

## Sólidos ordenados desde la nano a la macroestructura



**Javier García Martínez**

Departamento de Química Inorgánica. Instituto de Materiales.

Universidad de Alicante, Campus de San Vicente, E-03690, Alicante. C-e: [j.garcia@ua.es](mailto:j.garcia@ua.es)

**Resumen:** El uso de unidades de construcción de tamaño nanométrico permite la preparación de sólidos organizados a varias escalas con gran precisión. La síntesis, modificación y funcionalización de estas nanounidades condicionan la arquitectura final del sólido, así como la manera en la que estas piezas se organizan en estructuras más complejas. En general, se recurre al autoensamblaje de los bloques de construcción más sencillos mediante interacciones débiles. El gran desarrollo experimentado por este campo de investigación en los últimos años se debe a la puesta a punto de estrategias sintéticas para la construcción y organización de materiales que aquí se describen.

## Introducción

Uno de los grandes logros de la química es la preparación de nuevas estructuras que crecen en complejidad, belleza y número de aplicaciones. Gracias a los avances en este campo, continuamente aparecen nuevos retos. Uno de los que más atención ha recibido en los últimos años es el control de la estructura de sólidos a varias escalas,<sup>[1-6]</sup> ya que produce nuevas propiedades que pueden controlarse modificando las condiciones de síntesis.<sup>[7]</sup> Para conseguir un control preciso de la organización del sólido ha sido necesario desarrollar nuevas técnicas sintéticas basadas en interacciones débiles. También se han puesto a punto técnicas biomiméticas y la utilización conjunta de precursores inorgánicos y biomateriales. Todas ellas han sido herramientas útiles en la organización de sólidos jerarquizados con interesantes aplicaciones en catálisis, separación, adsorción, sensores y biomedicina.

## Síntesis mediante moléculas orgánicas utilizadas como plantillas

Esta estrategia de síntesis está basada en la utilización de moléculas orgánicas como plantillas que dirigen la formación de sólidos entorno a ellas. Las plantillas se caracterizan por conservar su forma y tamaño original durante la síntesis del material nanoestructurado (Figura 1A). La eliminación de la plantilla es una etapa habitual en la preparación de materiales con porosidad controlada.<sup>[1,2,4]</sup> Entre los requisitos que debe presentar un compuesto orgánico para poder ser utilizado como plantilla molecular destacan: i) su estabilidad química en el medio de reacción, ii) su interacción específica con el precursor del sólido y iii) la posibilidad de ser eliminado una vez finalice la reacción de síntesis.

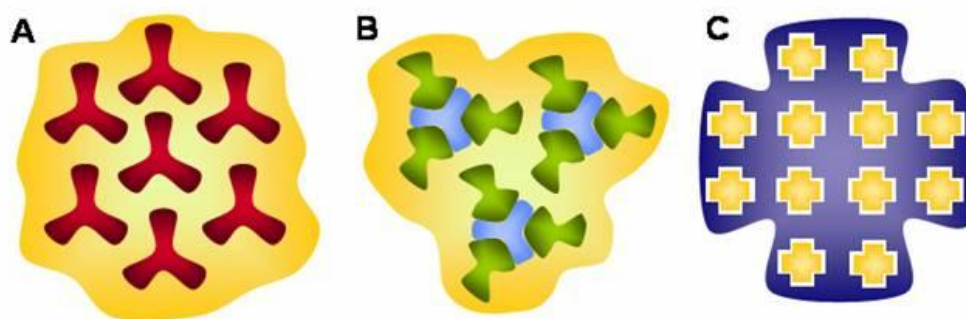


Figura 1. Esquema de tres técnicas de construcción de nanomateriales. a) Utilización de plantillas (en rojo) que inducen la formación del sólido (amarillo) a su alrededor y que mantienen su forma original durante la síntesis. b) Autoensamblaje de componentes individuales (azules y verdes) en estructuras supramoleculares en torno a las cuales crece el sólido (amarillo). c) Mediante el uso de moldes (azul oscuro) es posible preparar sólidos (amarillo) que replican sus huecos mediante el crecimiento restringido en el espacio.

En algunos casos, la interacción entre las moléculas plantilla entre sí y entre la plantilla y el precursor inorgánico favorece la repetición espacial de las unidades básicas de construcción del

sólido, lo que finalmente produce sólidos porosos ordenados (Figura 2).<sup>[8]</sup> Entre los materiales preparados mediante el uso de plantillas orgánicas destacan las zeolitas, que son aluminosilicatos cristalinos microporosos (tamaño de poro inferior a 2 nm) ampliamente utilizados en catálisis, separación, adsorción e intercambio iónico.<sup>[4,9-12]</sup> Durante su síntesis, que se lleva a cabo en condiciones hidrotermales (presión autógena), se utilizan plantillas, en muchos casos aminas cuaternarias, que cumplen los requisitos que acabamos de describir de estabilidad, interacción con el precursor (interacción electrostática amina cuaternaria/silicato) y fácil eliminación (calcinación). En la síntesis de estos materiales, las plantillas orgánicas no se limitan a actuar como meros porógenos. Muy al contrario, desempeñan otras muchas funciones que son imprescindibles para la formación del sólido.<sup>[4,9,10]</sup> Entre ellas destacan: i) el balance de la carga negativa característica de la red zeolítica, que es consecuencia de la presencia de Al(III) en una red tetracoordinada de Si(IV), ii) preorganizar las unidades de construcción que darán lugar a la red zeolítica, iii) mejorar las condiciones del gel de síntesis, en especial, contribuir a la solubilidad de los precursores de sílice y iv) favorecer la termodinámica de la reacción estabilizando la red microporosa de las zeolitas.

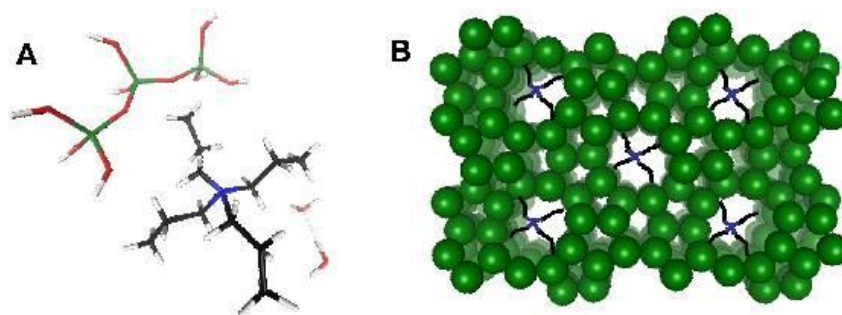


Figura 2. Esquema de dos etapas de la síntesis de la zeolita ZSM-5. a) Interacción plantilla/precursor inorgánico y b) repetición periódica del híbrido plantilla/sólido inorgánico, origen de la red cristalina.

