

# Química y Nanociencia Molecular

Eugenio Coronado Miralles

**Resumen:** Los aspectos moleculares de la Nanociencia apenas han sido investigados, quizás debido a que la complejidad estructural y electrónica de las moléculas, dificulta considerablemente su estudio al nivel de la nano-escala con las técnicas instrumentales disponibles, si se comparan con nano-objetos más simples como los formados por átomos. Sin embargo, es en la región molecular donde los químicos, biólogos, físicos e ingenieros moleculares que trabajan en nanociencias pueden encontrar mejores oportunidades de interacción. En particular, áreas como la química supramolecular, la electrónica molecular y el magnetismo molecular se espera que converjan en esta región. En este artículo emplearé nanomateriales bio-magnéticos y materiales magnéticos multifuncionales como ejemplos ilustrativos de las oportunidades que ofrece este área emergente en química, física y ciencia de materiales.

**Palabras clave:** Nanociencia, moléculas funcionales, magnetismo molecular, nanomateriales, química supramolecular.

**Abstract:** In Nanoscience the molecular aspects are still an area of research that has been scarcely explored, maybe because the larger structural and electronic complexity of molecules, compared with that found in simpler atom-based nano-objects, make them more difficult to study at the nanoscale with the available instrumental techniques. Albeit, it is in this molecular region where molecular chemists, biologists, physicists and engineers working in Nanosciences may find the best opportunities to interact. Areas like supramolecular chemistry, molecular electronics and molecular magnetism are expected to converge in this region. Here I will use bio-magnetic nanomaterials and multifunctional magnetic materials as examples to illustrate some opportunities provided by this emergent area in chemistry, physics and materials science.

**Keywords:** Nanoscience, functional molecules, molecular magnetism, nanomaterials, supramolecular chemistry.

## Introducción

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.<sup>1</sup> Esta tendencia hacia la miniaturización se inscribe dentro de lo que se conoce como Nanociencia, un área que dispone de técnicas instrumentales capaces de ver, manipular y medir las propiedades de átomos y moléculas de manera individual.

El aspecto “molecular” de la Nanociencia se encuentra todavía muy poco desarrollado, probablemente porque las moléculas son objetos más complejos que los átomos, lo que

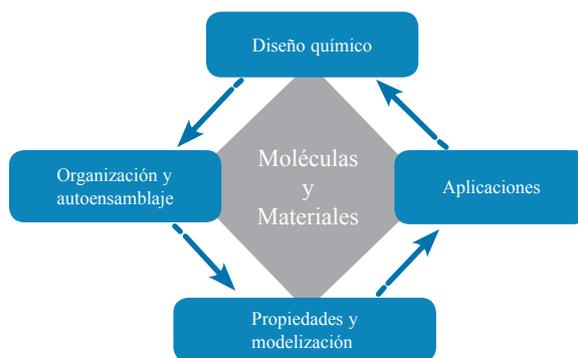
dificulta su estudio en la nanoescala con las técnicas instrumentales disponibles actualmente. Sin embargo, es en esta región donde los químicos y los biólogos/bioquímicos pueden encontrar las mejores oportunidades de interacción con los físicos y los ingenieros. De hecho, la Nanociencia Molecular pretende aprovechar las capacidades sintéticas de los químicos, junto con un conocimiento profundo de los procesos de reconocimiento molecular y auto-organización 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.



E. Coronado Miralles

Instituto de Ciencia Molecular  
Universidad de Valencia  
C-e: [eugenio.coronado@uv.es](mailto:eugenio.coronado@uv.es)

Recibido: 14/10/2010. Aceptado: 14/12/2010.



**Esquema 1.** 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.

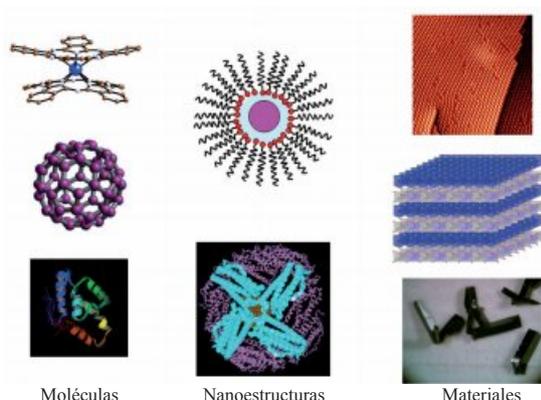


Figura 1. Diferentes nano-objetos moleculares.

