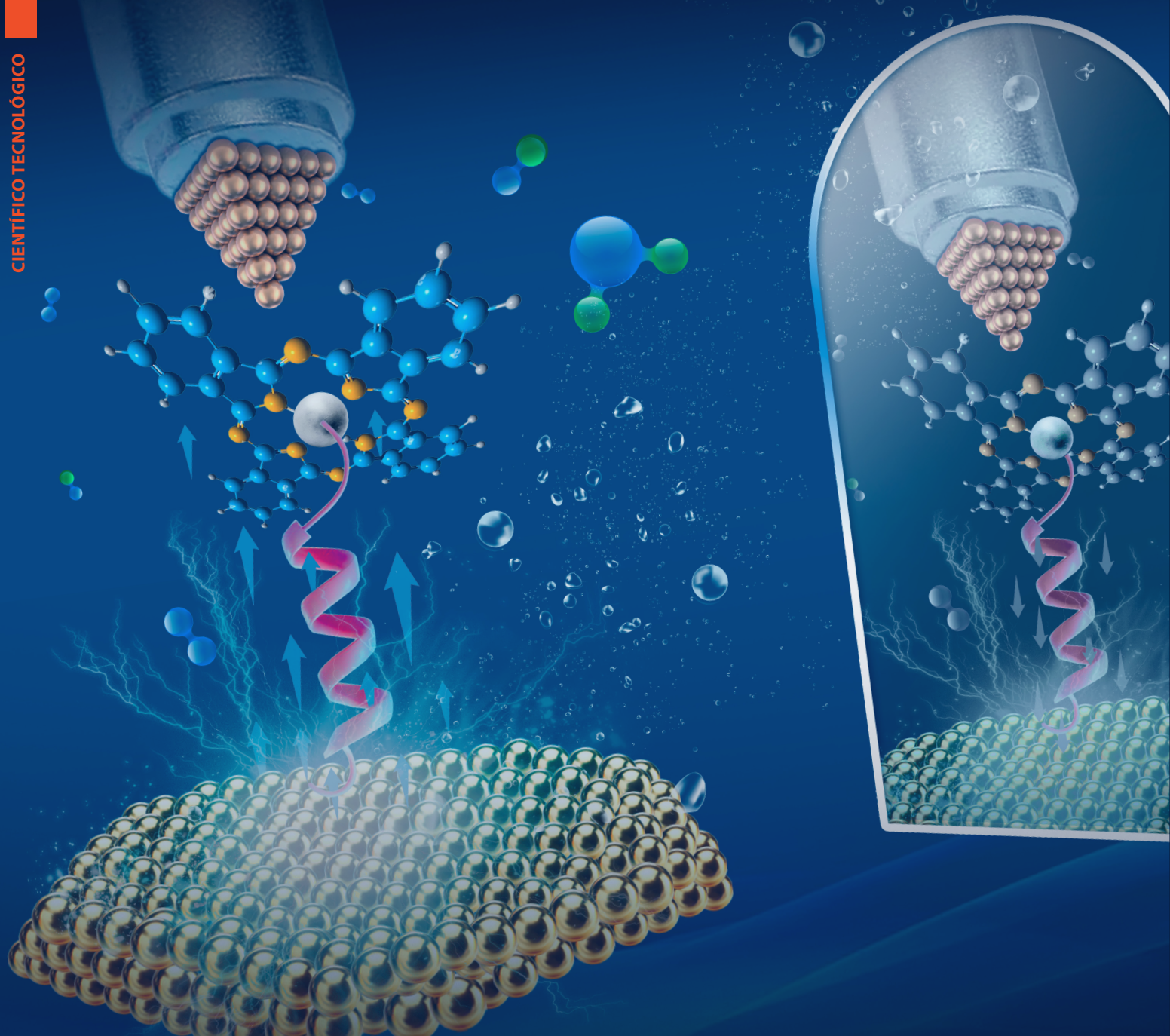




NANODISPOSITIVOS

PARA CONVERSIÓN DE ENERGÍA BASADOS EN SELECTIVIDAD DE ESPÍN

 Ana María Méndez-Torres

Doctora en Química

(Artículo basado en su trabajo publicado en Ref. [13]
el cual fue adaptado para los lectores de esta revista)

El efecto de selectividad de espín inducido por quiralidad (CISS) es un fenómeno que ha revolucionado el campo de la electrocatálisis. En este artículo, se explica el desarrollo y diseño racional de nano-dispositivos basados en monocapas-autoensambladas de péptidos quirales unidos a electrocatalizadores de hierro para su uso en sistemas de conversión de energía, específicamente para promover la reacción de reducción de oxígeno (RRO). Reacción involucrada en celdas de combustibles H_2/O_2 y baterías de aire.

