales π -conjugados con aplicaciones en nanoelectrónica, optoelectrónica molecular, y materiales fotónicos y cuánticos.

Las reacciones de auto-condensación de ácidos borónicos para formar anillos hexagonales de boroxina fuertemente enlazados han sido también muy utilizadas recientemente. Estas reacciones conducen a la formación de enlaces B-O estables y han sido utilizadas en la construcción de redes 2D (Figura 7a).^[41] Por otro lado, la reacción de condensación de Schiff,^[42] que consiste en la formación de iminas a partir de la condensación de aldehídos con aminas (Figura 7b), también ha sido recientemente estudiada en superficies.

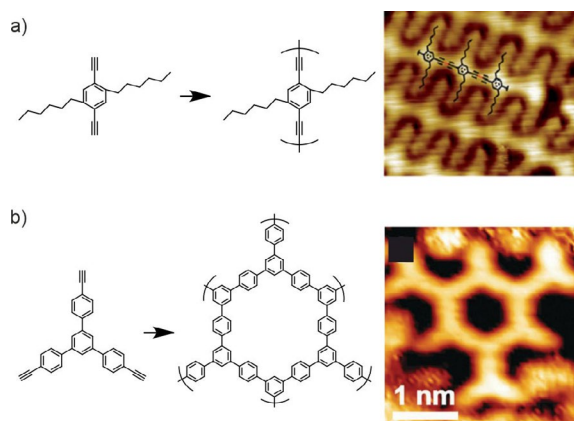


Figura 6. Acoplamiento de alquinos en superficies. Esquema (izquierda) e imágenes STM de: a) Acoplamiento Glaser en superficies. Ref [58]. b) Ciclotrimerización. Ref [59].

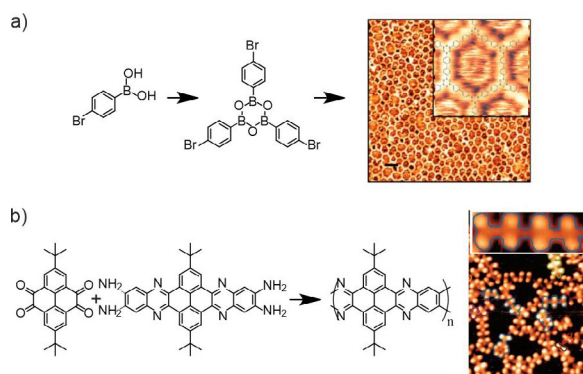


Figura 7. Reacciones de condensación en superficies. Esquema (izquierda) e imágenes STM (derecha) de: a) Condensación de ácidos borónicos. Ref [41] b). Reacción de Schiff. Ref [62].

Por último, dentro de las reacciones de acoplamiento cabe destacar la **activación directa de enlaces C-H** que permite crear polímeros lineales,^[43,44] como se ilustra en la Figura 8a,^[43] así como fusionar, entre otros, porfirinoides.^[45-47] De manera relevante, también se han estudiado dos reacciones intramoleculares que involucran la activación de enlaces C-H: la deshidrogenación intramolecular y el acoplamiento oxidante,^[29] que permiten ciclar precursores hacia arquitecturas aromáticas más planas, como nanografenos y nanocintas de carbono.^[29,30,60,61] En la Figura 8b se ilustra el crecimiento seminal de nanocintas de grafeno a partir de una reacción de Ullmann a 200 °C, que da lugar a la formación de cables unidimensionales, seguida de una deshidrogenación entre monómeros de antraceno a mayor temperatura, que permite la ciclación interna y la formación del producto deseado.^[30,60] Por otra parte, como se muestra en la Figura 8c, un precursor equipado con cuatro grupos metilo es capaz de reaccionar a 300 °C sobre el Au(111) generando cuatro acoplamientos oxidantes para conducir a la simétrica y elegante molécula denominada "cáliz" o copa de Clar,^[63] un sistema que presenta dos radicales que, sorprendentemente, sobreviven en el sustrato de oro sin ser pasivados y que interactúan magnéticamente entre ellos. De hecho, la química de superficies, y en especial las reacciones intramoleculares, han permitido desarrollar y estudiar a escala atómica el fascinante mundo del magnetismo π en compuestos de carbono,^[64] siendo una de las áreas más prometedoras tanto del campo, como de la física de la materia condensada.