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 otras nanoestructuras de tamaño finito, como los nanotubos de carbono por ejemplo, y acaban con las nanoestructuras moleculares de tamaño infinito formadas por unidades moleculares auto-organizadas en una, dos o tres dimensiones (cadenas, monocapas, multicapas y, finalmente, cristales) (Figura 1). En este artículo utilizaré tres ejemplos del magnetismo molecular para ilustrar la relevancia de la Química en la Nanociencia Molecular.

### Diseño de moléculas imán

Las moléculas imán (en inglés, *single-molecule magnets*) representan uno de los objetos químicos más atractivos del **nanomagnetismo molecular**.<sup>2</sup> Generalmente, estos sistemas se basan en complejos polinucleares de coordinación formados por metales de transición acoplados magnéticamente (clústeres magnéticos). El ejemplo paradigmático lo representa el acetato de  $Mn_{12}$ , que es un clúster molecular de tamaño nanométrico formado por 12 átomos de manganeso (Figura 2). El interés por estos sistemas lo suscitó la observación en 1993 de que estos clústeres se comportaban a bajas temperaturas (por debajo de 4 K) como imanes diminutos (nanoimanes) que podían almacenar información; es decir, presentaban una histéresis magnética como los imanes duros, pero el origen de este comportamiento no era cooperativo sino molecular.<sup>3</sup> Esta característica creó una gran expectación entre la comunidad científica que veía a estos nanoimanes como *bits* de memorias magnéticas de muy alta densidad. El interés se incrementó cuando en 1996 se descubrió que estas moléculas magnéticas presentaban efectos cuánticos, como por ejemplo el tuneo cuántico (*quantum-tunnelling*) de la magnetización.<sup>4</sup> Este último fenómeno, nuevo en física, ha sido reconocido recientemente por la revista *Nature* como uno de los 23 hitos más importantes relacionados con el espín. De hecho, los físicos trataron de observar en los 90 este tipo de efectos cuánticos en nanopartículas magnéticas. Pero todos los esfuerzos fueron infructuosos debido a la dificultad de obtener conjuntos de nanopartículas idénticas y que no interaccionarán entre sí. Al final, estos efectos cuánticos fueron descubiertos en monocristales de  $Mn_{12}$ , formados por clústeres magnéticos idénticos y bien aislados magnéticamente.

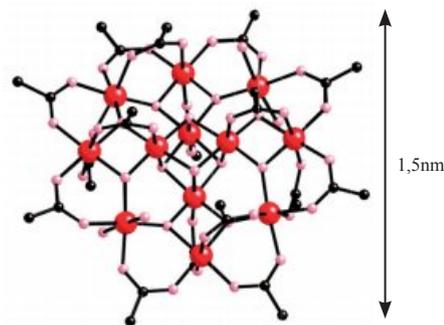


Figura 2. Moléculas-imán basadas en clústeres magnéticos: Estructura de la molécula de  $Mn_{12}$ .

Ambos fenómenos (histéresis magnética a bajas temperaturas y efectos cuánticos) tienen su origen en el estado fundamental de estos clústeres que se caracteriza por poseer un espín elevado,  $S=10$  en el caso del  $Mn_{12}$ , y una anisotropía magnética axial,  $D$ , de signo negativo, lo que estabiliza al subnivel con  $|M_S|$  máximo frente al resto. Ello da lugar a un desdoblamiento del multiplete de espín  $S=10$  de manera que el subnivel  $M_S=\pm 10$  se encuentra estabilizado por una energía  $\Delta E=DS^2$  con respecto al subnivel con  $M_S$  mínimo ( $M_S=0$ ). En esta situación para invertir la dirección del espín (de  $+S$  a  $-S$ ) es necesario superar una barrera energética  $\Delta E$  (Figura 3a), lo que conduce a un bloqueo del espín a bajas temperaturas que, por lo tanto, relaja muy lentamente y origina una histéresis magnética. Por otra parte, la naturaleza cuántica de estos clústeres posibilita la inversión del espín por un mecanismo túnel, es decir, sin tener que superar la barrera energética (Figura 3b).