Las actuales políticas energéticas que tiene nuestro país plantean como desafío eliminar antes del 2050 la generación de energías provenientes de fuentes energéticas en base a carbono no-neutral [1]. En este contexto, los sistemas de conversión de energía electroquímica, tales como las celdas de combustible H_2/O_2 , representan excelentes fuentes de energía limpias para diversos usos, principalmente en electromovilidad (**Figura 1(a)**) [2]. En estos sistemas, una de las reacciones fundamentales es la reacción de reducción de oxígeno (RRO). La RRO es una reacción multielectrónica que en medio acuoso se lleva a cabo principalmente por dos vías de reducción: (i) mediante un proceso de transferencia de $4e^-$ (electrones), donde el producto de reacción es H_2O y (ii) mediante la transferencia de $2e^-$ (electrones) para obtener H_2O_2 . En los procesos catódicos que se llevan a cabo en celdas de combustible y baterías de aire, la prioridad es direccionar la reacción vía $4e^-$ para obtener una mayor densidad de corriente y, por lo tanto, mayor energía de la reacción (**Figura 1(b)**).

La cinética de RRO en la mayoría de los materiales electródicos es bastante lenta y, para llegar a velocidades compatibles con su aplicabilidad a nivel industrial, se requiere utilizar **catalizadores** [3]. Entre los catalizadores de metales “no-preciosos”, se encuentran las metalofteralocianinas (MPCs) de diferentes metales de transición [4]. Las **MPcs**, son complejos de tipo MN_4 , donde la estructura interna es común a una variedad de biomoléculas como clorofila, citocromo c, hemoglobina, mioglobina, etc. En general, estos compuestos son planos rígidos, con un sistema anular altamente deslocalizado, lo que les permite sufrir procesos redox altamente reversibles, con el mínimo de reorganización molecular, siendo esto, un factor crucial para participar como mediadores redox en múltiples procesos de transferencia de carga [5]. En estos complejos, el **centro metálico es el sitio activo** y su reactividad puede ser modulada cambiando la naturaleza del metal central o modificando la estructura del ligando macrocíclico (con sustituyentes periféricos y no periféricos). En esta dirección, se han establecido **descriptores de reactividad** en MN_4 para RRO, tales como: (i) Número de electrones en el nivel “d” del metal central de las MPcs; (ii) la dureza intermolecular donador-aceptor; (iii) energía de unión (Metal-O₂) y (iv) los potenciales redox del metal central $M^{n+}/M^{(n-1)+}$ [4]. Los descriptores (iii) y (iv) están directamente relacionados, ya que la energía de unión es esencial para romper el enlace O-O. Cada uno de estos descriptores, se han obtenido mediante correlaciones de actividad electrocatalítica para RRO en superficies electródicas modificadas superficialmente con estos complejos [6]. Entre

las MPcs, la ftalocianina de hierro (FePc) (**Figura 1(c)**) es uno de los complejos que presenta mayor actividad electrocatalítica para la RRO (vía $4e^-$), siendo el sitio activo el centro de hierro, que interactúa directamente con la molécula de O_2 en el proceso de “back bonding” [7,8].

En el presente artículo, se desarrollaron nano-dispositivos de FePc autoensamblados a la superficie de un electrodo de oro utilizando péptidos quirales (enantiómeros L y D), formando sistemas quirales auto-ensamblados (CSAFePc), para evaluar el efecto de Selectividad de Espín Inducido Quiralmente (*Chiral-Induced Spin Selectivity*, CISS) en la actividad electrocatalítica de la RRO.