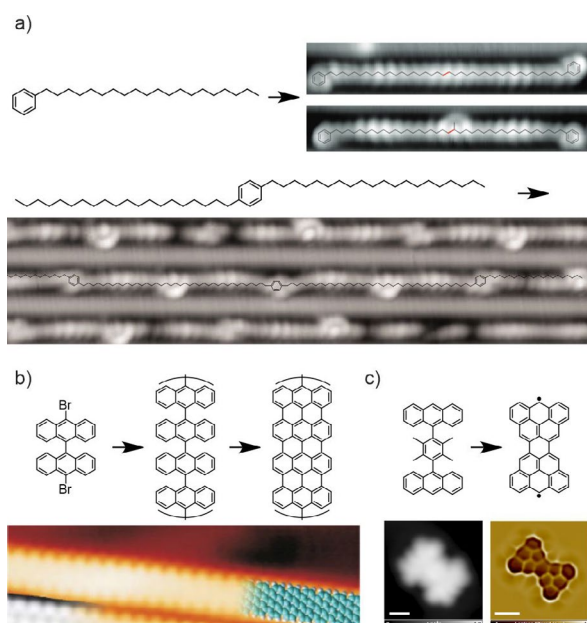


Figura 8. Activaciones de grupos C-H en superficies. a) Esquema de los precursores e imágenes STM de los productos tras activación directa de C-H que da lugar a la formación de dímeros (paneles superiores) y polímeros (paneles inferiores). Ref [43]. b) Ciclodeshidrogenación tras un acoplamiento Ullmann, permitiendo la formación de nanocintas de carbono Ref [60]. c) Cierre oxidante de anillo a partir de metilos, originando el esquivo "cáliz" de Clar. Ref [63]. Se muestran en los paneles inferiores imágenes STM en modo corriente y altura constante.

Enlazando directamente con la activación de entidades -CH, nos gustaría hacer especial mención a dos reacciones descubiertas recientemente, donde nuestro grupo está contribuyendo activamente: **el acoplamiento de isopropilos y de indenilos.**^[65-66] La idea de fondo es crear estructuras moleculares altamente selectivas y donde no haya productos indeseados de reacción, como ocurre a veces en las reacciones de deshalogenación de tipo Ullmann con la presencia inevitable de halógenos en la superficie.

En el caso de los isopropilos, recientemente se ha llevado a cabo la síntesis de poliarilenos mediante la oxidación intermolecular de los sustituyentes de isopropilo en arenos, observándose la formación de un nuevo anillo de fenileno entre los arenos mediante la reacción de dimerización [3+3],^[67] que formalmente se puede considerar una cicloaromatización (Figure 9a). Una extensión de tal reacción química permite acoplar porfirinoides linealmente, como se ilustra en las Figuras 9b y 9c para porfirinas y hemiporfirinas, respectivamente, adecuadamente sustituidas con grupos isopropilo.^[65,68]

En relación al acoplamiento de indenilos,^[66] en nuestro grupo hemos explorado recientemente el efecto que tienen las dobles hidrogenaciones de átomos de carbono en precursores moleculares al ser depositados en superficies y calentados. Con tal fin, se han investigado derivados de indaceno, donde las posiciones terminales de los anillos de cinco unidades están doblemente hidrogenadas. Al calentar, se observa una séxtuple deshidrogenación, es decir, todos los átomos de hidrógeno extra son eliminados, y una regioselectividad que permite formar polímeros en escalera como se ilustra en la Figura 9d. Estos polímeros presentan una estructura electrónica que depende de la paridad del esqueleto central de poliácetileno, exhibiendo cuasipartículas topológicas, los solitones, para esqueletos impa-

res y, por tanto, ilustrando experimentalmente a escala atómica que la paridad de un polímero influye en sus propiedades electrónicas, confirmando las teorías de los descubridores de los polímeros conductores.

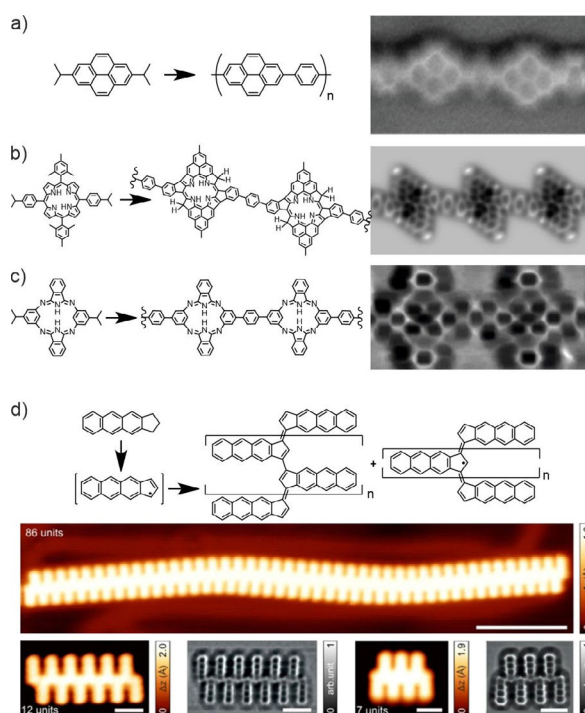


Figura 9. Reacciones emergentes en superficies: acoplamientos de indenilos y de isopropilos. a) Esquema (izquierda) e imagen nc-AFM (derecha) de la formación de poliarileno mediante cicloaromatización de isopropilos. Ref [67]. b) Esquema (izquierda) e imagen nc-AFM (derecha) de la conexión de porfirinas. Ref [65]. c) Esquema (izquierda) e imagen nc-AFM (derecha) del acoplamiento de hemiporfirinas. Ref [68]. d) Esquema (panel superior) e imágenes STM y nc-AFM del acoplamiento de indenilo de polímeros de diferente longitud. Ref [66].

