

SEMBLANZAS DE LOS PREMIOS NOBEL 2016

EN QUÍMICA

El Premio Nobel de Química de este año ha sido otorgado a científicos que trabajan en el campo de la nanofísica o nanoquímica. Sin embargo, es curioso que la propia organización de los Premios Nobel no haya usado dicha terminología y se haya referido al premio como otorgado al diseño y la síntesis de máquinas moleculares.

Uno pudiera pensar que las máquinas moleculares, como su nombre indica no son más que máquinas que se hacen a tamaño muy pequeño (tamaño nano) y como tales se definen en la concesión del Premio: *“Una máquina molecular es un conjunto formado por un número variable de moléculas que se diseña con el propósito de realizar alguna tarea. Dicha tarea se obtiene mediante el funcionamiento usual de una máquina: se recibe energía y se realiza trabajo”*. Dicho de esta forma pudiera parecer que es tan sencillo hacer máquinas de tamaño nano como hacerlas de tamaño normal. Sin embargo, esta idea

está muy lejos de lo que sucede en la realidad ya que algunas de las propiedades de los materiales que conocemos hoy en día no se llevan bien con las escalas a las que se deben construir las nanomáquinas. Es más, por alguna oscura causa en los últimos 25 años se ha decidido complicar un poco el asunto indicando que las máquinas moleculares deben ser capaces de realizar tareas complicadas, esto es, que involucren varias acciones simples. Si bien esto no parece complicado en la escala normal de las cosas ya que muchas de las máquinas que usamos a diario realizan tareas complejas, en la escala molecular sí lo es. La dificultad no proviene del funcionamiento de la máquina en sí si no de la interacción que se da entre esta y en entorno que la rodea. Estos problemas vienen derivados de la existencia de fuentes de energía incontrolables en cualquier medio. Dichas fuentes de energía se manifiestan sobre los sistemas físicos en la forma de fluctuaciones térmicas que dan lugar a movimientos Brownianos y son fuentes que influyen el movimiento de las partículas. La pega de la existencia de estas fuentes es que si bien son incapaces de influenciar de manera apreciable el funcionamiento de las máquinas macroscópicas sí pueden perturbar de manera



Jean-Pierre Sauvage (París, Francia, 1944), doctor por la Universidad Louis Pasteur (Francia). En la actualidad es profesor en la Universidad de Estrasburgo (Francia).



J. Fraser Stoddart (Edimburgo, Reino Unido, 1942), doctor por la Universidad de Edimburgo (Reino Unido). Es investigador de la Universidad de Northwestern (Evanston, EE.UU.).



Bernard L. Feringa (Barger-Compascuum, Países Bajos, 1951), doctor por la Universidad de Groningen (Países Bajos), donde en la actualidad es profesor.

notable el funcionamiento de las máquinas de tamaño molecular. Es por ello por lo que no es nada sencillo diseñar y/o construir máquinas a esta escala. Imaginemos un ejemplo, supongamos que queremos construir un coche molecular. Obviamente dicho coche deberá estar formado por varias partes; muchas de ellas son sin duda prescindibles (por ejemplo, podemos pensar que a nivel nano no existe mucho tráfico y que, por lo tanto, no es necesaria la existencia de sistemas de seguridad, o que no es necesario un buen chasis que proteja al pasajero ya que este no existe) sin embargo otras son siempre, incluso a nivel molecular, imprescindibles para que la máquina funcione. La máquina molecular debe tener un sistema receptor de energía (un enchufe), un motor que convierta la energía en el trabajo que queremos realizar y, si no queremos cabrear a la naturaleza, un dispositivo que permita intercambiar la energía que no se use en nuestra máquina con el entorno. Dichas partes, obviamente, deben estar relacionadas entre sí ya que lo que queremos es que nuestra máquina funcione como una sola entidad. Obviamente existen muchas formas de relacionar cada una de esas partes con las demás, el reto (como casi siempre) es encontrar una que sea compatible con la función que queremos que realice nuestra máquina. Los científicos que han recibido el Premio Nobel este año, entre otros, fueron los encargados de averiguar cómo combinar las distintas partes de cada nano-máquina para lograr que esta funcione de forma correcta.