La investigación actual en este área se centra en los siguientes temas: i) Búsqueda de nuevas moléculas-imán, con mayores temperaturas de bloqueo o con tamaños menores; ii) Organización de estas moléculas-imán sobre superficies (o conectadas a electrodos), con precisión nanométrica y con control sobre la orientación de las moléculas; iii) Estudio de las propiedades de estas moléculas tanto en estado macroscópico (cristales), como de forma individual (i.e., medidas magnéticas/de transporte sobre una molécula única); iv) Desarrollo de aplicaciones (memorias magnéticas, refrigeración magnética, qubits en computación cuántica,...).

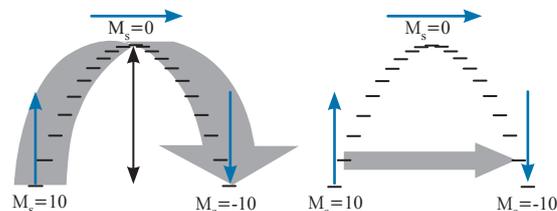
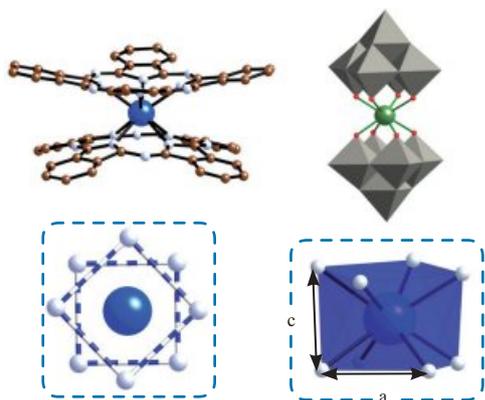


Figura 3. Inversión de la magnetización en la molécula de  $Mn_{12}$ : a) Mediante un proceso activado térmicamente; b) Mediante un proceso de tuneo cuántico.

Durante los últimos 15 años el mayor esfuerzo de los químicos que trabajan en nanomagnetismo molecular se ha centrado en diseñar nuevas moléculas-imán con mayores temperaturas de bloqueo que las mostradas por la molécula de  $Mn_{12}$  (del orden de 4 K). Sin embargo, aunque se han pre-