Por último, las reorganizaciones intramoleculares tienen un gran impacto tanto en sistemas cero-dimensionales como, en menor medida, en cables moleculares induciendo una geometría de escalera. Estas reorganizaciones se pueden inducir por dos procedimientos dispares que ilustran todo el potencial de la física de la materia condensada. Por un lado, mediante inyección de electrones con la punta del STM, se pueden transformar precursores funcionalizados, por ejemplo, con halógenos o grupos cetona, tal y como se ilustra en la Figura 10a.^[69] La estabilización del precursor en una superficie de NaCl permite no sólo ser cirujanos a nivel atómico, eliminando los halógenos uno por uno,^[69] o los átomos de oxígeno en el caso del grupo cetona,^[70] sino incluso transformar el propio precursor, dando lugar a fascinantes alótropos de carbono,^[69-72] e ilustrando el potencial de la química redox a escala atómica.^[73] Por otro lado, extendiendo tal filosofía a sistemas equipados con grupos =CBr₂ se pueden inducir componentes antiaromáticos en sistemas policíclicos aromáticos, altamente esquivos en la química de disolución, si se depositan los precursores moleculares iniciales sobre la superficie caliente (Figura 10b). Estos resultados ilustran otro potencial de la química de superficies: la fabricación de sistemas y componentes orgánicos antiaromáticos.^[74,75]

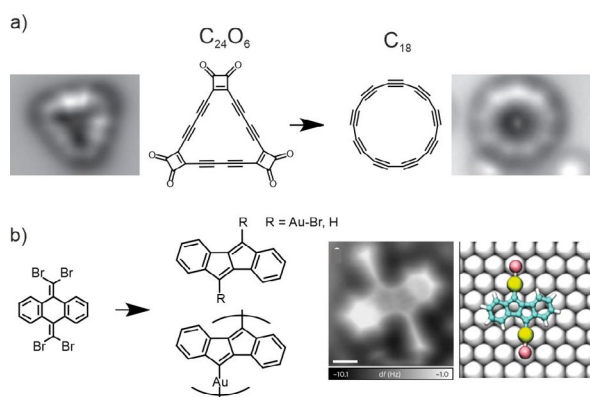


Figura 10. Reorganizaciones moleculares en superficies. a) Sistemas de ciclocarbonos. Ref [70]. Se muestran imágenes nc-AFM y el esquema químico del precursor inicial (izquierda) y del producto final (derecha). b) Inserción de componentes antiaromáticos. Ref [74]. Esquema de reacción, imagen nc-AFM experimental de una especie individual y su estructura calculada.

Conclusiones y desafíos de futuro:

Desde nuevos nanomateriales hasta dispositivos

La síntesis sobre superficies es una rama nueva de la química orgánica, donde moléculas precursoras se depositan sobre un sustrato en condiciones ambientales de UHV y se inducen reacciones químicas para formar enlaces covalentes controlados. De este modo, es posible construir nanoestructuras orgánicas con precisión atómica, que se pueden caracterizar espacialmente con resolución submolecular gracias a los modernos microscopios de sonda de barrido, asistidos por técnicas de espectroscopia y de simulación propias de la física de la materia condensada. Por tanto, se trata de un área multidisciplinar e interdisciplinar emergente que engloba tanto a químicos como físicos, experimentales y teóricos.

Las reacciones químicas de superficie descubiertas hasta la fecha, a menudo sin análogos en la química orgánica en disolución, han permitido explorar compuestos moleculares nuevos, como nanografenos o porfirinoides, así como crear sistemas moleculares π -conjugados extendidos, incluyendo cables moleculares unidimensionales, nanocintas y redes bidimensionales covalentes. Queda pendiente su extensión a la tercera dimensión en el espacio, fuera del plano, ya que hasta ahora los resultados más fascinantes se limitan a sistemas confinados en la superficie. La comunidad de redes covalentes orgánicas (COFs) espera con gran entusiasmo futuros avances en esta dirección.

Un aspecto fundamental son las condiciones de crecimiento y caracterización, basadas en el UHV, lo que hace que un objetivo fundamental en el campo sea explorar el comportamiento de los materiales sintetizados en condiciones prácticas ("brecha de presión"), ya sean atmosféricas o catalíticas/electrocatalíticas, en función de la aplicación que se busque. Alternativamente, sería deseable que ciertos sistemas moleculares pudieran encapsularse con facilidad.

El sustrato de crecimiento juega un papel decisivo, y la mayoría de los éxitos se han limitado a monocristales metálicos, en particular de Au(111). Será necesario ampliar el estudio a otros tipos de sustratos, incluyendo sales, óxidos, o incluso materiales que exhiban fases cuánticas exóticas de la materia, para darle un mayor impacto al área.