Si bien pudiera pensarse que la tarea que se menciona en el párrafo anterior es sencilla debemos indicar aquí que no. Para lograr sintetizar los componentes ade-

cuados han sido necesarias décadas de experimentos, ensayos, pruebas y, como no, aciertos y errores. Es lógico pensar que solo en algunos laboratorios se consiguió realizar avances en este terreno de forma significativa y que solo algunos científicos han tenido la clarividencia, o el acierto, de encontrar los componentes adecuados.

Podríamos decir que la base del progreso del desarrollo de las máquinas moleculares radica en el ensamblaje molecular. Este es el proceso que permite encajar, por así decirlo, moléculas sencillas en estructuras más complejas de tal forma que se pueda construir una máquina. A lo largo de los años se han desarrollado dos técnicas principales que permiten llevar a cabo esta Tarea: el entrelazamiento topológico basado en los enlaces mecánicos y el uso de enlaces isomerizables.

La primera de las dos técnicas (entrelazamiento topológico) tiene sus orígenes en el descubrimiento de las asociaciones moleculares tipo llave-cerradura enlazadas por medios mecánicos. Esta técnica consiste en asociar moléculas no de forma directa mediante enlaces (generalmente de tipo covalente) sino usar lazos y engranajes para enlazar las partes del sistema mediante entrelazamiento. En este tipo de máquinas moleculares cada una de sus partes puede moverse de forma individual y libremente siempre y cuando realicen el movimiento en la zona del espacio que se les da dentro del sistema. Dicha manera de moverse les permite tener identidad de movimiento propia al mismo tiempo que contribuyen al movimiento (o funcionamiento) del sistema global. Esta técnica fue propuesta por primera vez en los años 50 con el objetivo de describir el comportamiento de dos moléculas que se relacionaban entre sí de la misma manera que se relaciona una llave con su cerradura. Sin embargo, hasta la década de 1960 no fue posible sintetizar estas estructuras de forma aislada. Como es lógico, una vez que se sintetizaron y aislaron dichas moléculas se pudo comprobar que las expectativas sobre dichas moléculas eran excesivas ya que los rendimientos que tuvieron eran muy bajos o conducían al desarrollo de estructuras con aplicaciones prácticas muy limitadas.

Hubo que esperar algún tiempo, hasta el comienzo de la década de los 80, para poder obtener un mejor entendimiento de los principios que conducen a la formación de dichas estructuras. En 1983 se produjo un gran avance de la mano de Jean-Pierre Sauvage, uno de los galardonados este año, y su equipo. Sauvage y otros científicos fueron capaces de sintetizar y aislar de forma mucho más directa las moléculas (catenatos y roxanatos) que

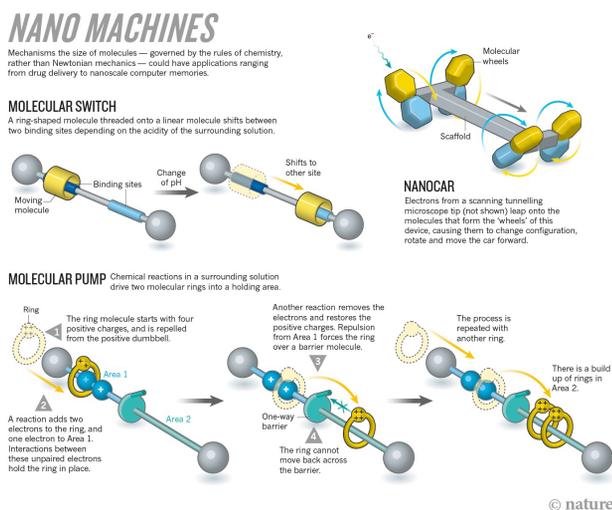


Figura 1. Póster explicativo de las máquinas moleculares propuestas por los científicos ganadores del Premio Nobel de química de 2016. Fuente: <http://www.nature.com/news/world-s-tiniest-machines-win-chemistry-nobel-1.20734>.