El efecto CISS es un fenómeno multidisciplinario con implicaciones en Química, Física y Biología. Este efecto fue publicado por primera vez por Naaman y colaboradores en la revista Science el año 1999 [9]. El efecto CISS se refiere a la transferencia de forma selectiva de electrones con una orientación de espín preferente (por sobre la otra) a través de materiales o moléculas quirales, como son los péptidos (L y D) (**Figura 1(d)**) [10].

Los catalizadores moleculares autoensamblados de FePc, unidos a superficies electródicas mediante alambres moleculares axiales, que corresponden a péptidos L y D de secuencia aminoácida $NH_2(AAK)_nM$, donde A=Alanina, K=Lisina, y M=Mentonina, que poseen diferente longitud donde $n=1-4$, constituyen potentes plataformas experimentales para construir

nano-dispositivos electrocatalíticos que promuevan la RRO (**Figura 1 (e)**). Como se mencionó anteriormente, en la FePc el sitio activo en el centro metálico, y este es capaz de aceptar ligandos axiales explanares por encima y por debajo del plano del complejo, lo que permite sintonizar las propiedades electrónicas del sitio activo. La estructura de estos ligandos axiales o alambres moleculares permiten modular la transferencia de electrones a través del circuito auto-ensamblado considerando que los electrones van desde el electrodo (donante de electrones) al Fe-O₂ que es aceptor. El O_2 es una molécula paramagnética (que posee electrones desapareados), lo que resulta interesante explorar el estado de espín de los electrones implicados que son transportados a través del circuito FePc-O₂. Es por esto, que en este trabajo se ha estudiado que es lo que ocurre con el transporte de electrones dependiente del espín (S-DET) en estos sistemas CSAFePc utilizando la técnica de microscopía de efecto túnel polarizada por espín (SP-STM-BJ). Los péptidos quirales que poseen filtrado de espín desencadenan un proceso de S-DET debido al efecto CISS. Este efecto surge del campo electrostático de las moléculas quirales que actúa sobre los electrones, y puede expresarse como un campo magnético efectivo que actúa a lo largo de la estructura molecular de cada péptido estabilizando una orientación de espín por sobre la otra. Los hallazgos de este artículo han permitido determinar que la quiralidad y la longitud de los péptidos unidos a la FePc influyen en los factores termodinámicos y cinéticos de la RRO.

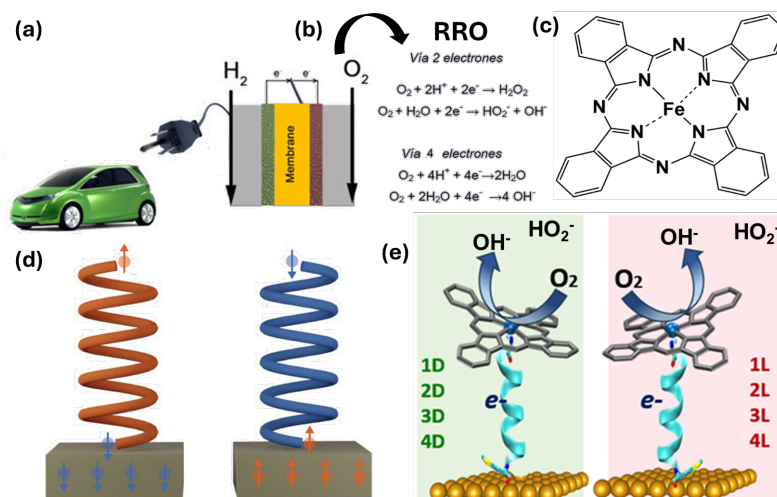


Figura 1

(a) Esquema electromovilidad utilizando una celda de combustible H_2/O_2 . Imagen adaptada de sitio web de Min-Rui Gao [11]. (b) Reacción de reducción de oxígeno (RRO) en medio básico vía 2 y 4 e^- . (c) Estructura química de ftalocianina de hierro, FePc. (d) Esquema de dos moléculas quirales con estructura helicoidal que presentan efecto de selectividad de espín inducido por quiralidad (CISS [12]. (e) Esquemas de sistemas quirales auto-ensamblados (CSAFePc) sobre oro evaluados en este artículo científico. Los alambres moleculares utilizados fueron péptidos quirales (L y D) de secuencia aminoácida $NH_2(AAK)_nM$, que poseen distinta longitud ($n=1-4$) para evaluar el efecto CISS sobre la RRO en medio básico [13].