En cuanto a la propia química de superficies en sí, es necesario un mayor control de la reactividad y la selectividad. En superficies, muchas reacciones se activan a temperaturas similares y, a diferencia de la química en disolución, la ausencia de

disolvente dificulta la regulación de la cinética, lo que complica la realización de reacciones secuenciales controladas. Esta limitación obliga a desarrollar diseños moleculares ingeniosos, generalmente involucrando distintos grupos funcionales o estímulos de reacción.

Otra característica distintiva de la química de superficie es la irreversibilidad de los enlaces covalentes, que impide una reorganización que fomente el orden. En este sentido, se han conseguido grandes avances en sistemas unidimensionales y cuasi-unidimensionales con longitudes de centenares de nanómetros, pero el gran desafío persiste en las arquitecturas bidimensionales, donde las estructuras bien ordenadas y sin defectos rara vez superan unas centenas de nanómetros.

La escalabilidad y reproducibilidad constituyen otro reto, dado que la síntesis de superficies produce cantidades de material muy limitadas, en áreas de apenas unos pocos nanómetros cuadrados. Unido a la necesidad de UHV, esto dificulta su integración en procesos industriales. Será necesario reproducir los crecimientos de materiales moleculares a mayor escala, recubriendo superficies extensas o transfiriendo los materiales sintetizados. Este objetivo contará con la asistencia de la inteligencia artificial y de laboratorios automatizados, que desempeñarán un papel decisivo.

A partir de los materiales moleculares sintetizados mediante la química de superficies se abren grandes oportunidades en la electrónica molecular, donde se espera que los cables y las redes moleculares puedan servir como componentes básicos de circuitos, llegando al límite de transistores de una sola molécula o cable. Asimismo, se prevé explotar materiales que presenten radicales libres y magnetismo de electrones π para el desarrollo de componentes para espintrónica, como memorias magnéticas de alta densidad, o en tecnologías de información cuántica, mediante dispositivos basados en resonancias de espín, donde el control de la coherencia de espín y la interacción de qubits dentro del material molecular serán decisivos.

Mediante la integración de metales en las estructuras covalentes se espera acceder al mundo de sensores ultrasensibles y ultraselectivos, así como diseñar toda una nueva generación de catalizadores heterogéneos. También se espera usar estos materiales para mejorar numerosos procesos electroquímicos, entre ellos las pilas de combustible.

Finalmente, se vislumbra la posibilidad de explorar materiales moleculares que exhiban fases cuánticas de la materia peculiares, como aislantes topológicos o superconductores, y de construir estructuras híbridas combinando capas de materiales orgánicos e inorgánicos, explotando las sinergias entre las propiedades de cada capa.

En definitiva, la química de superficies no solo nos permite ver los anillos de benceno y su formación mediante diferentes aproximaciones sintéticas, sino que es una disciplina emergente en sus etapas primigenias, llamada a desempeñar un papel clave en la síntesis de materiales "a la carta" con precisión atómica.

Agradecimientos

A.B. y D.E. agradecen la financiación recibida del MICINN de España y de la Agencia Estatal de Investigación MICIN/AEI (PID2022-136961NB-I00) y de la Comunidad Autónoma de Madrid a través del "Programa de Investigación Tecnologías" 2024 (SYNMOLMAT-CM TEC-2024/TEC-459), cofinanciado por los Fondos Estructurales Europeos. N.M. agradece la financiación del Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades (MICIU) (Ref.: PID2023-146373OB-I00).