son necesarios para construir las máquinas moleculares. Usando metales de coordinación fue mucho más sencillo construir las cadenas, hecho que hizo que aumentase significativamente el rendimiento de los procesos que se desarrollaban. Su técnica se basaba en la coordinación de la fenantrolina con centros de cobre I. Este método de síntesis permitió que el ángulo formado por el enlace entre los componentes fuese similar al que se encuentra en un diedro. La presencia del centro de cobre I era importante para que los dos componentes se asociasen en un complejo en el cual el hilado (enlazado) fuese favorable. Una vez conseguido esto, bastaba con retirar el ion de cobre para producir el catenato. Este descubrimiento supuso un avance sustancial de tal forma que el campo de la química topológica avanzó de forma decisiva hacia el desarrollo de máquinas moleculares. Este momento fue fundamental en el campo ya que supuso el poder desarrollar una amplia gama de moléculas complejas de diferente topología. Basándose en dichas moléculas el grupo del profesor Sauvage fue capaz de demostrar el potencial de dichas estructuras para realizar traslaciones basadas en isómeros.

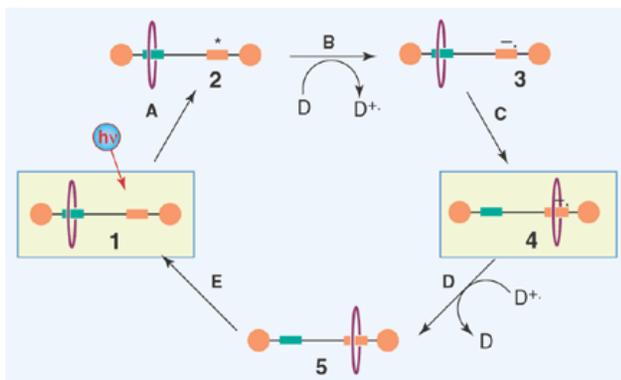


Figura 2. Diagrama de las reacciones que dan lugar al funcionamiento de una nanomáquina. Fuente: <http://www.sciencemag.org/building-molecular-machines>.

El siguiente avance significativo en el campo se dio en 1991 cuando el grupo del profesor J. S. Stoddart de la universidad de Sheffield (Reino Unido) fue capaz de proporcionar una prueba clara del efecto de traslación isomérica. Stoddart y sus colaboradores habían estado trabajando desde mediados de los años 80 en un método alternativo de síntesis mecánica de moléculas entrelazadas mediante el uso de estructuras aromáticas ricas en electrones y pobres en electrones. Dichos estudios tuvieron como resultado el desarrollo de una estructura que pudo ser abrochada a un eje que contenía dos unidades de hidrocuaol separadas entre sí pero conectadas por

una molécula. Puesto que los extremos del eje se pudieron bloquear por medio de grupos funcionales que producían volumen se pudo producir un roxanato que tenía un buen rendimiento. La molécula resultante, el rotaxanato ciclofano, fue capaz de comportarse como una cinta transportadora molecular capaz de moverse entre dos estaciones que se encontraban en los extremos del eje de desplazamiento. Este trabajo, con el mencionado anteriormente realizado por el profesor Sauvage marcó el comienzo de la aplicación del entrelazado topológico al desarrollo de las máquinas moleculares.

Algunos años más tarde, en 1994 ambos grupos de investigación fueron capaces de demostrar que moléculas ensambladas de forma mecánica eran capaces de producir movimientos traslacionales y rotacionales inducidos por causas externas y que ambos movimientos podían controlarse. El grupo del profesor Stoddart fue capaz de introducir dos grupos diferentes con unidades donantes de electrones π en el eje del rotaxano (introdujeron grupos difenileno) y pudieron demostrar que algunos de los anillos de cyclphano podían moverse de forma cíclica entre dos estaciones por medio de ciclos de oxidación-reducción, o mediante cambios de pH. Mientras tanto el grupo de Sauvage fue capaz de hacer estructuras de catenatos que eran capaces de rotar cuando eran sometidas también a ciclos de oxidación-reducción en el ion central.