Desarrollo y Análisis

Mediante la estrategia "bottom-up" (de abajo hacia arriba) se funcionalizaron superficies de oro con orientación preferencial (111) con dos series de péptidos quirales (**Figura 2 (a, b)**) y posteriormente con el catalizador de hierro, FePc (**Figura 2 (c, d)**). La secuencia aminoacídica de los péptidos quirales corresponde a $NH_2(AAK)_nM$ ($n=1-4$), que permite que la metionina al poseer un grupo $-SCH_3$ se una al oro (grupo ancla), mientras que la alanina al poseer un grupo $-NH_2$ (grupo cabeza), permite que el nitrógeno se una al centro metálico de la FePc. Las dos series de sistemas quirales auto-ensamblados sobre superficies de oro (CSAFePc), se nombran como: Au(111)/(1-4)D (**Figura 2 (c)**) y Au(111)/(1-4)L (**Figura 2 (d)**). Brevemente, las superficies de oro fueron previamente sometidas a un protocolo de limpieza utilizando una solución piraña de $H_2SO_4:H_2O_2$ en una relación de concentración 3:1. Posteriormente, las superficies de oro fueron sometidas a un tratamiento de "recocido" que consiste en aplicar una llama de hidrógeno hasta obtener la orientación preferente de la cara cristalográfica (111) del oro. Luego, las superficies de oro(111) se sumergieron en una solución de péptidos en una mezcla de trifluoroetanol/etanol durante para mantener la estructura helicoidal de α -hélice. Finalmente, las superficies Au(111)/(1-4)D y Au(111)/(1-4)L se sumergieron en una solución de FePc en tetrahidrofurano (THF) [13].

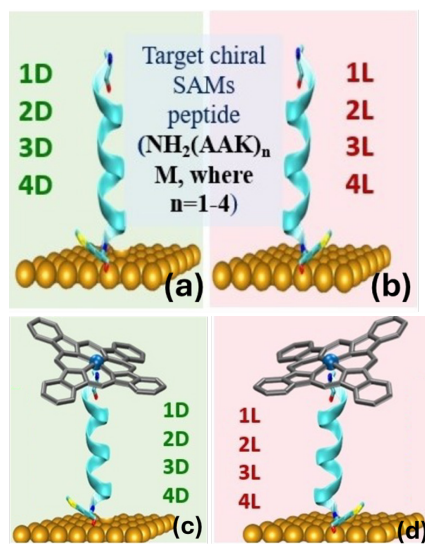


Figura 2

(a) Esquema de funcionalización "bottom-Up" de superficies de oro modificadas con péptidos-D de secuencia aminoacídica $NH_2(AAK)_nM$ ($n=1-4$), y (b) péptidos-L $NH_2(AAK)_nM$ ($n=1-4$). (c) Esquemas de funcionalización "bottom-up" de sistemas quirales auto-ensamblados (CSA-FePc) sobre oro utilizando péptidos-D $NH_2(AAK)_nM$ ($n=1-4$), y (d) sistemas CSAFePc utilizando como ligandos axiales péptidos-L $NH_2(AAK)_nM$ ($n=1-4$).

La caracterización de las propiedades quirales de los péptidos, se realizó a través de dicroísmo circular como se muestra en los espectros de la **Figura 3 (a)**, en donde se observan imágenes especulares de ambos enantiómeros de los péptidos 1D/L, teniendo un patrón aleatorio al igual que los péptidos 2D/L. Mientras que, los péptidos 3D/L y 4D/L presentan una estructura α -hélice.