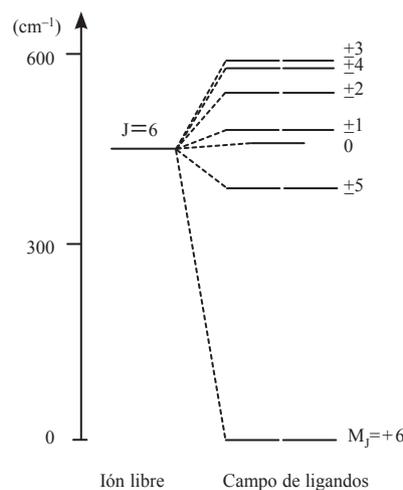
parado cientos de clústeres magnéticos que exhiben el comportamiento de molécula-imán, se ha avanzado muy poco en este sentido. La principal razón es que el químico sabe cómo aumentar la nuclearidad de los clústeres magnéticos, y con ello su espín total, pero es incapaz de controlar la anisotropía magnética del clúster. Por otra parte, el control que se tiene sobre la magnitud y el signo de las interacciones magnéticas en el seno del clúster también sigue siendo muy limitado. Todo esto hace que se busquen estrategias alternativas que permitan desbloquear la situación. Un intento para aumentar la anisotropía consiste en introducir en el clúster magnético iones de tierras raras, iones lantánidos en particular. El principal problema de esta aproximación es la debilidad de la interacción magnética entre los iones *d* y los iones *f*, lo que conduce a situaciones en las cuales la separación energética entre el multiplete de espín fundamental del clúster y los estados excitados es muy pequeña, lo que limita el tamaño de la barrera energética. Otra estrategia mucho más prometedora (y sencilla) para preparar moléculas-imán consiste en utilizar complejos mononucleares de tierras raras (formados por un solo centro magnético, en lugar de por un clúster magnético). En este caso se aprovecha la elevada anisotropía magnética del ión lantánido y su elevado momento magnético, que son los dos ingredientes necesarios para diseñar una molécula-imán. El primer ejemplo de este tipo lo constituyen los complejos de bis-ftalocianina con tierras raras descubiertos por Ishikawa<sup>5</sup> en 2002 (Figura 4). Estos sistemas han mostrado el comportamiento típico de las moléculas-imán con temperaturas de bloqueo superparamagnético de hasta 50 K. El origen de este bloqueo es, sin embargo, diferente al de las moléculas-imán basadas en clústeres magnéticos: En esta clase de nanoimanes la anisotropía magnética requerida para observar una relajación lenta de la magnetización proviene del desdoblamiento del multiplete fundamental, *J*, del ión Ln<sup>III</sup> causado por el campo de ligandos. Para ciertas simetrías este desdoblamiento puede estabilizar subniveles  $\pm M_J$  con valores elevados de  $|M_J|$ , lo que, al igual que en los nanoimanes basados en clústeres, conduce a la aparición de un eje fácil de magnetización de manera que, para invertir la orientación del momento angular total *J* (de +*J* a -*J*), es necesario superar una barrera energética.



**Figura 4.** Moléculas-imán basadas en complejos mononucleares de tierras raras. Arriba: Estructura del complejo  $[\text{Ln}(\text{Pc})_2]^-$  ( $\text{Pc}$ =ftalocianina) (izquierda) y del complejo  $[\text{Ln}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$ . Abajo: Entorno de coordinación alrededor del ión Ln<sup>III</sup>.

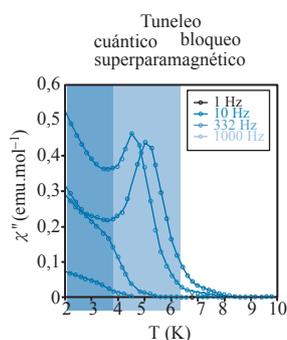
Por lo tanto, la clave para conseguir moléculas imán mononucleares consiste en controlar la simetría del complejo y la intensidad del campo de ligandos. Así, necesitamos que el estado fundamental del sistema sea un doblete  $\pm M_J$  con un valor elevado de  $|M_J|$ , que se encuentre separado lo máximo posible de los subniveles excitados, y que venga descrito por una función de onda lo más pura posible. Intuitivamente, la condición necesaria es que el complejo presente un entorno de coordinación axial de elevada simetría. Los complejos de Ishikawa satisfacen esta condición ya que presentan un entorno octacoordinado de elevada simetría ( $D_{4d}$ ) y con un eje axial ( $C_4$ ) (Figura 4). De hecho, en estos sistemas es relativamente fácil extraer a partir de los datos experimentales (medidas de susceptibilidad magnética y espectros de RMN de <sup>1</sup>H) los parámetros de campo cristalino y, con ello, el espectro de niveles. Este tipo de información predice que, de todos los iones lantánidos, únicamente Tb, Dy y Ho presentan estados fundamentales con valores de  $|M_J|$  elevados, alcanzando el complejo de Tb el valor máximo de *J* ( $M_J = \pm 6$ ). Además, en este último caso, este subnivel fundamental se encuentra separado del primer estado excitado por una energía del orden de 400 cm<sup>-1</sup> (Figura 5). Esto explica que los tres complejos anteriores presenten comportamiento de molécula-imán y que en el caso del Tb el bloqueo se observe a temperaturas elevadas (del orden de 40-50 K).