Bibliografía

- [1] J. Warren en *The Atomists: Leucippus and Democritus. Fragments*, University of Toronto Press, Toronto, **1999**, pp. 175.
- [2] J. Dalton, *A new system of chemical philosophy*, Manchester, **1808**.
- [3] A. Avogadro, *Journal de Physique, de Chimie et d'Histoire Naturelle* **1811**, 73, 58-76.
- [4] R. Brown, *The Philosophical Magazine and Annals of Philosophy* **1828**, 4, 161-173, <https://doi.org/10.1080/14786442808674769>.
- [5] A. Einstein, *Ann. Phys. (Berlin, Ger.)* **1905**, 17, 549-560.
- [6] J. Perrin, *Ann. Chim. Phys.* **1909**, 18, 5-114.
- [7] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.* **1983**, 50, 120-123, <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.50.120>.
- [8] H. Ohtani, R.J. Wilson, S. Chiang, & C.M. Mate, *Phys. Rev. Lett.* **1988**, 60, 2398, <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.60.2398>.
- [9] L. Gross, F. Mohn, N. Moll, P. Liljeroth, G. Meyer, *Science* **2009**, 325, 1110-1114, <https://doi.org/10.1126/science.1176210>.
- [10] Q. Shen, H.-Y. Gao, H. Fuchs, *Nano Today* **2017**, 13, 77-96, <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2017.02.007>.
- [11] S. Clair, D.G. de Oteyza, *Chem. Rev.* **2019**, 119, 4717-4776, <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00601>.
- [12] Q. Sun, R. Zhang, J. Qiu, R. Liu, W. Xu, *Adv. Mat.* **2018**, 30, 1705630, <https://doi.org/10.1002/adma.201705630>.
- [13] L. Gross, B. Schuler, N. Pavliček, S. Fatayer, Z. Majzik, N. Moll, D. Peña, G. Meyer, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, 57, 3888-3908, <https://doi.org/10.1002/anie.201703509>.
- [14] E. Meyer, H.J. Hug, R. Bennewitz, *Scanning probe microscopy: The lab on a tip*, Springer, **2004**.
- [15] O. Krejčí, P. Hapala, M. Ondráček, P. Jelínek, *Phys. Rev. B* **2017**, 95, 045407, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.95.045407>.
- [16] P. Jelínek, *J. Phys. Condens. Matter* **2017**, 29, 343002, <https://doi.org/10.1088/1361-648X/aa76c7>.
- [17] J.V. Barth, G. Costantini, K. Kern, *Nature* **2005**, 437, 671-679, <https://doi.org/10.1038/nature04166>.
- [18] R., Otero, F. Rosei, F. Besenbacher, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2006**, 57, 497-525, <https://doi.org/10.1146/annurev.physchem.57.032905.104634>.
- [19] J.M. Gottfried, *Surf. Sci. Rep.* **2015**, 70, 259-379, <https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2015.04.001>.
- [20] J.V. Barth, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2007**, 58, 375-407, <https://doi.org/10.1146/annurev.physchem.56.092503.141259>.
- [21] D. Écija, J.I. Urgel, A.P. Seitsonen, W. Auwärter, J.V. Barth, *Acc. Chem. Res.* **2018**, 51, 365-375, <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.7b00379>.
- [22] N. Lin, S. Stepanow, M. Ruben, J.V. Barth, en *Templates in Chemistry III* (Eds.: P. Broekmann, K.-H. Dötz, C.A. Schalley), Springer, Berlin, **2009**, pp. 1-44.
- [23] J.V. Barth, *Surf. Sci.* **2009**, 603, 1533-1541, <https://doi.org/10.1016/j.susc.2008.09.049>.
- [24] S.O. Parreiras, J.M. Gallego, D. Écija, *Chem. Comm.* **2023**, 59, 8878-8893, <https://doi.org/10.1039/D3CC01496G>.
- [25] L. Dong, Z.A. Gao, & N. Lin, *Prog. Surf. Sci.* **2016**, 91, 101-135, <https://doi.org/10.1016/j.progsurf.2016.08.001>.
- [26] A. Sweetman, N.R. Champness, A. Saywell, *Chem. Soc. Rev.* **2020**, 49, 4189-4202, <https://doi.org/10.1039/DOCS00166J>.
- [27] D. Wang, T. Hapogan, J. Fan, Arramel, A.T.S. Wee, *ACS Nano* **2024**, 18, 30919-30942, <https://doi.org/10.1021/acsnano.4c10522>.
- [28] J.M. McIntosh, *Organic Chemistry*, De Gruyter, **2022**.
- [29] B. Yang, B. Dong, L. Chi, *ACS Nano* **2020**, 14, 6376-6382, <https://doi.org/10.1021/acsnano.0c03766>.