Esta estrategia de síntesis mediante el uso de plantillas ha demostrado ser extremadamente útil y versátil. Además de moléculas orgánicas convencionales se han utilizado como plantillas estructuras supramoleculares,<sup>[13]</sup> dendrímeros,<sup>[14]</sup> polímeros,<sup>[15]</sup> suspensiones coloidales de nanopartículas,<sup>[16]</sup> de esferas de látex,<sup>[17]</sup> e incluso material biológico como, alas de mariposa,<sup>[18]</sup> DNA<sup>[19]</sup> o virus.<sup>[20]</sup> La combinación de técnicas sol-gel para la preparación de sólidos,<sup>[2]</sup> en muchos casos óxidos metálicos, y plantillas de distinta naturaleza, forma y tamaño constituye una de las estrategias de síntesis de nanomateriales más utilizadas y versátiles.<sup>[1]</sup>

### **Síntesis mediante autoensamblaje molecular: cristales líquidos y organización cooperativa**

La síntesis mediante autoensamblaje molecular se diferencia de la anterior en que las moléculas orgánicas utilizadas para estructurar el material final no conservan su forma y tamaño durante la síntesis del sólido nanoestructurado, tal y como se muestra en la Figura 1B.<sup>[13]</sup> En este caso, las

moléculas se organizan en superestructuras, bien antes de la formación del sólido –mecanismo de cristal líquido, en el que el sólido crece entorno a una estructura ordenada previa<sup>[21]</sup> o bien durante la formación del nanomaterial –mecanismo cooperativo, en el que la interacción entre las moléculas orgánicas y el precursor inorgánico inducen el ordenamiento del sistema.<sup>[22]</sup> En ambos casos, estas moléculas orgánicas, responsables de la estructuración del sólido, son anfifílicas, es decir, están formadas por al menos dos dominios con propiedades muy diferenciadas, en general una zona hidrofílica y otra hidrofóbica.<sup>[13]</sup> Esta característica, propia de los surfactantes, induce la organización supramolecular o autoensamblaje de estas moléculas en micelas con distintas geometrías (Figura 3).

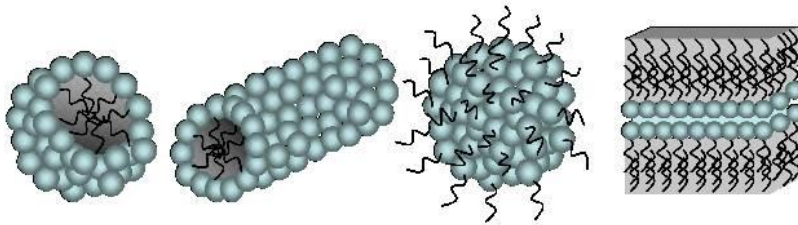


Figura 3. Esquema de algunas estructuras micelares: a) esfera, b) cilindro, d) micela inversa y e) laminar.

Las estructuras preparadas mediante autoensamblaje molecular son, en general, más grandes que las que se obtienen con plantillas orgánicas.<sup>[4]</sup> La síntesis mediante autoensamblaje molecular produce ordenamiento a escalas en torno al nanómetro, originando materiales mesoporosos (Figura 4). El gran tamaño de los mesoporos (2 – 50 nm) facilita el acceso de reactivos al interior del sólido lo que permite procesar moléculas voluminosas que no pueden acceder al interior de sólidos con poros más pequeños, como por ejemplo las zeolitas. Mediante el control de las condiciones de síntesis, por ejemplo, la concentración de surfactante, es posible preparar sólidos con mesoporos ordenados según distintas estructuras: hexagonal (MCM-41), cúbico (MCM-48) o laminar (MCM-50).<sup>[9]</sup> El acrónimo MCM corresponde a *Mobil Composition of Matter*.<sup>[1,12]</sup>

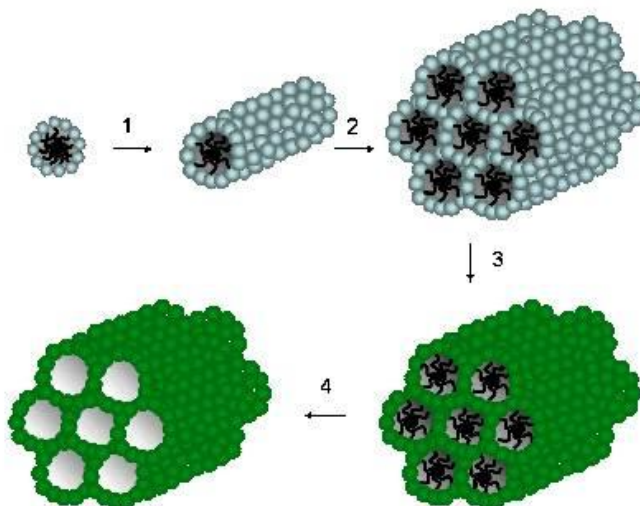


Figura 4. Esquema del mecanismo de síntesis de MCM-41 mediante el modelo de cristal líquido. 1) Formación de micelas cilíndricas de surfactante, 2) organización hexagonal de micelas cilíndricas, 3) formación de la capa de sílice y 4) eliminación del surfactante.

En la Figura 5 se muestra la estructura mesoporosa ordenada de uno de estos materiales. Si bien los materiales mesoporosos presentan buena accesibilidad gracias a su mayor tamaño de poro, su naturaleza amorfa reduce su estabilidad, capacidad de intercambio y acidez, lo cual ha limitado el número de sus aplicaciones.<sup>[23]</sup> Siguiendo esta estrategia de síntesis, se han preparado numerosos sólidos de porosidad controlada para lo que se ha utilizado una gran variedad de moléculas orgánicas capaces de autoensamblarse. En ellas debemos destacar: i) los surfactantes catiónicos, como, por ejemplo, el hexadeciltrimetil amonio utilizado en la síntesis de MCM-4,<sup>[23]</sup> y ii) los copolímeros de tres bloques (hidrofílico-hidrofóbico-hidrofílico), tales como, los surfactantes comerciales Pluronic. Mediante el uso de estas moléculas poliméricas autoensambladas en grandes superestructuras ha sido posible preparar sólidos con poros muy grandes, de varias decenas de nanómetros de diámetro. Un buen ejemplo de este tipo de materiales es la sílice SBA-15 (*Santa Barbara Amorphous*), que es una sílice mesoporosa con ordenamiento hexagonal cuyo tamaño de poro puede alcanzar los 30 nm. En su preparación se utilizan copolímeros de bloques como surfactantes.<sup>[24]</sup> El uso de agentes de hinchamiento (*swelling agents*) que se disuelven en la zona interna (hidrofóbica) de las micelas permite incrementar aún más el diámetro de los poros del sólido.

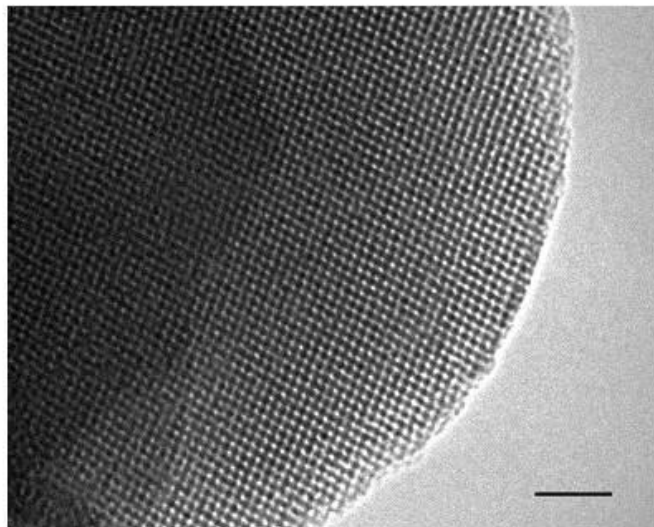


Figura 5. Microscopía electrónica de transmisión de sílice con mesoporosidad ordenada de forma cúbica conocida como MCM-48. La barra de escala representa 25 nm.