Es fácil, por tanto, predecir que deben existir muchos complejos de lantánidos que cumplan estos requerimientos estructurales y electrónicos. En este sentido, nuestro grupo ha descubierto recientemente una segunda familia de moléculas-imán basadas en complejos mononucleares de lantánidos.<sup>6</sup> La familia se basa en complejos de Ln<sup>III</sup> encapsulados por polioxometalatos. Como podemos ver en la Figura 4, la geometría de estos complejos inorgánicos es muy similar a la que presentan los complejos basados en ftalocianinas, pero se diferencia en la distorsión del antiprisma a lo largo del eje principal. Así, mientras en el complejo de bis-ftalocianina la altura del antiprisma es muy similar a la base ( $c=2,76 \text{ \AA}$ ;  $a=2,80 \text{ \AA}$ ), en el polioxometalato esta altura es significativamente menor ( $c=2,47 \text{ \AA}$ ;  $a=2,86 \text{ \AA}$ ). Esta diferencia conduce a un desdoblamiento



**Figura 5.** Desdoblamiento energético del estado fundamental del ión Tb<sup>III</sup> en un campo de ligandos de simetría  $D_{4d}$ .

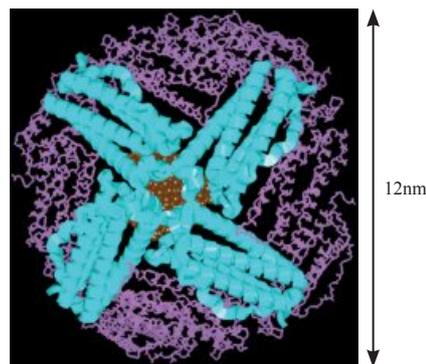
de los niveles muy diferente en ambos casos, de manera que iones que antes presentaban un estado fundamental con un valor elevado de  $|M_J|$ , como el Tb, ahora presentan el valor mínimo de  $|M_J|$ , y viceversa. Como consecuencia, el derivado de Tb con polioxometalato no presenta comportamiento de molécula-imán. Por el contrario, el derivado de Er que, en el caso del complejo de bis-ftalocianina presentaba un estado fundamental con  $M_J = \pm 1/2$ , ahora presenta un estado fundamental elevado  $M_J = \pm 13/2$ . En este último caso, el subnivel  $M_J = \pm 1/2$  es un estado excitado, lo que explica que este complejo muestre a bajas temperaturas el comportamiento magnético característico de molécula-imán con una barrera energética  $DE/k_B \approx 55$  K (Figura 6). Es interesante destacar que este valor de DE es muy similar al encontrado en el complejo de  $Mn_{12}$ , pero con la diferencia de que ahora este bloqueo superparamagnético está generado por un solo átomo (en lugar de un clúster de 12 átomos). Otro aspecto muy interesante surge del comportamiento magnético a temperaturas más bajas que la temperatura de bloqueo: En una molécula-imán "clásica" ( $Mn_{12}$ , por ejemplo), el bloqueo superparamagnético se evidenciaba en las medidas de susceptibilidad *ac* a través de un máximo en la señal fuera de fase ( $c''$ ), que caracterizaba a la temperatura de bloqueo y que, además, mostraba una fuerte dependencia con la frecuencia *ac* aplicada. Por debajo de esa temperatura  $c''$  disminuía rápidamente al disminuir la temperatura. Por el contrario, lo que se observa en las moléculas-imán mononucleares (el complejo de Er, por ejemplo) es que, a temperaturas por debajo de la temperatura de bloqueo, la señal  $c''$  diverge, en lugar de disminuir (Figura 6). Este comportamiento es específico de este tipo de moléculas-imán y se debe a un proceso de tuneo cuántico muy rápido. Por tanto, en las moléculas-imán mononucleares basadas en tierras raras se observa que ambos procesos, la relajación térmicamente activada, que implica el paso por encima de la barrera y el bloqueo superparamagnético, y la relajación cuántica, que implica el tuneo cuántico a través de la barrera, coexisten. Esta observación puede proporcionar una oportunidad única para estudiar y modular los procesos cuánticos que se manifiestan en este nuevo tipo de moléculas-imán y que pueden ser esenciales para controlar procesos como la coherencia cuántica y sus consecuencias en computación cuántica.<sup>7</sup> Parece pues que estos nano-objetos cuánticos son una fuente inagotable de sorpresas para los físicos que trabajan en nanomagnetismo.