- [30] L. Talirz, P. Ruffieux, R. Fasel, *Adv. Mat.* **2016**, 28, 6222-6231, <https://doi.org/10.1002/adma.201505738>.
- [31] J.I. Urgel, A. Sánchez-Grande, D.J. Vicent, P. Jelínek, N. Martín, D. Écija, *Adv. Mat.* **2024**, 36, 2402467, <https://doi.org/10.1002/adma.202402467>.
- [32] L. Grill, M. Dyer, L. Laffrentz, M. Persson, M.V. Peters, S. Hecht *Nat. Nanotechnol.* **2007**, 2, 687-691, <https://doi.org/10.1038/nnano.2007.346>.
- [33] L. Dong, P.N. Liu, N. Lin, *Acc. Chem. Res.* **2015**, 48, 2765-2774, <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.5b00160>.
- [34] Q. Sun, L. Cai, Y. Ding, H. Ma, C. Yuan, W. Xu, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, 18, 2730-2735, <https://doi.org/10.1039/C5CP06459G>.
- [35] Q. Sun, L. Cai, H. Ma, C. Yuan, W. Xu, *Chem. Commun.* **2016**, 52, 6009-6012, <https://doi.org/10.1039/C6CC01059H>.
- [36] Q. Sun, L. Cai, H. Ma, C. Yuan, W. Xu, *ACS Nano* **2016**, 10, 7023-7030, <https://doi.org/10.1021/acsnano.6b03048>.
- [37] Q. Sun, B.V. Tran, L. Cai, H. Ma, X. Yu, C. Yuan, M. Stöhr, W. Xu, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, 56, 12165-12169, <https://doi.org/10.1002/anie.201706104>.
- [38] Q. Sun, X. Yu, M. Bao, M. Liu, J. Pan, Z. Zha, L. Cai, H. Ma, C. Yuan, X. Qiu, W. Xu, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, 57, 4035-4038, <https://doi.org/10.1002/anie.201801056>.
- [39] A. Sánchez-Grande, B. de la Torre, J. Santos, B. Cirera, K. Lauwaet, T. Chutora, S. Edalatmanesh, P. Mutombo, J. Rosen, R. Zbořil, R. Miranda, J. Björk, P. Jelínek, N. Martín, D. Écija, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, 58, 6559-6563, <https://doi.org/10.1002/anie.201814154>.
- [40] F. Klappenberger, Y.-Q. Zhang, J. Björk, S. Klyatskaya, M. Ruben, J.V. Barth, *Acc. Chem. Res.* **2015**, 48, 2140-2150, <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.5b00174>.
- [41] S. Clair, M. Abel, L. Porte, *Chem. Commun.* **2014**, 50, 9627-9635, <https://doi.org/10.1039/C4CC02678K>.
- [42] N.A.A. Zwaneveld, R. Pawlak, M. Abel, D. Catalin, D. Giggles, D. Bertin, L. J. Am. Chem. Soc. **2008**, 130, 6678-6679, <https://doi.org/10.1021/ja800906f>.
- [43] D. Zhong, J.-H. Franke, S.K. Podiyanchari, T. Blömker, H. Zhang, G. Kehr, G. Erker, H. Fuchs, L. Chi, *Science* **2011**, 334, 213-216, <https://doi.org/10.1126/science.1211836>.
- [44] Q. Sun, C. Zhang, H. Kong, Q. Tan, W. Xu, *Chem. Commun.* **2014**, 50, 11825-11828, <https://doi.org/10.1039/C4CC05482B>.
- [45] A. Wiengarten, K. Seufert, W. Auwärter, D. Eciija, K. Diller, F. Al-legretti, F. Bischoff, S. Fischer, D.A. Duncan, A.C. Papageorgiou, F. Klappenberger, R.G. Acres, T.H. Ngo, J.V. Barth, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 9346-9354, <https://doi.org/10.1021/ja501680n>.
- [46] Y. He, M. Garnica, F. Bischoff, J. Ducke, M.-L. Bocquet, M. Batzill, W. Auwärter, J.V. Barth, *Nat. Chem.* **2017**, 9, 33-38, <https://doi.org/10.1038/nchem.2600>.
- [47] Q. Sun, L.M. Mateo, R. Robles, N. Lorente, P. Ruffieux, G. Bottari, T. Torres, R. Fasel, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2021**, 60, 16208-16214, <https://doi.org/10.1002/anie.202105350>.
- [48] N. Pavliček, A. Mistry, Z. Majzik, N. Moll, G. Meyer, D.J. Fox, L. Gross, *Nature Nanotechnol.* **2017**, 12, 308-311, <https://doi.org/10.1038/nnano.2016.305>.
- [49] R. Zuzak, R. Dorel, M. Krawiec, B. Such, M. Kolmer, M. Szymon-ski, A.M. Echavarren, S. Godlewski, *ACS Nano* **2017**, 11, 9321-9329, <https://doi.org/10.1021/acsnano.7b04728>.
- [50] K. Biswas, J.I. Urgel, M.R. Ajayakumar, J. Ma, A. Sánchez-Grande, S. Edalatmanesh, K. Lauwaet, P. Mutombo, J.M. Gallego, R. Miranda, P. Jelínek, X. Feng, D. Écija, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2022**, 61, e202114983, <https://doi.org/10.1002/anie.202114983>.