Debemos prestar también atención a la naturaleza del precursor inorgánico.<sup>[4,9-12]</sup> En particular, los alcóxidos metálicos son reactivos adecuados para la síntesis de numerosos sólidos nanoestructurados (Figura 6) debido a: i) su alta pureza, ii) que pueden hidrolizarse lentamente favoreciendo una interacción adecuada con plantillas y surfactantes y iii) la gran variedad de tipos

en los que se encuentran disponibles comercialmente. Pueden utilizarse alcóxidos metálicos sustituidos con grupos que sean de interés para la posterior funcionalización del sólido, esto es, organotrialcóxidos, en especial, alcoxisilanos, tales como: mercaptotrialcóxidos, aminotrialcóxidos, epoxialcoxisilanos, por citar sólo unos cuantos. Su adición a la mezcla de síntesis permite preparar sílices mesoporosas con distintos grupos funcionales decorando su superficie (Figura 6d).<sup>[25]</sup> En este caso, es necesario eliminar el surfactante mediante extracción en vez de calcinación para dejar los grupos orgánicos libres en la superficie de la sílice o funcionalizar la superficie del sólido una vez éste ha sido calcinado. Estos grupos anclados en la superficie del sólido pueden utilizarse posteriormente para la heterogeneización de moléculas orgánicas, tales como catalizadores homogéneos, biomoléculas, biosensores o especies con propiedades ópticas, electrónicas o magnéticas. Haciendo uso de esta estrategia, es posible introducir acidez en MCM-41 sin necesidad de añadir aluminio, mediante el anclaje de mercaptotrialkilsilanos y posterior oxidación de los grupos tiol hasta ácido sulfónico.<sup>[26,27]</sup> La acidez de estos materiales es suficiente para catalizar reacciones de esterificación<sup>[26]</sup> y de condensación.<sup>[27]</sup>

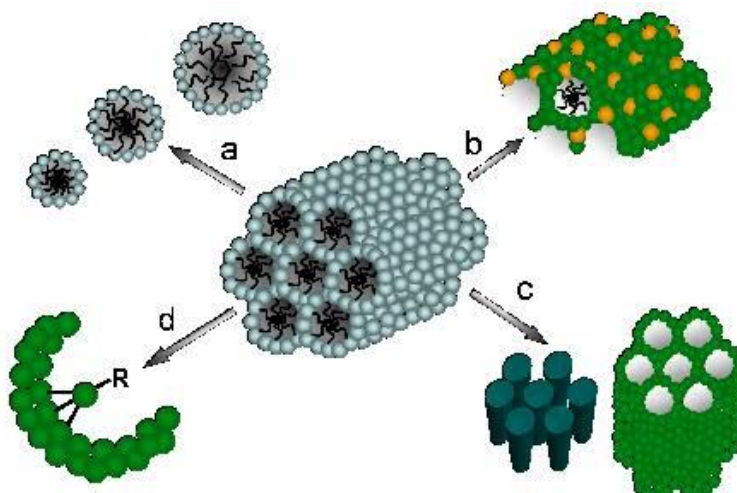


Figura 6. Algunas posibilidades sintéticas de sílices mesoporosas preparadas mediante autoensamblaje con surfactantes: a) expansión del tamaño de poro con surfactantes de mayor longitud o con agentes de hinchamiento, b) sustitución isomórfica de silicio por otros metales, c) utilización de sílice mesoporosa como molde para la fabricación de nanoestructuras, tales como, nanohilos de metales y d) funcionalización de la superficie con organotrialcóxidos.

La mayoría de trabajos sobre sólidos mesoporosos ordenados están basados en sílice, aunque en los últimos años se ha descrito también la síntesis de óxidos mesoporosos de titanio, aluminio, circonio, niobio, estaño, hierro y manganeso, entre otros.<sup>[28]</sup> Una de las razones del predominio del uso de la sílice en la construcción de materiales de porosidad controlada es que los alcóxidos de sílice se hidrolizan lentamente permitiendo su interacción adecuada con las moléculas de surfactante. Por otro lado, algunos óxidos metálicos son poco estables frente a la eliminación del surfactante, lo que causa el colapso de la estructura. La sustitución isomórfica de algunos átomos de silicio de la estructura por otros metales (Figura 6b), es una alternativa adecuada que permite combinar la

estabilidad y porosidad de la sílice mesoporosa con las propiedades químicas de la fase sustituida en la estructura.

La síntesis de carbono nanoestructurado, mediante el uso de alcoholes alifáticos como moléculas autoensambladoras, ha demostrado que es posible extender esta estrategia a materiales de naturaleza muy distinta.<sup>[29]</sup> El método de síntesis propuesto es versátil, económicamente atractivo y preciso en cuanto al control de las dimensiones de la estructura de los nanomateriales. Éste es un excelente ejemplo de la versatilidad de esta estrategia de síntesis, que no se limita a óxidos metálicos, sino que es aplicable también a otros materiales.

Otro reto importante es la preparación de sólidos mesoporosos cristalinos. En este sentido, es interesante destacar la posibilidad de introducir mesoporosidad en sólidos microporosos preparados con plantillas, como las zeolitas, mediante el uso de surfactantes.<sup>[30]</sup> Así, el tratamiento hidrotérmal de zeolitas convencionales en presencia de surfactantes (tales como los que se utilizan en la síntesis de MCM-41), permite la incorporación de mesoporosidad controlada en la estructura microporosa, lo que constituye un excelente ejemplo de material híbrido micro/mesoporoso. La presencia de micro y mesoporosidad en el mismo sólido ha demostrado ser una ventaja para numerosas aplicaciones, en especial para la catálisis de moléculas orgánicas voluminosas, lo que hasta ahora era una limitación de las zeolitas, debido a su reducido tamaño de poro.



Figura 7. Imagen de microscopía electrónica de barrido de materiales preparados mediante tratamiento hidrotérmal a partir de zeolita tipo Y y surfactantes catiónicos. Color añadido para indicar los distintos componentes: (azul) zeolita, (verde) material amorfo y (rojo) sílice mesoporosa laminar tipo MCM-50.

### **Síntesis restringidas espacialmente: espumas, microemulsiones y moldes**

Las técnicas que hemos descrito hasta ahora presentan algunas limitaciones en cuanto al control macroscópico del sólido, que, en general, se obtiene en forma de polvo, fibras o películas delgadas. Sin embargo, es posible controlar la forma y tamaño final del sólido mediante el uso de técnicas que restrinjan el espacio donde se lleva a cabo la síntesis, logrando, en combinación con las estrategias

de síntesis que acabamos de describir, un control preciso de la estructura de los sólidos desde el nivel molecular al macroscópico. Este es el objetivo final de la construcción de sólidos, pues permite combinar propiedades emergentes de varias dimensiones. Los materiales con estructuras definidas a varios niveles: macroscópico, mesoscópico y molecular reciben el nombre de sólidos jerarquizados.<sup>[1,5]</sup>

La mayoría de las reacciones que hemos descrito hasta ahora se producen en fase acuosa, por lo que es posible que la formación del nanomaterial esté restringida al interior de pequeñas gotas acuosas suspendidas en una fase orgánica. Este sistema de dos fases se conoce como microemulsión inversa y se caracteriza por la presencia de microesferas de agua de tamaño controlable en un disolvente hidrofóbico. De esta forma, es posible sintetizar zeolitas de tamaño de cristal nanométrico, uniforme y controlado.<sup>[31]</sup> El caso opuesto, la microemulsión convencional, consiste en la formación de microesferas de un compuesto insoluble en agua. Siguiendo esta estrategia ha sido posible preparar, por ejemplo, arquitecturas celulares cerámicas mediante la formación de espumas de freón (fluorotriclorometano) en una disolución acuosa de sílice en medio básico y con la presencia de surfactantes adecuados.<sup>[32]</sup>