**Figura 6.** Medidas de susceptibilidad *ac* en la molécula-imán  $[Er(W_5O_{18})_2]^{9-}$ .

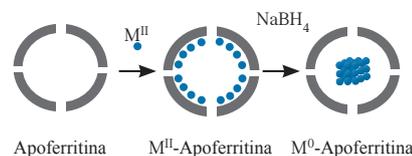
## Utilización de biomoléculas como nanoreactores químicos y como transportadores de nanopartículas magnéticas de interés en electrónica y biomedicina

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 4500 átomos de hierro (Figura 7).



**Figura 7.** Estructura de la ferritina.

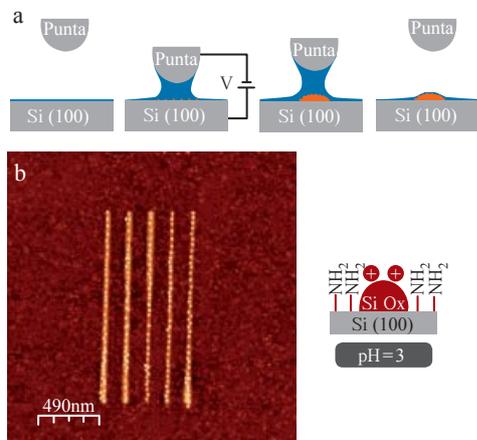
Esta biomolécula es de interés en nanoquímica. Un tratamiento químico en disolución permite extraer la nanopartícula de oxo-hidróxido de hierro de su interior. Se obtiene así la apoferritina, una proteína porosa que los químicos podemos emplear como un nano-reactor biomolecular para hacer química. Por 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, ...) (Figura 8). 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.<sup>8</sup>



**Figura 8.** Química en el interior de la ferritina: obtención de nanopartículas metálicas solubles.

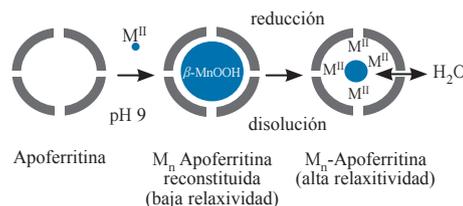
Las características anteriores se pueden aprovechar para abordar cuestiones abiertas en nanofísica como, por ejemplo, el magnetismo del paladio. Este metal en estado macroscópico no es magnético, pero teóricamente se postula que puede presentar ferromagnetismo cuando se encuentra en forma de películas delgadas o de nanopartículas. El problema experimental es que no es fácil preparar nanopartículas de tamaño controlado y que, además, no agreguen en estado sólido. Utilizando la apoferritina como un nanoreactor se han podido preparar nanopartículas de paladio aisladas y de tamaño controlado y se ha comprobado que estas nanopartículas muestran ferromagnetismo a temperatura ambiente.<sup>9</sup>

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 nano-objetos 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 (Figura 9a). Por otra parte, aprovecha las interacciones electrostáticas atractivas y repulsivas que se establecen entre la molécula de ferritina y la superficie para situar a 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<sup>10</sup> (Figura 9b). El papel de la proteína es el de transportar a 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, como hemos comentado anteriormente, en el interior de la proteína podemos sintetizar nanopartículas de muchos tipos (de metales, de óxidos metálicos, de calcogenuros metálicos, de cianuros bimetalicos, ...), este procedimiento va a permitir organizar a una gran variedad de nanopartículas funcionales.