Por otro lado, se determinó el proceso de transporte de electrones dependiente del espín (S-DET) para caracterizar el efecto CISS de los péptidos quirales 1D/L. Para ello, se determinaron los valores de conductancia (G_0) a través de la técnica de microscopía de barrido de efecto túnel polarizada por espín break-junction (SP-STM-BJ). El resto de los péptidos excedían la longitud molecular para determinar los valores de conductancia (G_0) por SP-STM-BJ. En la **Figura 3 (b, c)** se muestra la configuración sustrato de oro-péptido 1D/L-punta de oro. El sustrato ferromagnético (cubierto con oro) se encuentra sobre un imán de neodimio magnetizado axialmente con el polo sur (S) expuesto al sustrato. Para intensificar el S-DET se aplicó una capa de níquel entre el sustrato y la capa de oro como se muestra en la configuración de la **Figura 3 (f, g)**. Las trazas de conductancia (**Figura 3 (e)**) muestran escalones bien definidos cercanos a valores de conductancia de $10^{-5}G_0$ lo que demuestra la unión de los péptidos entre los dos nano-contacts de oro (sustrato y punta de oro). En la **Figura 3 (d, h)** se muestran los histogramas de conductancia 1D donde se observa un peak que depende de la quiralidad del péptido, ya que aparece a distintos valores de conductancia (G_0).

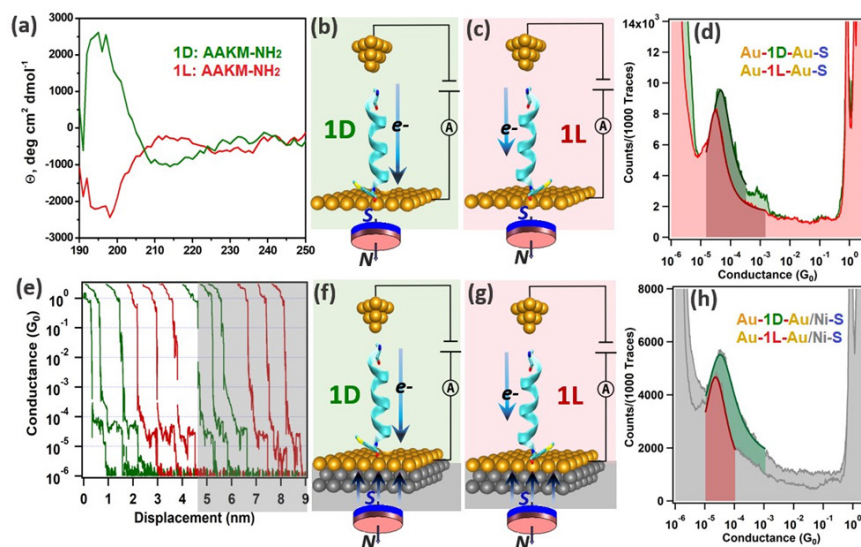


Figura 3

(a) Espectros de dicroísmo circular de los péptidos quirales 1L y 1D. (b), (c), (f) y (g) Esquemas generales de las configuraciones de conductancia de un solo péptido sobre oro. (d) y (h), Histogramas de conductancia unidimensionales para los péptidos quirales 1L y 1D. (e) Trazas de conductancia vs desplazamiento para los péptidos 1D y 1L.

En el caso de la superficie Au/(1D) el valor de conductancia fue mayor respecto a la superficie Au/(1L) (con y sin capa de níquel, ver **Tabla 1**). La magnetización de los sustratos Au/Ni/sustrato/(S)-imán afecta la adsorción de los péptidos a la superficie de oro, ya que en el histograma de conductancia 1D que se muestra en la **Figura 3 (h)** se observa una mayor distribución de las de las trazas de conductancia lo que provoca un ensanchamiento del peak principal. Esto se atribuye a una alineación de los espines de los e⁻ del níquel en contra del flujo del transporte de electrones porque los valores de conductancia disminuyen para ambos péptidos (ver **Tabla 1**). En definitiva, esto podría demostrar que la respuesta S-DET para los péptidos 1D y 1L permitiría caracterizar el efecto CISS.

Tabla 1. Conductancia peptídica, G_0 , obtenida a partir de histogramas de conductancia 1D medidas realizadas a través de la técnica SP-STM-BJ.