También es posible restringir el espacio en el que ocurre la síntesis del nanomaterial mediante el uso de moldes (Figura 1C). En este sentido, cabe destacar por su originalidad y sencillez, la preparación de zeolitas que replican la estructura de la madera. Para llevar a cabo esta síntesis, A. Dong y colaboradores infiltraron una pieza de madera con la disolución de síntesis de la zeolita. Tras el tratamiento hidrotérmal necesario para la cristalización de las zeolitas y la posterior calcinación para eliminar tanto la plantilla como el molde de madera, se obtuvieron estructuras zeolíticas que reproducían fielmente y con gran detalle la pieza de madera utilizada como molde.<sup>[33]</sup>

La combinación de las distintas estrategias que acabamos de describir permite la preparación de sólidos organizados en varios niveles, los cuales suelen describirse como sólidos jerarquizados.<sup>[6]</sup> Por ejemplo, la formación de sílice en presencia de surfactantes y de una microemulsión orgánica que contiene el precursor inorgánico (alcóxido de silicio) da lugar a microesferas huecas de sílice mesoporosa.<sup>[34]</sup> Tanto la mesoporosidad del sólido como el tamaño de las microesferas puede modificarse variando las dimensiones del surfactante, su concentración, la naturaleza de la fase orgánica y las condiciones de síntesis (temperatura, pH, etc.).

A pesar de la versatilidad del uso de plantillas moleculares o supramoleculares para la preparación de materiales con porosidad controlada, esta estrategia de síntesis requiere del uso de plantillas orgánicas y precursores inorgánicos compatibles en términos de interacción y estabilidad frente a pH, temperatura, disolventes, concentración de sales y, en algunos casos, presión autógena.<sup>[4,9-12]</sup> Por otro lado, la eliminación de la molécula plantilla es una etapa compleja, ya que durante este

proceso puede deteriorarse la porosidad del sólido, especialmente en determinados óxidos metálicos.<sup>[28]</sup> Para evitar estos inconvenientes, es posible utilizar moldes inorgánicos, que con frecuencia se describen como moldes rígidos, para la preparación de réplicas en negativo de su estructura. Entre los moldes rígidos más utilizados destacan la sílice y el carbón. Una vez eliminado el molde, los nanomateriales pueden utilizarse directamente o modificarse posteriormente para mejorar sus propiedades. Mediante esta técnica es posible obtener nanomateriales muy homogéneos con distintos tamaños (determinado por las dimensiones de los poros) y formas (en función de la arquitectura del sólido utilizado como molde). De esta manera, se han podido preparar nanopartículas y nanohilos de distintos metales en el interior de sílices mesoporosas mediante reducción de precursores metálicos (Figura 6c).<sup>[35-38]</sup> Siguiendo este procedimiento, se ha preparado, si bien de forma indirecta, una gran variedad de sólidos de porosidad controlada.<sup>[39]</sup> Especialmente relevante es la preparación de carbón con mesoporosidad ordenada (carbones CMK)<sup>[40]</sup> a partir de MCM-48 (cúbico)<sup>[41]</sup> y SBA-15 (hexagonal)<sup>[42]</sup> mediante polimerización y posterior carbonización de alcohol furfurílico sobre la superficie del molde. Entre las dificultades de esta técnica de síntesis restringida en el espacio, es necesario destacar la necesidad de preparar réplicas continuas y suficientemente rígidas que permitan la eliminación del molde, lo que suele hacerse incrementando la concentración del precursor o repitiendo este proceso varias veces. La preparación del molde, que, en general, se elimina tras el proceso de réplica y los bajos rendimientos son otros de los inconvenientes que suelen destacarse de este método que, sin embargo, permite replicar materiales con gran precisión desde la escala nanométrica a la forma macroscópica de la pieza.<sup>[39]</sup>

### **Autoensamblaje a varias escalas: dinámica y características generales**

El autoensamblaje es un proceso de organización espontánea de componentes individuales en estructuras complejas, generalmente simétricas, mediante interacciones débiles.<sup>[43]</sup> Éste es un fenómeno que encontramos con frecuencia en la naturaleza<sup>[44]</sup> y de creciente importancia en procesos tecnológicos. En lo referente a la construcción de materiales a varias escalas, debemos señalar que el autoensamblaje de moléculas, estructuras biológicas y nanopartículas es una etapa fundamental en la síntesis de estructuras jerarquizadas y la base de los procesos de fabricación ascendente o *bottom-up*.<sup>[3]</sup>

Algunas de las características propias del autoensamblaje molecular son: i) la existencia de componentes individuales previos, ii) la interacción débil –no covalente– entre dichos componentes y iii) la formación dinámica de múltiples supraestructuras en las que la más favorecida será aquella que minimice su energía mediante el mayor número de interacciones entre los componentes individuales.<sup>[39]</sup>

De este modo, la estructura final está prefijada por las características que presentan los componentes individuales tales como funcionalidad, química superficial, carga, forma y tamaño, polarizabilidad y propiedades magnéticas. Por lo tanto, la fabricación, modificación y funcionalización de los componentes individuales, son etapas previas y fundamentales en la construcción de estructuras a mayor escala.

Una de las características más sobresalientes del autoensamblaje es la jerarquización.<sup>[1,6,45]</sup> Los componentes individuales se integran en estructuras complejas que, a su vez, se organizan en arquitecturas superiores en la escala jerárquica hasta la formación del edificio final que constituye el sólido. La formación de este tipo de estructuras es común en la química supramolecular y en muchos sistemas biológicos. Los sólidos jerarquizados se caracterizan también por presentar propiedades que no poseen los componentes individuales.

En este sentido, es especialmente relevante el trabajo conjunto de G. Whitesides y G. Stucky relativo a la síntesis de distintos óxidos metálicos jerarquizados en múltiples escalas mediante técnicas sol-gel combinando el autoensamblaje de surfactantes neutros, el uso de plantillas esféricas de poliestireno y moldes con huecos micrométricos (*micromolding*).<sup>[3]</sup> Como se muestra esquemáticamente en la Figura 8, los materiales descritos presentan varios niveles de organización que van desde unos pocos nanómetros a cientos de micrómetros. Este trabajo muestra la posibilidad de integrar algunas de las técnicas aquí descritas para construir materiales ordenados a varias escalas.

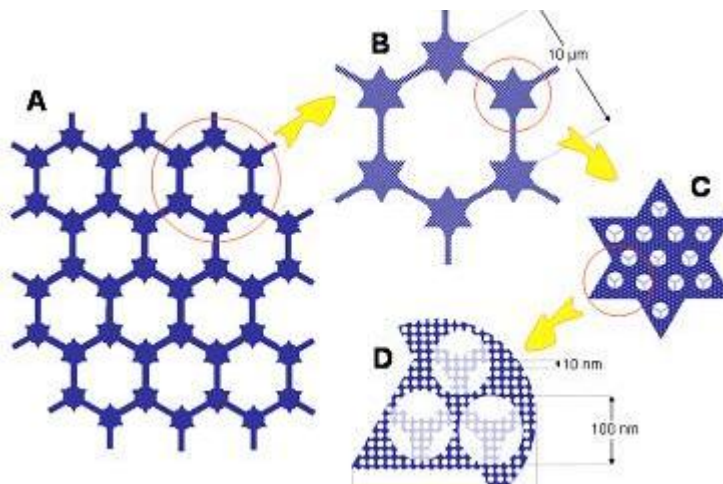


Figura 8. Esquema de sílice jerarquizada a varias escalas mediante la combinación de distintas técnicas de síntesis. a) Patrón ordenado preparado mediante micromoldes (sellos). Estas estructuras se extienden sobre cientos de micras, b) Elemento de repetición del patrón micrométrico, c) Detalle en el que se observan los macroporos de 100 nm de diámetro preparados con plantillas esféricas de látex, y d) Detalle a más aumentos en el que se observan los macroporos y mesoporos ordenados en una superestructura cúbica generada mediante autoensamblaje del surfactantes neutros. Nota: Las dimensiones no están a escala.