Siguiendo esos primeros descubrimientos estos y otros científicos fueron capaces de diseñar, sintetizar y crear nuevos dispositivos moleculares. En 1996, por ejemplo, el grupo de Sauvage publicó resultados acerca de la traslación que se producía en estructuras de tipo rotaxano cuando estas se controlaban por medio de electrolitos. Ese mismo año en el grupo de Stoddart demostraron que se podían fabricar dispositivos similares

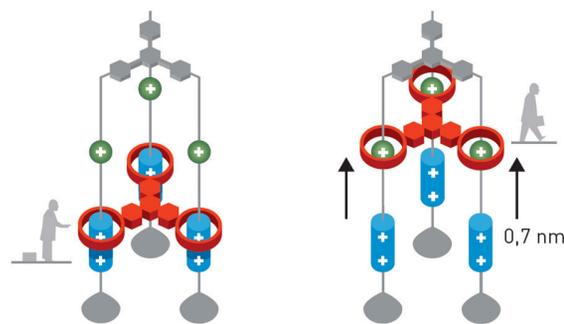


Figura 3. Representación esquemática del "ascensor molecular" propuesto en el grupo del profesor Stoddart en el año 2004. Fuente: : <http://www.pbs.org/newshour/rundown/three-share-nobel-prize-chemistry-building-worlds-tiniest-machines>.

al rotaxano capaces de producir giros controlados químicamente. La rotación controlada tanto de forma electroquímica o fotoquímica fue, así mismo, demostrada en el grupo del profesor Sauvage en el año 1999. Ese mismo grupo, en 2004 fue capaz de demostrar que en este tipo de componentes los giros podían controlarse de forma fotoquímica o térmica.

Desde finales de los años 90 se ha registrado un gran número de contribuciones científicas en las que estas técnicas se usaban para producir sistemas moleculares controlables. Algunos de dichos trabajos se basaron en el control del estiramiento y encogimiento de cadenas moleculares con el objetivo de reproducir los movimientos que se dan en los músculos de los seres vivos. Este tipo de movimiento fue demostrado en el grupo del profesor Sauvage en 2000. La demostración de dicho movimiento se hizo integrando dos grupos funcionales de tipo rotaxano que, en su interacción, eran capaces de estirarse y encogerse distancias de hasta 2 nm bajo estímulos químicos.

Igualmente, en el grupo de Stoddart, en 2004, se desarrolló un dispositivo basado en el rotaxano que se llamó "ascensor molecular". En dicho dispositivo se podía controlar muy bien el movimiento entre dos planos (o pisos) que se encontraban separados una distancia de 0.7 nm. En este caso el grupo fue incluso capaz de calcular la fuerza que se debía ejercer para realizar el movimiento (que era de unos 200 pN). Además, este mismo grupo fue capaz de desarrollar sistemas moleculares capaces de doblar pequeñas vigas de oro. Este grupo, con la ayuda de otros, además ha tratado de desarrollar circuitos moleculares con la idea de poder hacer puertas

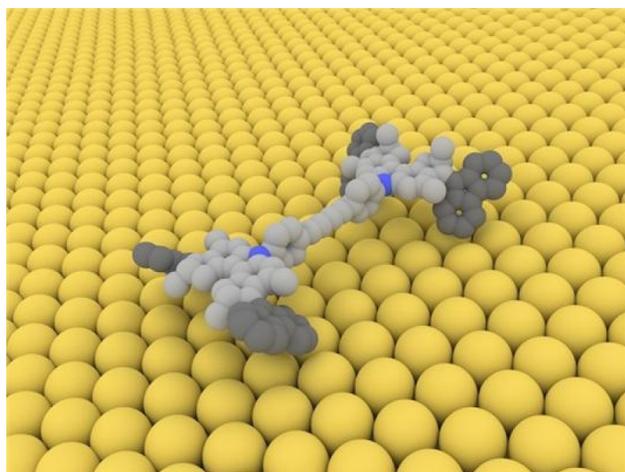


Figura 4. Recreación del coche molecular creado en el grupo de B. Feringa en 2005. Fuente: : <http://cen.acs.org/articles/94/web/2016/10/Molecular-machines-garner-2016-Nobel-Prize-in-Chemistry.html>.