**Figura 9.** Organización de ferritina sobre una superficie de silicio aprovechando las interacciones electrostáticas que se establecen entre la ferritina, la superficie de silicio y las marcas de óxido de silicio fabricados mediante nanolitografía de oxidación local (LON). (a) La técnica LON; (b) Observación mediante microscopía de fuerzas atómicas de cadenas de ferritina organizadas sobre marcas de óxido de silicio fabricadas con la técnica LON. La ferritina presenta una carga positiva a pH menor de 4,5, y negativa a un pH mayor. Como las marcas de óxido de silicio se encuentran siempre cargadas negativamente, a pH 3 las ferritinas (carga positiva) se sitúan sobre las marcas de óxido de silicio (carga negativa). Para aumentar esta afinidad electrostática la superficie de silicio se recubre con una monocapa de moléculas aminada que, a pH 3, tienen carga positiva, lo que hace que se establezca una interacción repulsiva entre esta superficie funcionalizada y las moléculas de ferritina.

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 basados en derivados de ferritina de baja toxicidad y alta sensibilidad (Figura 10). 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 a 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 oxihidróxido 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.<sup>11</sup>



**Figura 10.** Química en el interior de la ferritina: Obtención de agentes de contraste para RMN.

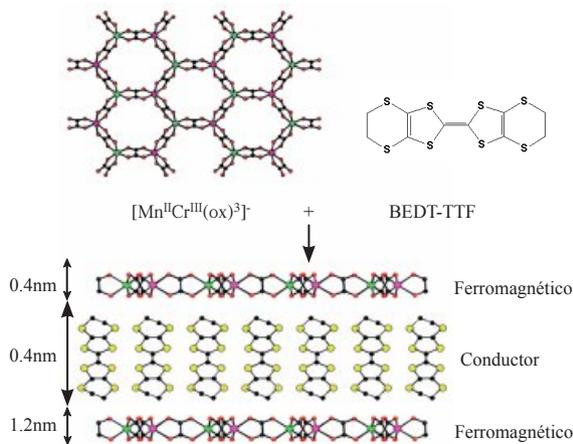
### Diseño de materiales multifuncionales mediante el autoensamblaje de bloques moleculares

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 eléctricas, 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 auto-ensamblaje arquitecturas supramoleculares que combinan dos propiedades difíciles o imposibles de mezclar en un sólido inorgánico convencional. Esta posibilidad 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. Para el físico,

estos materiales le pueden proporcionar una oportunidad única para observar nuevos fenómenos físicos debido al acoplamiento o asociación inusual de propiedades.

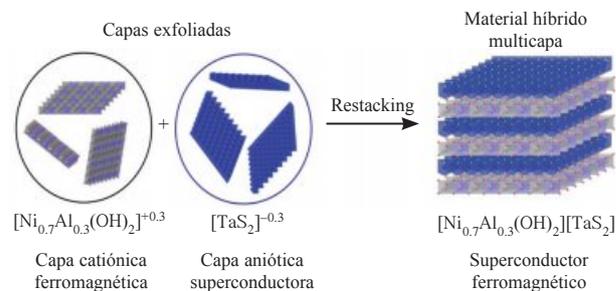
Como ejemplo paradigmático de esta aproximación híbrida podemos mencionar a los materiales con coexistencia de propiedades eléctricas y magnéticas.<sup>12</sup> Para diseñar conductores magnéticos moleculares necesitamos combinar complejos de coordinación magnéticos con capas conductoras orgánicas basadas en moléculas dadoras  $\pi$ -electrónicas del tipo TTF (tetratrafalvaleno), 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 bimetalógicos de oxalato con estructura en capas.<sup>13</sup> 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 de  $[\text{MnCr}(\text{ox})_3]^-$  y de BEDT-TTF que es a la vez ferromagnético, por debajo de 5,5 K, y metálico, al menos hasta 0,2 K (Figura 11).



**Figura 11.** Diseño de un material multifuncional molecular mediante el ensamblaje de capas ferromagnéticas inorgánicas y de moléculas orgánicas conductoras de bis-etilen-ditio-tetratrafalvaleno (BEDT-TTF).