Un buen ejemplo de integración de las técnicas que hemos descrito, es el uso del autoensamblaje para preparar entidades supramoleculares que pueden usarse como plantillas en la síntesis de sólidos. En el caso de la síntesis de zeolitas, las plantillas deben cumplir simultáneamente un gran número de requisitos: i) presentar una hidrofobicidad adecuada, ii) tendencia débil a formar complejos con el disolvente, iii) formar tantas interacciones van der Waals con la superficie interior de la zeolita como sea posible, pero sin producir deformación y iv) ocupar de forma eficiente la cavidad de la zeolita.<sup>[4,9-12]</sup> Para zeolitas con cavidades grandes, es difícil encontrar moléculas individuales que cumplan todos estos requisitos simultáneamente. Recientemente, el grupo del profesor A. Corma ha demostrado experimentalmente que es posible evitar esta limitación construyendo plantillas voluminosas a partir de otras más pequeñas. Así, el autoensamblaje de dos plantillas poliaromáticas mediante la formación de un dímero catiónico a través de interacciones  $\pi$ - $\pi$  da lugar a una plantilla de mayor tamaño que puede ser utilizada directamente en la síntesis de zeolitas. Gracias a esta técnica ha sido posible preparar, por primera vez, una zeolita tipo LTA sin la adición de aluminio (ITQ-29). Este material es muy estable y presenta buenas propiedades de adsorción y separación de gases en presencia de agua y otros compuestos polares. La adición deliberada de aluminio permite preparar catalizadores de craqueo de olefinas con buena selectividad hacia productos lineales.<sup>[46]</sup>

### **Estrategias sintéticas biomiméticas: hacia una aproximación multidisciplinar**

La naturaleza nos ofrece una gran variedad de estructuras biológicas organizadas en múltiples escalas, multifuncionales y adaptadas al medio.<sup>[44]</sup> Su formación ocurre en condiciones suaves – generalmente a pH neutro y a temperatura ambiente– y a bajas concentraciones de los reactivos. Además, estos procesos ocurren con rendimientos energéticos altos haciendo uso de materiales que se reutilizan continuamente. No hay duda de que, a pesar de los grandes avances en la preparación de nuevos materiales sintéticos, aún tenemos mucho que aprender de la naturaleza (ver Figuras 9 y 10).

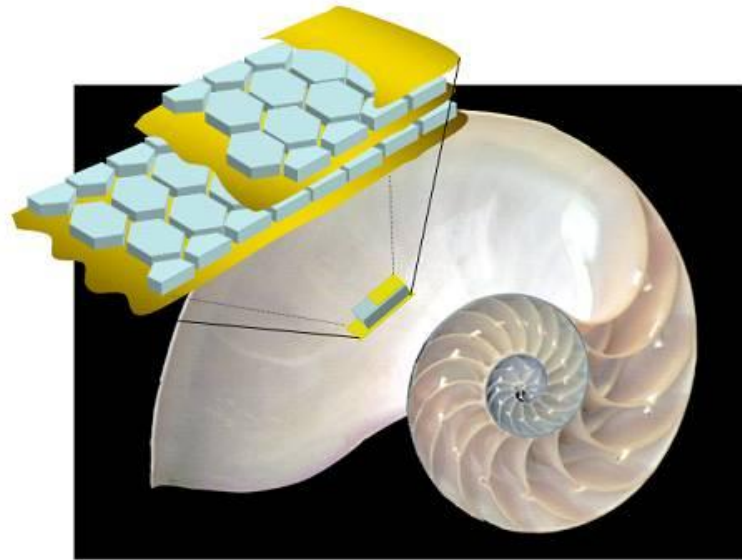


Figura 9. El nácar, como el que cubre la superficie del Nautilus que se muestra en la figura, es un excelente ejemplo de material compuesto bioinorgánico organizado a nivel nanoscópico con excelentes propiedades mecánicas. El esquema de la microestructura del nácar muestra los cristalitas hexagonales de aragonito ( $\text{CaCO}_3$ ) entre las láminas de la proteína conchiolina.

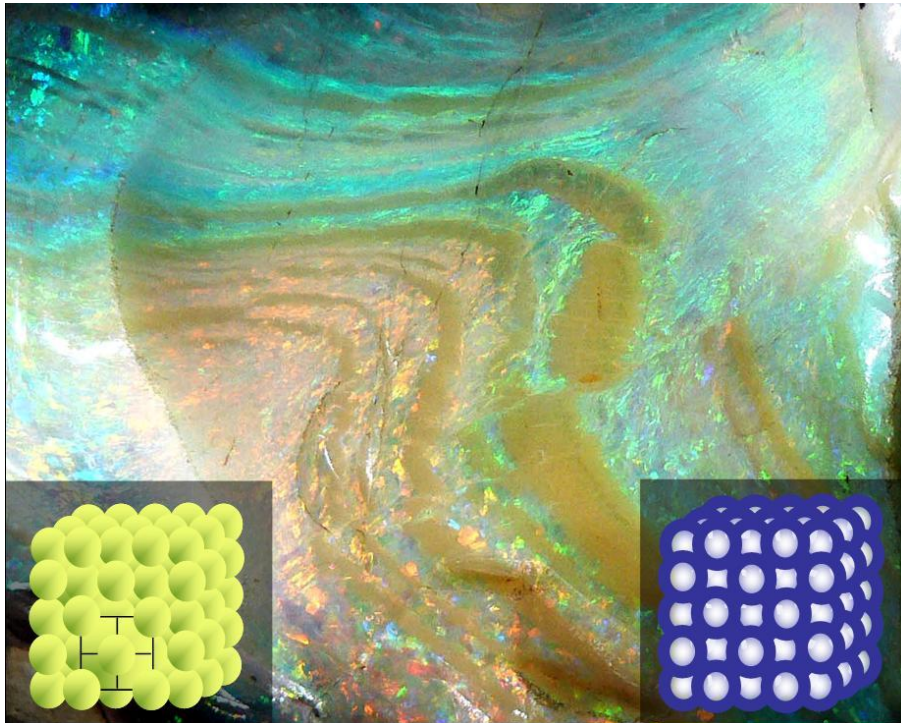


Figura 10. Detalle de un ópalo. Esta gema semipreciosa presenta un juego de colores característico debido a su estructura constituida por un empaquetamiento ordenado de microesferas de sílice (recuadro inferior izquierdo). Es posible replicar estas estructuras artificialmente y utilizarlas como moldes para construir una red tridimensional de huecos (recuadro inferior derecha) conocida como ópalo inverso. Esta arquitectura periódica de huecos es la base de los

cristales fotónicos, los cuales tienen la propiedad de afectar la propagación de ondas electromagnéticas en función del tamaño y ordenamiento de huecos.