- [51] L. Lafferentz, V. Eberhardt, C. Dri, C. Africh, G. Comelli, F. Esch, S. Hecht, L. Grill, *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 215-220, <https://doi.org/10.1038/nchem.1242>.
- [52] L. Cai, X. Yu, M. Liu, Q. Sun, M. Bao, Z. Zha, J. Pan, H. Ma, H. Ju, S. Hu, L. Xu, J. Zou, C. Yuan, T. Jacob, J. Björk, J. Zhu, X. Qiu, W. Xu, *ACS Nano* **2018**, *12*, 7959-7966, <https://doi.org/10.1021/acsnano.8b02459>.
- [53] F. Kang, W. Gao, L. Cai, C. Li, C. Yuan, W. Xu, *J. Phys. Chem. C* **2021**, *125*, 23840-23847, <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c08003>.
- [54] C.-H. Shu, M.-X. Liu, Z.-Q. Zha, J.-L. Pan, S.-Z. Zhang, Y.-L. Xie, J.-L. Chen, D.-W. Yuan, X.-H. Qiu, P.-N. Liu, *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 2322, <https://doi.org/10.1038/s41467-018-04681-z>.
- [55] S. Kawai, A. Ishikawa, S.-I. Ishida, T. Yamakado, Y. Ma, K. Sun, Y. Tateyama, R. Pawlak, E. Meyer, S. Saito, A. Osuka, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2022**, *61*, e202114697, <https://doi.org/10.1002/anie.202114697>.
- [56] B. Cirera, A. Sánchez-Grande, B. de la Torre, J. Santos, S. Edalatmanesh, E. Rodríguez-Sánchez, K. Lauwaet, B. Mallada, R. Zbořil, R. Miranda, O. Gröning, P. Jelinek, N. Martín, D. Eciija, *Nat. Nanotechnol.* **2020**, *15*, 437-443, <https://doi.org/10.1038/s41565-020-0668-7>.
- [57] D.J. Rizzo, G. Veber, T. Cao, C. Bronner, T. Chen, F. Zhao, H. Rodriguez, S.G. Louie, M.F. Crommie, F.R. Fischer, *Nature* **2018**, *560*, 204-208, <https://doi.org/10.1038/s41586-018-0376-8>.
- [58] H.-Y. Gao, H. Wagner, D. Zhong, J.-H. Franke, A. Studer, H. Fuchs, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 4024-4028, <https://doi.org/10.1002/anie.201208597>.
- [59] J. Liu, P. Ruffieux, X. Feng, K. Müllen, R. Fasel, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 11200-11203, <https://doi.org/10.1039/C4CC02859G>.
- [60] J. Cai, P. Ruffieux, R. Jaafar, M. Bieri, T. Braun, S. Blankenburg, M. Muoth, A.P. Seitsonen, M. Saleh, X. Feng, K. Müllen, R. Fasel, *Nature* **2010**, *466*, 470-473, <https://doi.org/10.1038/nature09211>.
- [61] Z. Chen, A. Narita, K. Müllen, *Adv. Mat.* **2020**, *32*, 2001893, <https://doi.org/10.1002/adma.202001893>.
- [62] L. Jiang, A.C. Papageorgiou, S.C. Oh, Ö. Sağlam, J. Reichert, D.A. Duncan, Y.-Q. Zhang, F. Klappenberger, Y. Guo, F. Allegretti, S. More, R. Bhosale, A. Mateo-Alonso, J.V. Barth, *ACS Nano* **2016**, *10*, 1033-1041, <https://doi.org/10.1021/acsnano.5b06340>.
- [63] S. Mishra, D. Beyer, K. Eimre, S. Kezilebieke, R. Berger, O. Gröning, C.A. Pignedoli, K. Müllen, P. Liljeroth, P. Ruffieux, X. Feng, R. Fasel, *Nat. Nanotechnol.* **2020**, *15*, 22-28, <https://doi.org/10.1038/s41565-019-0577-9>.
- [64] D.G. de Oteyza, T. Frederiksen, *J. Phys. Cond. Matter* **2022**, *34*, <https://doi.org/10.1088/1361-648X/ac8a7f>.
- [65] K. Biswas, M. Urbani, A. Sánchez-Grande, D. Soler-Polo, K. Lauwaet, A. Matěj, P. Mutombo, L. Veis, J. Brabec, K. Pernal, J.M. Gallego, R. Miranda, D. Eciija, P. Jelinek, T. Torres, J.I. Urgel, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 12725-12731, <https://doi.org/10.1021/jacs.2c02700>.
- [66] K. Biswas, J. Janeiro, A. Gallardo, M. Lozano, A. Barragán, B. Álvarez, D. Soler-Polo, O. Stetsovych, A. Pinar Solé, K. Lauwaet, J.M. Gallego, D. Pérez, R. Miranda, J.I. Urgel, P. Jelinek, D. Peña, D. Eciija, *Nat. Synth.* **2024**, *4*, 233-242, <https://doi.org/10.1038/s44160-024-00665-8>.
- [67] A. Kinikar, M. Di Giovannantonio, J.I. Urgel, K. Eimre, Z. Qiu, Y. Gu, E. Jin, A. Narita, X.-Y. Wang, K. Müllen, P. Ruffieux, C.A. Pignedoli, R. Fasel, *Nat. Synth.* **2022**, *1*, 289-296, <https://doi.org/10.1038/s44160-022-00032-5>.
- [68] A. Barragán, M. Urbani, A. Gallardo, E. Pérez-Elvira, Ó. Jover, K. Lauwaet, J.M. Gallego, R. Miranda, M. Di Giovannantonio, D. Eciija, T. Torres, J.I. Urgel, *Small* **2025**, *21*, 2408085, <https://doi.org/10.1002/sml.202408085>.
- [69] F. Albrecht, I. Rončević, Y. Gao, F. Paschke, A. Baiardi, I. Tavernelli, S. Mishra, H.L. Anderson, L. Gross, *Science* **2024**, *384*, 677-682, <https://doi.org/10.1126/science.adol399>.
- [70] K. Kaiser, L.M. Scriven, F. Schulz, P. Gawel, L. Gross, and H.L. Anderson, *Science* **2019**, *365*, 1299-1301, <https://doi.org/10.1126/science.aay1914>.
- [71] Y. Gao, F. Albrecht, I. Rončević, I. Ettdgui, P. Kumar, L.M. Scriven, K.E. Christensen, S. Mishra, L. Righetti, M. Rossmannek, I. Tavernelli, H.L. Anderson, L. Gross, *Nature* **2023**, *623*, 977-981, <https://doi.org/10.1038/s41586-023-06566-8>.
- [72] L. Sun, W. Zheng, W. Gao, F. Kang, M. Zhao, W. Xu, *Nature* **2023**, *623*, 972-976, <https://doi.org/10.1038/s41586-023-06741-x>.
- [73] F. Albrecht, S. Fatayer, I. Pozo, I. Tavernelli, J. Repp, D. Peña, L. Gross, *Science* **2022**, *377*, 298-301, <https://doi.org/10.1126/science.abo6471>.
- [74] E. Pérez-Elvira, A. Barragán, Q. Chen, D. Soler-Polo, A. Sánchez-Grande, D.J. Vicent, K. Lauwaet, J. Santos, P. Mutombo, J.I. Mendieta-Moreno, B. de la Torre, J.M. Gallego, R. Miranda, N. Martín, P. Jelinek, J.I. Urgel, D. Eciija, *Nat. Synth.* **2023**, *2*, 1159-1170, <https://doi.org/10.1038/s44160-023-00390-8>.
- [75] E. Pérez-Elvira, A. Barragán, A. Gallardo, J. Santos, C. Martín-Fuentes, K. Lauwaet, J.M. Gallego, R. Miranda, H. Sakurai, J.I. Urgel, J. Björk, N. Martín, D. Eciija, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2025**, *64*, e202414583, <https://doi.org/10.1002/anie.202414583>.