Configuración break-junction	Conductancia de un solo péptido / G_0
Au-1D-Au/S	$3.8 \times 10^{-5} \pm 0.70 \times 10^{-5}$
Au-1D-Au/Ni/S	$3.1 \times 10^{-5} \pm 0.02 \times 10^{-5}$
Au-1L-Au-S	$3.0 \times 10^{-5} \pm 0.4 \times 10^{-5}$
Au-1L-Au/Ni/S	$2.3 \times 10^{-5} \pm 0.4 \times 10^{-5}$

S=Pololo Sur del imán

Además, se realizó la caracterización de las monocapas-autoensambladas (SAMs) de los péptidos quirales sobre oro(111) a través de la técnica de electro-desorción reductiva (EDR). En esta técnica se aplica un barrido de potencial catódico, es decir,

desde los potenciales positivos a potenciales negativos como se muestra en el eje de las abscisas de la **Figura 4 (a)** en un medio alcalino. Los tres picos catódicos (I, II y III) que se observan en esta Figura corresponden a diferentes dominios o configuraciones de la monocapa peptídica, dando cuenta de las diferentes densidades de empaquetamiento y orientación molecular. El desplazamiento en los valores de potencial de los picos catódicos de cada uno de los péptidos se debe a la quiralidad y la longitud de estos, por lo tanto, la dirección intrínseca del campo electrostático que tiene el esqueleto de cada péptido quiral y las variaciones en el momento dipolar (MD) podrían influir en la magnetización inherente en la interfase SAMs-péptidos(L-D)/electrodo polarizando fuertemente la interacción Au-SCH₃ de la metionina.

En la **Figura 4 (b)** se observan los gráficos del potencial del pico catódico II (E_{pc}), versus la cantidad de carbonos quirales (chC)_n y el MD. En el caso de la serie de los péptidos-L se produce un desplazamiento del E_{pc} hacia valores de potencial negativos al aumentar los (chC)_n y lo mismo ocurre con el MD. En cambio, para la serie de péptidos-D ocurre un comportamiento opuesto, excepto en las SAMs/péptido-3D que no sigue esta tendencia. Por lo tanto, estos resultados muestran el papel crucial de la interfase de espín en la electrodesorción de las SAMs de los péptidos quirales.

En la **Figura 4 (c, d)** se observa que el potencial (E_p) del hierro (de la FePc), tanto para el par redox Fe(II)/(I) y Fe(III)/(II), sigue la forma de un diagrama de tipo "volcán" dentro de la misma serie de péptidos quirales al aumentar el (chC)_n. Por lo tanto, los péptidos modificaron la estructura electrónica del centro de Fe (sitio activo en el catalizador molecular autoensamblado), induciendo potenciales redox que dependen de la quiralidad y la longitud del péptido.

En un medio alcalino, la respuesta electrocatalítica para RRO de los sistemas de Au(111)/SAMspéptidos(L-D)/FePc se obtuvo mediante voltametría cíclica (VC) y voltametría de barrido lineal (VBL). En la **Figura 5 (a-d)**, se observan que los potenciales donde inicia la reacción (potencial de pie de onda, E_{onset}), que corresponde al potencial donde comienza a caer cada una de las curvas. El E_{onset} se desplazó a valores favorables, es decir, hacia valores de potencial más positivos al cambiar el péptido L por el D, registrando el sistema Au(111)/3D/FePc como es más electrocatalítico de toda la serie de péptidos quirales para la RRO. Incluso este sistema es casi tan activo como el catalizador Pt/C, registrando un E_{onset} de 1,008 V (vs. RHE). En este sistema, y el Au(111)/1D/FePc que también fue bastante electrocatalítico, la