Como ocurre en muchos procesos celulares, la formación de estructuras biológicas rígidas está controlada por proteínas especialmente diseñadas para esta función, lo que permite llevar a cabo este proceso de forma muy eficiente y selectiva. Un buen ejemplo de bioestructuras inorgánicas son los exoesqueletos de numerosos microorganismos marinos, tales como, diatomeas y radiolarios. Estos materiales bioinorgánicos, que sirven de elemento estructural y de protección, son extremadamente complejos, generalmente, simétricos y específicos de cada especie.<sup>[47]</sup>

Entre los distintos organismos que presentan exoesqueletos destacan por su abundancia y variedad las diatomeas.<sup>[48]</sup> Se han identificado tres familias de proteínas en la matriz orgánica de la pared celular de estos microorganismos marinos.<sup>[49]</sup> Entre ellas, las silafinas son responsables de inducir y regular la formación de sílice a temperatura ambiente y pH neutro. La presencia simultánea de especies cargadas positiva y negativamente en la silafina permite el autoensamblaje vía interacciones electrostáticas intermoleculares, dando lugar a plantillas supramoleculares que inducen la formación y organización de la sílice.<sup>[50]</sup>

De forma simultánea al estudio del mecanismo de formación de biosílice en organismos vivos,<sup>[37, 49]</sup> en los últimos años ha crecido el interés en la preparación de análogos sintéticos a las proteínas responsables de este proceso. Mediante el uso de técnicas combinatoriales se han podido identificar polipéptidos que inducen la formación de sílice en condiciones fisiológicas.<sup>[51]</sup> Con estos polipéptidos se han preparado recientemente distintas estructuras bidimensionales y tridimensionales de sílice.<sup>[52]</sup>

En un trabajo a la vez elegante y conceptualmente atractivo, S. Che y colaboradores utilizan surfactantes de origen biológico en la preparación de sílice mesoporosa quiral.<sup>[53]</sup> La sustitución de la amina cuaternaria del surfactante utilizado en la síntesis de MCM-41 por el aminoácido alanina induce quiralidad en la micela responsable de la formación de los mesoporos en el material final (Figura 11). Mediante esta simple modificación, los autores son capaces de fabricar una versión quiral de la sílice MCM-41. Uno de los pasos clave de esta síntesis es la transferencia de la quiralidad del surfactante al sólido, lo que se lleva a cabo mediante interacción electrostática entre el aminoácido terminal y el precursor inorgánico. Gracias a esta estrategia a medio camino entre la biomimética y la síntesis de nanomateriales, es posible preparar sólidos con porosidad quiral. Los autores proponen el uso de estos materiales en catálisis y separación de productos químicos y farmacéuticos enantioméricamente puros.<sup>[53]</sup>

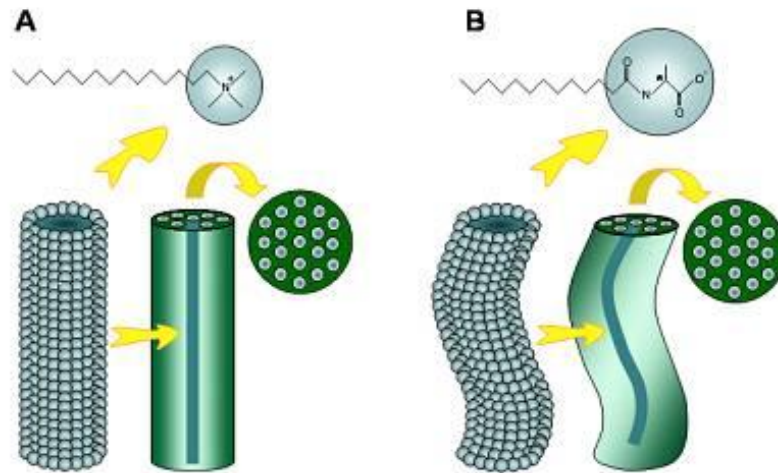


Figura 11. a) El surfactante catiónico hexadeciltrimetilamonio forma micelas tubulares que se autoensamblan en superestructuras hexagonales responsables de la formación de mesoporosidad en la sílice MCM-41, b) Un surfactante similar, con el aminoácido alanina como grupo polar, se organiza en estructuras tubulares quirales que permiten preparar réplicas quirales de la MCM-41.

Podemos hacer uso, también es este caso, de la combinación de síntesis con plantillas y síntesis restringidas espacialmente, para preparar réplicas inorgánicas de organismos vivos utilizados como moldes. El virus del mosaico del tabaco es un cilindro de 300 nm de longitud y 18 nm de diámetro, compuesto de 2.130 proteínas idénticas que siguen una hélice dextrógira asociada a una hebra de ARN.<sup>[54]</sup> Estas estructuras son relativamente estables química y térmicamente. Su química superficial se caracteriza por la repetición de cadenas laterales de aminoácidos específicos. Estas buenas propiedades han hecho que el virus del mosaico del tabaco se utilice como biomolde para la preparación de una gran variedad de sólidos nanoestructurados a base de sílice, óxidos y sulfuros metálicos<sup>[55,54]</sup> y como soporte de nanopartículas de varios metales,<sup>[57]</sup> en un intento de hacer réplicas metálicas del virus.<sup>[58]</sup> La naturaleza biológica del molde abre la posibilidad de utilizar tecnología recombinante para diseñar superficies con las propiedades deseadas.<sup>[58]</sup>

El uso de estructuras biológicas como moldes no está limitado a la escala del nanómetro. Es posible utilizar biomoldes más grandes. Además, podemos combinar el uso de biomoldes con otras técnicas para dar lugar a estructuras jerárquicas de origen biológico. Un ejemplo especialmente atractivo por su multidisciplinaridad es el descrito por S. A. Davis y colaboradores.<sup>[59]</sup> En él se combina el uso de filamentos multicelulares de bacterias (biomolde) con el de surfactantes catiónicos capaces de producir mesoporosidad ordenada mediante autoensamblaje molecular. Como se muestra en la Figura 12, la bacteria *Bacillus subtilis* se ordena espontáneamente en superestructuras multicelulares en filamentos de varios milímetros de longitud y unas 200 micras de espesor. La infiltración de una disolución del precursor inorgánico (tetraortosilicato) y el surfactante (bromuro de hexadeciltrimetilamonio) produce la formación de sílice con mesoporosidad hexagonal (MCM-41)

en los espacios intercelulares. La calcinación del material biorgánico/inorgánico produce monolitos de varios milímetros de longitud con macroporos de cientos de nanómetros formados por paredes de sílice mesoporosa tipo MCM-41.