lógicas de tamaño molecular o incluso memorias moleculares. De hecho en 2007 este mismo grupo fue capaz de desarrollar memorias de tamaño molecular capaces de almacenar 100 Gbits/cm².

Al tiempo que se desarrollaban las máquinas moleculares descritas en el apartado anterior otros grupos han sido capaces de desarrollar otras. Estas tienen la peculiaridad de haber estado basadas en la otra forma de síntesis y también tienen la misma peculiaridad: usándola se ha sido capaz de desarrollar máquinas moleculares que son capaces de hacer rotaciones respondiendo a distintos estímulos externos. En esta línea el avance más significativo fue el de conseguir la rotación unidireccional controlada.

La rotación unidimensional controlada es de gran importancia ya que los motores se encuentran en el centro de cualquier máquina molecular y son las que determinan qué función va a tener la máquina. Además, el motor tiene la función de mover todo el sistema fuera del equilibrio lo que quiere decir que el desarrollo de los motores moleculares es el eje central de la creación de las máquinas moleculares. Hubo que esperar hasta el año 1999 para que un grupo de investigación, el del profesor Ben Feringa, encontrase el primer ejemplo de rotación unidireccional, que es la característica típica de cualquier dispositivo basado en un motor giratorio. Este descubrimiento fue presentado por el grupo del profesor Ben Feringa y se basaba en isómeros que tienen enlaces dobles. Los motores desarrollados por este grupo eran capaces de girar absorbiendo luz y relajándose térmicamente. Este diseño tan ingenioso representó un salto gigantesco en el desarrollo de la maquinaria molecular ya que en él se encuentra la solución a uno de los problemas fundamentales del movimiento de las máquinas moleculares: el del movimiento unidireccional. A lo largo de los siguientes años en este mismo grupo se diseñaron muchísimos motores moleculares unidireccionales y se hicieron grandes avances en la frecuencia de movimiento de los mismos. Como ejemplo diremos que en 2014 este grupo presentó resultados que indicaban la existencia de motores capaces de girar con frecuencias por encima de los 12 MHz. Debemos decir aquí que en los años que siguieron al descubrimiento del primer motor se hicieron avances de importancia. Por ejemplo, se montó el motor en una superficie de oro de tal forma que la parte estática del motor quedaba anclada y se podía fabricar un prototipo similar a un coche de tamaño molecular. En el año 2006 los miembros de este gru-

po mostraron, igualmente, que un diseño de motor similar se podía usar para hacer rotar objetos de tamaño micrométrico en una capa de cristal líquido. En 2005 se desarrolló otro sistema motor: en este caso el proceso se alimentaba de energía química. Adicionalmente en este grupo fueron capaces de demostrar que se puede controlar la rotación en las dos direcciones añadiendo componentes adicionales a la estructura.

Terminaremos esta exposición del Premio Nobel de química haciendo referencia al inicio de la misma. Apenas 60 años después de la idea del insigne físico estadounidense un grupo de investigadores europeos han

sido capaces de desarrollar coches de tamaño molecular. Para poder realizarlos ha sido necesario el trabajo de muchos grupos de investigación y muchos años de esfuerzos. Así mismo, ha sido necesario desarrollar de forma muy ingeniosa estructuras novedosas, combinarlas con el entendimiento, la demostración y el control de sus sistemas de movimiento para poder conseguir estructuras moleculares que se asemejen a máquinas de tamaño molecular.

Julio J. Fernández Sánchez
Dpto. de Física Fundamental