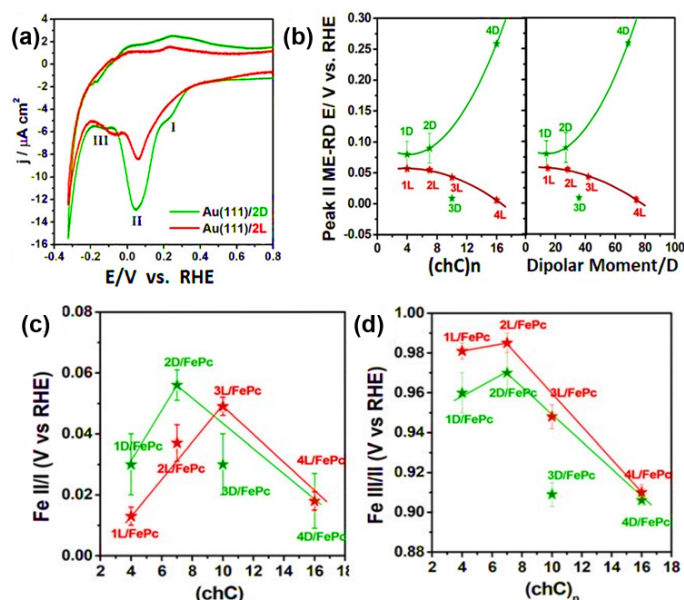


Figura 4

(a) Medidas de electrodesorción reductiva (EDR) de SAMs de los péptidos de configuraciones 2D y 2L sobre electrodos de oro (111) en NaOH 0.1 M a 0.05 Vs⁻¹. (b) Valores de potencial de pico catódico para el pico II en el proceso de EDR para las dos series de péptidos vs el número de carbonos quirales (chC)_n y el momento dipolar (DM). (c, d) Potenciales de los pares redox Fe(II)/Fe(I) y Fe(III)/Fe(II) para el catalizador molecular FePc vs el (chC)_n.

RRO ocurre vía 4e⁻, mientras que los sistemas intermedios presentaron valores entre 3,5 y 2,9 e⁻. Por lo tanto, considerando que las dos vías principales para el proceso RRO son conducidas por 4 e⁻ para dar OH⁻ y por 2 e⁻ para dar HO₂⁻, podrían estar ocurriendo vías de mecanismos mixtos en los sistemas menos activos.

A partir de las curvas de polarización que se muestran en la **Figura 5**, de la zona cinética que se encuentra donde comienza el E_{onset}, se determinaron los valores de las pendientes de Tafel (ver artículo original). En todos los sistemas en estudio, se obtuvieron pendientes de Tafel cercanas a los 30 mV dec⁻¹. Esto sugiere que el paso común, y el que determina la velocidad (rds) para el mecanismo de la RRO, es la formación concertada del aducto péptido-FePc-O₂ con una transferencia de electrones (TE) para obtener el intermediario de transferencia de carga (ITC), péptido-FePc-O₂⁻, como se muestra en la **Figura 5 (a)**. Mediante teoría funcional

diferencial (DFT), se calcularon los descriptores de reactividad de la RRO de la FePc, tales como: las energías de enlace Fe-O₂ (E_b), la diferencia de potencial químico (Δμ(Aceptante)-(Donante)), y la dureza intermolecular donante-aceptor (η_{Donante-Aceptor}) para comprender los efectos inductores de la quiralidad en la formación del aducto péptido-FePc-O₂. Además, se logró establecer la relación entre el momento dipolar (MD) con la energía de enlace Fe-O₂-E_b y η_{D-A} lo que evidencia la dependencia de la estabilidad del aducto con los parámetros estructurales moleculares.

En la **Figura 5 (b)** se muestra un modelo electrónico propuesto para el estado de espín de la serie de aductos L/D-FePc-O₂ demostrando que el espín del electrón debería estar involucrado en la primera TE en la RRO para obtener el ITC. Este modelo se apoya en los estados de espín de Fe, el cambio relativo en la densidad de espín del Fe para los aductos L/D-FePc y L/D-

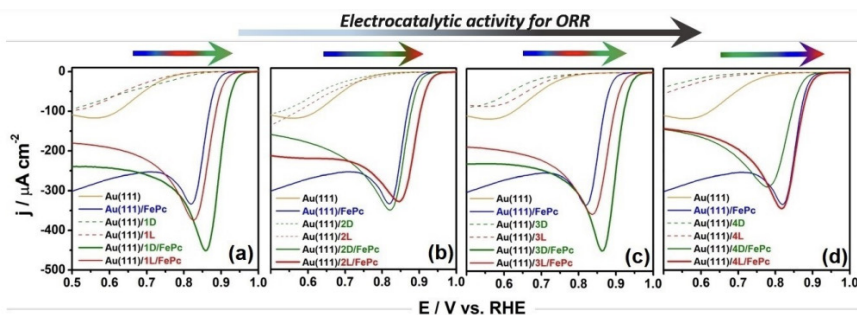


Figura 5

Comportamiento electrocatalítico dependiente del espín. (a-d) Voltametría de barrido lineal (VBL) para RRO de los sistemas funcionalizados con las dos series de péptidos quirales en NaOH 0.1 M saturado con O₂ a 0.005 Vs⁻¹.