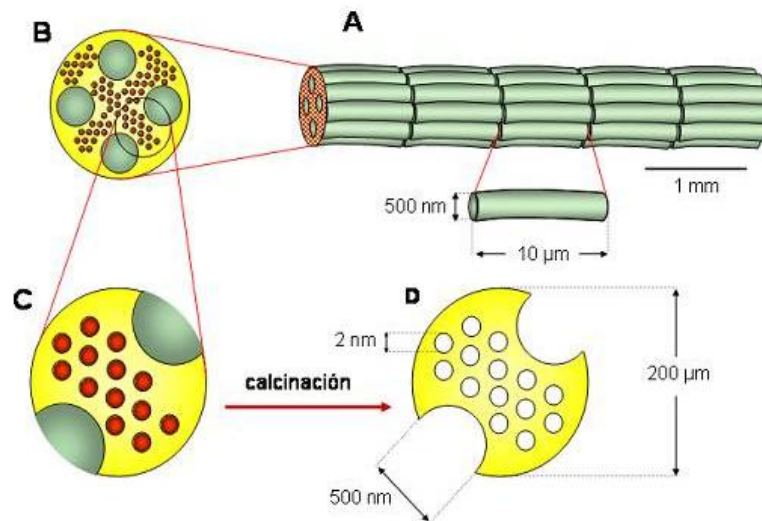


Figura 12. a) Filamento multicelular de la bacteria *Bacillus subtilis* de varios milímetros de longitud y unas 200 micras de espesor, b) Sección transversal del filamento en el que se observa la bacteria utilizada como biomolde (en verde), el espacio intercelular (amarillo) y las micelas de surfactante (en rojo), c) Detalle en el que se observan las micelas de surfactante autoensambladas en hexagonal, d) Tras la calcinación se obtiene un monolito alargado de varios milímetros de longitud, formado por macroporos de 500 nm de diámetro y mesoporos de 2 nm de diámetro ordenados hexagonalmente (MCM-41). Nota: Las dimensiones no están a escala.

Además del uso de estructuras biológicas como plantillas de materiales nanoestructurados, es posible utilizar sólidos para encapsular material biológico en el interior de sólidos porosos. Gracias a esta alternativa sintética se ha podido encapsular enzimas que, una vez inmovilizadas, mantienen su actividad catalítica.<sup>[60,61]</sup> Además, es posible separar el material compuesto bioinorgánico del medio de reacción y reutilizarlo repetidamente. La precipitación de sílice requiere condiciones agresivas, por ejemplo, pH alcalino, que no son compatibles con la estabilidad de las biomoléculas que se pretenden inmovilizar. Para solventar este problema es posible utilizar silafinas y otros polipéptidos o poliaminas que induzcan la formación de la sílice en condiciones suaves, previniendo así la desnaturalización de la biomolécula. Siguiendo esta estrategia sintética, se ha inmovilizado la enzima butirilcolinesterasa en sílice con rendimientos del 90% en unos pocos segundos mediante el uso del péptido sintético R5, que es una de las unidades repetitivas del polipéptido natural silafina. El material compuesto bioinorgánico presenta mayor estabilidad térmica que la enzima en disolución. Ensayos catalíticos en lecho fijo y en lecho fluidizado indican que el material inmovilizado conserva su actividad catalítica y que ésta se mantiene con el tiempo y tras sucesivos usos. Los autores de este trabajo aseguran que este método es general y puede aplicarse a otras enzimas.<sup>[61]</sup>

## Conclusiones

La construcción de materiales a partir de componentes más sencillos (técnicas ascendentes o *bottom-up*) está basada en interacciones débiles (puentes de hidrógeno, hidrofóbico/hidrofílico, compensación de cargas, etc.), en condiciones de síntesis suaves y en el uso de precursores moleculares o coloidales. Estas características hacen que la síntesis de muchos nanomateriales ocurra en condiciones de control cinético, posibilitando la obtención de una gran variedad de estructuras mediante un control preciso de las condiciones de síntesis. Gracias a estas técnicas sintéticas, es posible organizar un mismo sólido en una gran variedad de estructuras y por lo tanto conferirle nuevas propiedades.

El uso de moléculas orgánicas en la síntesis de sólidos inorgánicos (plantillas, surfactantes y microemulsiones) permite preparar materiales porosos cuyas características pueden ajustarse variando parámetros de síntesis. La imposición de interfases (agua/orgánico, líquido/gas) y restricciones estructurales y morfológicas permiten organizar la materia en múltiples escalas dando lugar a sólidos jerarquizados. El control preciso de un mismo compuesto a varios niveles permite modular sus propiedades combinando características propias con otras que emergen de la estructuración tales como texturales, mecánicas, ópticas, electrónicas y magnéticas.

La versatilidad de las técnicas sintéticas aquí descritas, así como la enorme creatividad mostrada por los grupos que investigan en este campo, nos invitan a pensar que en los próximos años seguiremos sorprendiéndonos con nuevos materiales con hermosas estructuras organizadas a múltiples escalas. Algunos de los materiales descritos por estos grupos se están aplicando en campos tan diversos como la catálisis, la separación, el transporte de fluidos, el suministro controlado de medicamentos y almacenamiento de gases, compuestos orgánicos, contaminantes y energía.<sup>[2]</sup>

La naturaleza es sin duda una excelente fuente de inspiración. No sólo por la complejidad y perfección de las bioestructuras que presentan numerosos organismos vivos, sino por cómo es capaz de fabricarlas, en condiciones extremadamente suaves, minimizando el uso de la energía y reciclando una y otra vez los materiales que utiliza. Sin duda, hemos de tomar buena nota de que es posible avanzar en la construcción de nuevos y mejores materiales haciendo un uso más eficiente de los recursos naturales.

## Agradecimientos

El autor agradece a Pascual Román, Nazario Martín y Emilio Morán por sus acertados comentarios y sugerencias durante la elaboración de este artículo y al Ministerio de Educación y Ciencia por el apoyo económico recibido a través del programa Ramón y Cajal (PR6637/03).

## Referencias

- [1] G. J. de A. A. Soler-Illia, C. Sanchez, B. Lebeau, J. Patarin, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 4093–4138.
- [2] S. Mann, S. L. Burkett, S. A. Davis, C. E. Fowler, N. H. Mendelson, S. D. Sims, D. Walsh, N. T. Whilton, *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 2300–2310.
- [3] P. Yang, T. Deng, D. Zhao, P. Feng, D. Pine, B. F. Chmelka, G. M. Whitesides, G. D. Stucky, *Science*, **1998**, *282*, 2244–2246.
- [4] A. Corma, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 2373–2419.
- [5] G. Ozin, A. Arsenault, *Nanochemistry: A Chemical Approach to Nanomaterials*, Royal Society of Chemistry, London, **2005**
- [6] Z-Y Yuan, B-L Su, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 663–677.
- [7] WTEC Panel Report on Nanostructure Science and Technology: R&D Status and Trends in Nanoparticles, Nanostructured Materials and Nanodevices. Se puede encontrar en: <http://www.nano.gov>.
- [8] S. L. Burkett, M. E. Davis, *J. Chem. Phys.* **1994**, *98*, 4647–4653.
- [9] *Materiales zeolíticos: síntesis, propiedades y aplicaciones* (Eds.: J. García Martínez, J. Pérez Pariente), Publicaciones Universidad de Alicante, Alicante, **2003**.
- [10] *Handbook of Zeolite Science and Technology* (Eds.: S. M. Auerbach, K. A. Carrado, P. K. Dutta), Marcel Dekker, Inc., Nueva York, **2003**
- [11] *Introduction to Zeolite Science and Practice*, de la serie Studies in Surface Science and Catalysis 137 (Eds.: H. van Bekkum, E. M. Flanigen, P. A. Jansen), Elsevier, Amsterdam, 2001
- [12] Página web de la International Zeolite Association : <http://www.iza-online.org>
- [13] M. Antonietti, *Curr. Opin. Colloid Interf. Sci.* **2001**, *6*, 244–248.
- [14] C. Galliot, C. Larré, A.–M. Caminade, J.–P. Majoral, *Science*, **1997**, *277*, 1981–1984.
- [15] G. J. de A. A. Soler-Illia, E. L. Crépaldi, D. Grosso, C. Sanchez, *Curr. Opin. Colloid Interf. Sci.* **2003**, *8*, 109–126.
- [16] A. Stein, *Micropor. Mesopor. Mat.* **2001**, *44-45*, 227–239.
- [17] A. Imhof, D. J. Pine, *Nature* **1997**, *389*, 948–951.
- [18] D. Beckwith, R. Christou, G. Cook, C. G. Goltner, P. L. Timms, *Proceedings of Silica 2001, Second International Conference on Silica*, **2001**.
- [19] M. Mertig, L. C. Ciacchi, R. Seidel, W. Pompe, A. De Vita, *Nano Lett.* **2002**, *2*, 841–844.
- [20] T. Douglas, E. Strable, D. Willits, A. Aitouchen, M. Libera, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 415–418.
- [21] J. M. Seddon, M. E. Raimondi, *Mol. Cryst. Liquid. Cryst.* **2000**, *347*, 221–229.