Ana Barragán

*Instituto Madrileño de Estudios Avanzados
IMDEA Nanociencia*

C-e: ana.barragan@imdea.org
ORCID: 0000-0003-2570-5018

Doctora en Física de Nanoestructuras y Materiales Avanzados por la Universidad del País Vasco UPV/EHU, su tesis abordó el ensamblaje molecular y las reacciones químicas en superficie de moléculas orgánicas mediante microscopía de efecto túnel a bajas temperaturas. También fue investigadora postdoctoral en el CFM y el DIPC (Donostia-San Sebastián). Actualmente, forma parte del grupo “*Quantum Organic Materials at Interfaces*” en IMDEA como Investigadora permanente, siendo responsable del laboratorio de microscopía nc-AFM/STM. Su línea de investigación se centra en el estudio de la estructura y las propiedades electrónicas de nuevos nanomateriales mediante técnicas de microscopía de sonda local.



Nazario Martín

*Instituto Madrileño de Estudios Avanzados
IMDEA Nanociencia*

*Dto. de Química Orgánica, Facultad de Ciencias
Químicas, Universidad Complutense Madrid*

C-e: nazmar@quim.ucm.es
ORCID: 0000-0002-5355-1477

Catedrático de Química Orgánica en la Universidad Complutense de Madrid y director adjunto de IMDEA-Nanociencia. Su investigación se centra en la química molecular y supramolecular de nanoestructuras de carbono en el ámbito de sus propiedades quirópticas y fotofísicas, así como sus aplicaciones en energía fotovoltaica y biomédicas. Ha disfrutado de un proyecto *Advanced-Grant* (*Chirallcarbon* 2012-2018) y actualmente de un proyecto *Synergy-Grant* (Tomatto 2021-2027), ambos del European Research Council (ERC). Ha sido presidente de la RSEQ y de COSCE y premio nacional de química Enrique Moles 2020. Es académico de número de la Real Academia de Ciencias de España (RAC) y correspondiente de la Real Academia de Doctores de España (RADE). Actualmente se encuentra entre el 2% de los científicos más influyentes del mundo, según el ranking de científicos que ha elaborado la universidad de Stanford.



David Écija

*Instituto Madrileño de Estudios Avanzados IMDEA
Nanociencia*

C-e: david.ecija@imdea.org
ORCID: 0000-0002-8661-8295

El Prof. David Écija es experto en física de la materia condensada, así como en nanociencia molecular y de superficies. Obtuvo el título de doctor en Física por la Universidad Autónoma de Madrid (UAM), con una tesis sobre el autoensamblaje de nanoestructuras en superficies dirigida por los doctores Rodolfo Miranda y José María Gallego. Fue galardonado con una beca *Marie Curie Intra-European Fellowship* y se incorporó al grupo del Prof. Barth en la Universidad Técnica de Múnich, donde investigó nanoarquitecturas moleculares funcionales sobre superficies. En enero de 2014 se unió al Instituto IMDEA Nanociencia como investigador y becario “Ramón y Cajal” para desarrollar nanomateriales sobre superficies, fundando el grupo “*Quantum Organic Materials at Interfaces*”. Tras obtener la *ERC Consolidator Grant* en 2018 fue promocionado a Profesor de Investigación. En 2025 ha recibido la *ERC Synergy Grant* (Magnesis).