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 ampliamente debatido en física pero no resuelto. 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 partida una capa superconduc-

tora, 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 bimetalógico ferromagnético de fórmula  $[\text{Ni}_{0.7}\text{M}_{0.3}(\text{OH})_2]^{+0.3}$  ( $\text{M}^{\text{III}} = \text{Al}, \text{Fe}$ ) y de sulfuro de tántalo superconductor<sup>14</sup> (Figura 12). Las medidas de susceptibilidad *ac* muestran que el material híbrido formado por capas del derivado de NiFe y por  $\text{S}_2\text{Ta}$  se ordena magnéticamente a  $T_c = 16$  K y, a pesar de este hecho, se comporta como superconductor por debajo de 4 K.



**Figura 12.** Diseño de un material multifuncional ferromagnético y superconductor mediante el ensamblaje de capas catiónicas de un hidróxido magnético con capas aniónicas 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 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 motive el desarrollo de nuevas teorías en este campo.

## Conclusiones

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 materiales moleculares funcionales. Estos nuevos nano-objetos moleculares pueden permitir observar nuevos fenómenos físicos como el tunelaje cuántico de la magnetización en las moléculas-imán. 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 es todavía un desafío; por ello, el desarrollar aplicaciones en electrónica molecular, basadas en las propiedades individuales de las moléculas, es todavía una incógnita.

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, como dispositivos emisores de luz, como 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 necesaria 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 proporcione 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 situada 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.

### Agradecimientos

Es un placer expresar mi agradecimiento a las personas de mi grupo de investigación y a todos aquéllos que durante estos últimos años han colaborado en el desarrollo de esta línea de investigación a través del Proyecto CONSOLIDER-INGENIO en Nanociencia Molecular. En particular, quisiera recordar a Luis Serrano Andrés, miembro de este proyecto y del ICMol. Su aportación científica y humana al desarrollo de los aspectos

teóricos de la Nanociencia Molecular ha sido siempre generosa y esencial, y estoy seguro que perdurará en el tiempo. Recibe mi más sincero reconocimiento y admiración.

### Bibliografía

1. J. M. Tour, *Molecular Electronics: Commercial Insights, Chemistry, Devices, Architecture and Programming*, World Sci. Publishing, 2003.
2. E. Coronado, K. R. Dunbar, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 3293–3295.
3. R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi M. A. Novak, *Nature* **1993**, *365*, 141–143.
4. a) J. R. Friedman, M. P. Sarachick, J. Tejada, R. Ziolo, *Phys Rev. Lett.* **1996**, *76*, 3830–3833; b) L. Thomas, F. Lioni, R. Ballou, D. Gatteschi, R. Sessoli, B. Barbara, *Nature* **1996**, *383*, 145–147.
5. N. Ishikawa, T. Iino, Y. Kaizu, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 11440–11447.
6. M. Aldamen, J. M. Clemente-Juan, E. Coronado, C. Martí-Gastaldo, A. Gaita-Ariño, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8874–8875.
7. F. Luis, M. J. Martínez-Pérez, O. Montero, E. Coronado, S. Cardona-Serra, C. Martí-Gastaldo, J. M. Clemente-Juan, J. Sese, D. Drung, T. Schurig, *Phys. Rev. B* **2010**, *82*, 060403.
8. N. Gálvez, P. Sánchez, J. M. Domínguez-Vera, A. Soriano-Portillo, M. Clemente-León, E. Coronado, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 2757–2761.
9. M. Clemente-León, E. Coronado, A. Soriano-Portillo, N. Galvez J.M. Domínguez-Vera, *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 49–51.
10. R. V. Martínez, J. Martínez, M. Chiesa, R. García, E. Coronado, E. Pinilla-Cienfuegos, S. Tatay, *Adv. Mat.* **2010**, *22*, 588–591.
11. F. K. Kálmán, S. Geninatti-Crich, S. Aime, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 612–615.
12. E. Coronado, P. Day, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 5419–5448.
13. E. Coronado, J.R. Galán-Mascarós, C.J. Gómez-García, V. L. Lauhkin, *Nature* **2000**, *408*, 447–449.
14. E. Coronado, C. Martí-Gastaldo, E-Navarro-Moratalla, A. Ribera, S.J. Blundell, P. Baker, *Nature Chem.* **2010**, *2*, 1031–1036.