- [22] C. Sanchez, G. J. de A. A. Soler-Illia, F. Ribot, T. Lalot, C.R. Mayer, V. Cabuil, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3061–3083.
- [23] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature* **1992**, *359*, 710–712.
- [24] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Science* **1998**, *279*, 548–552.
- [25] T. Maschmeyer, F. Rey, G. Sankar, J. M. Thomas, *Nature* **1995**, *378*, 159–162.
- [26] a) I. Díaz, C. Márquez-Álvarez, F. Mohino, J. Pérez-Pariente, E. Sastre, *J. Catal.* **2000**, *193*, 283-294, b) I. Díaz, C. Márquez-Álvarez, F. Mohino, J. Pérez-Pariente, E. Sastre, *J. Catal.* **2000**, *193*, 295-302, c) I. Díaz, F. Mohino, J. Pérez-Pariente, E. Sastre, *Appl. Catal. A* **2001**, *205*, 19-30, d) M. Boveri, J. Aguilar-Pliego, J. Pérez-Pariente, E. Sastre, *Catal. Today* **2005**, *107*, 868-873.
- [27] Q. Yang, J. Liu, J. Yang, M. P. Kappor, S. Inagaki, C. Li, *J. Catal.* **2004**, *228*, 265-272.
- [28] J. Y. Ying, C. P. Mehnert, M. S. Wong, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 56–77.
- [29] J. Ying, J. Garcia-Martinez, T. Lancaster (Massachusetts Institute of Technology), US Patent 60/556,976, **2005**.
- [30] a) J. Ying, J. Garcia-Martinez, US Patent 10/830,714, **2004**. b). J. Garcia-Martinez (Massachusetts Institute of Technology, Rive Technology), PCT/US05/14256, **2005**. c) J. Garcia-Martinez (Massachusetts Institute of Technology, Rive Technology), PCT/US05/14129, **2005**.
- [31] P. K. Dutta, M. Jakupca, K. S. N. Reddy, L. Salvati, *Nature* **1995**, *374*, 44–46.
- [32] M. Wu, T. Fujii, G. L. Messing, *J. Non-Cryst. Sol.* **1990**, *121*, 407–412.
- [33] A. Dong, Y. Wang, Y. Tang, N. Ren, Y. Zhang, Y. Yue, Z. Gao, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 926–929.
- [34] S. Schacht, Q. Huo, I. G. Voight-Martin, G. D. Stucky, F. Schuth, *Science* **1996**, *273*, 768–771.
- [35] B. Tian, S. Che, Z. Liu, X. Liu, W. Fan, T. Tatsumi, O. Terasaki, D. Zhao. *Chem. Commun.* **2003**, 2726–2727.
- [36] A. A. Eliseev, K. S. Napolskii, A. V. Lukashin, Y. D. Tretyakov, *J. Magn. Magn. Mater.* **2004**, 1609–1611.
- [37] Y. Sakamoto, A. Fukuoka, T. Higuchi, N. Shimomura, S. Inagaki, M. Ichikawa, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 853-858.
- [38] P. V. Adhyapak, P. Karandikar, K. Vijayamohan, A. A. Athawale, A. J. Chandwadkar, *Mater. Lett.* **2004**, *58*, 1168–1171.
- [39] A.-H. Lu, F. Schüth, *C. R. Chimie* **2005**, *8*, 609–620.

- [40] R. Ryoo, S. H. Joo, M. Kruk, M. Jaroniec, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 677–681.
- [41] R. Ryoo, S. H. Joo, S. Jun, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 7743–7746.
- [42] S. Jun, S.H. Joo, R. Ryoo, M. Kruk, M. Jaroniec, Z. Liu, T. Oksuna, O. Terasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10712–10713.
- [43] G. M. Whitesides, B. Grzybowski, *Science* **2002**, *295*, 2418–2421.
- [44] P. Ball, *The Self-Made Tapestry: Pattern Formation in Nature*, Oxford University Press, Oxford, **1999**.
- [45] G. A. Ozin, *Chem. Commun.* **2000**, 419–432.
- [46] a) A. Corma, F. Rey, J. Rius, M. J. Sabater, S. Valencia, *Nature* **2004**, *431*, 287–290, b) A. Corma, F. Rey, S. Valencia, ES Patent 2/245,588 **2005**
- [47] J. Pickett-Heaps in *The cell biology of diatom valve formation. Progress in Phycological Research* (Eds.: F. E. Round, D. J. Chapman), Biopress, Bristol, **1990**.
- [48] F. E. Round, R. M. Crawford, D. G. Mann, *Diatoms: Biology and Morphology of the Genera*, Cambridge University Press, Cambridge, **1990**.
- [49] C. W. P. Foo, J. Huang, D. L. Kaplan, *Trends Biotechnol.* **2004**, *22*, 577–585.
- [50] N. Kroger, S. Lorenz, E. Brunner, M. Sumper, *Science* **2002**, *298*, 584–586.
- [51] R. R. Naik, L. Brott, S. J. Clarson, M. O. Stone, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2002**, *2*, 95–100.
- [52] R. R. Naik, P. W. Whitlock, F. Rodriguez, L. L. Brott, D. D. Glawe, S. J. Clarson, M. O. Stone, *Chem. Commun.* **2003**, 238–239.
- [53] S. Che, Z. Liu, T. Ohsuna, K. Sakamoto, O. Terasaki, T. Tatsumi, *Nature* **2004**, *429*, 281–284.
- [54] G. Stubbs, *Semin. Virol.* **1990**, *1*, 405–412.
- [55] W. Shenton, T. Douglas, M. Young, G. Stubbs, S. Mann, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 253–256.
- [56] C. E. Fowler, W. Shenton, T. Douglas, G. Stubbs, S. Mann, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 1266–1269.
- [57] M. Knez, M. Sumser, A. M. Bittner, C. Wege, H. Jeske, S. Kooi, M. Burghard, K. Kern, *J. Electroanal. Chem.* **2002**, *522*, 70–74.
- [58] E. Dujardin, C. Peet, G. Stubbs, J. N. Culver, S. Mann, *Nano Lett.* **2003**, *3*, 413–417.
- [59] S. A. Davis, S. L. Burkett, N. H. Mendelson, S. Mann, *Nature* **1997**, *385*, 420–423.
- [60] H. R. Luckarift, J. C. Spain, R. R. Naik, M. O. Stone, *Nat. Biotechnol.* **2004**, *22*, 211–213.
- [61] J. Kim, J. K. Park, H.-K. Kim, *Colloids Surf., A* **2004**, *241*, 113–117.