FePc-O₂. En la **Figura 5 (b)**, α corresponde a un espín-Up, mientras que β , corresponde a espín-Down de los electrones transferidos. En el sistema Au(111)/3D/FePc el estado triplete α - α en el centro de Fe (de la FePc), se promueve un estado singlete de capa cerrada para el O₂ (α - β) por sobre su estado triplete. Esto, explicaría la mayor actividad para la RRO que presentan estos sistemas.

Conclusiones

En este artículo se ha demostrado la primera evidencia experimental para optimizar y mejorar la actividad electrocatalítica de la FePc para la RRO, promoviendo la acción del efecto CISS a través de ligandos axiales de péptidos L y D en sistemas quirales-autoensamblados (CSAFePc). Mediante la técnica de microscopía circular se caracterizaron las propiedades quiro-ópticas de cada péptido. El transporte de electrones dependiente del espín (S-DET) se midió utilizando la técnica de microscopía de barrido de efecto túnel polarizada por espín break-junction (SP-STM-BJ). Las curvas de electro-desorción reductiva (EDR) de los sistemas (1-4)L/D-SAM permitió evidenciar los efectos de la interfase de espín. En los CSAFePcs, fue posible ajustar el valor del potencial del Fe mediante la quiralidad del péptido. Los cálculos de

DFT respaldaron estos resultados. Además, se obtuvieron descriptores termodinámicos y cinéticos para la RRO en CSAFePcs. Los descriptores vs. las propiedades estructurales intrínsecas del péptido (número de carbonos quirales, momento dipolar y quiralidad) se comportan distintivamente al comparar las series L y D, evidenciando una actividad dependiente del espín electrónico al cambiar un enantiómero por otro en los CSAFePc. El sistema Au(111)/3D/FePc fue el más activo de todos los CSAFePcs; esto abre una nueva hoja de ruta para sistemas electrocatalíticos sintéticos bioinspirados porque todos los aminoácidos que componen los catalizadores biológicos para RRO, como el citocromo-C oxidasa, son L-aminoácidos.

Los autores agradecen el financiamiento de los proyectos Fondecyt de Iniciación N° 11251644 y Fondecyt Regular N° 1251260.

Artículo original



Referencias

- [1] Ministerio de Energía, Energía 2050 Política Energética de Chile, Minist. Energía Gob. Chile. (2014) 1–154. http://eae.mma.gob.cl/uploads/D03_Politica_Energetica_de_Chile_2050_Anteproyecto2.pdf.
- [2] Y. Song, et al, J. Catal. 372 (2019) 174–181.
- [3] A.J. Appleby, J.H. Zagal, J. Solid State Electrochem. 15 (2011) 1811–1832.
- [4] J.H. Zagal, M.T.M. Koper, Angew. Chemie Int. Ed. 55 (2016) 14510–14521.
- [5] J.-P. Dodelet, Springer New York, NY, 2006: pp. 83–147.
- [6] J. H. Zagal, I. Ponce, R. Oñate, R. IntechOpen, 2020.
- [7] C. Gutiérrez-Ceron, et al, Electrochim. Acta. 327 (2019) 134996.
- [8] A. Pizarro, et al, ACS Catal. 8 (2018) 8406–8419.
- [9] K. Ray, et al, Science (80). 283 (1999) 814–816.
- [10] R. Naaman, et al, J. Phys. Chem. Lett. 3 (2012) 2178–2187.
- [11] Minrui Gao, Materials Chemistry-Energy Harvesting Conversion & Storage, (n.d.). <https://minrgao.weebly.com/current-interests.html>.
- [12] A. Moharana, et al, Sci. Adv. 11 (2025).
- [13] L. Scarpetta-Pizo, et al, Angew. Chemie. 136 (2024).

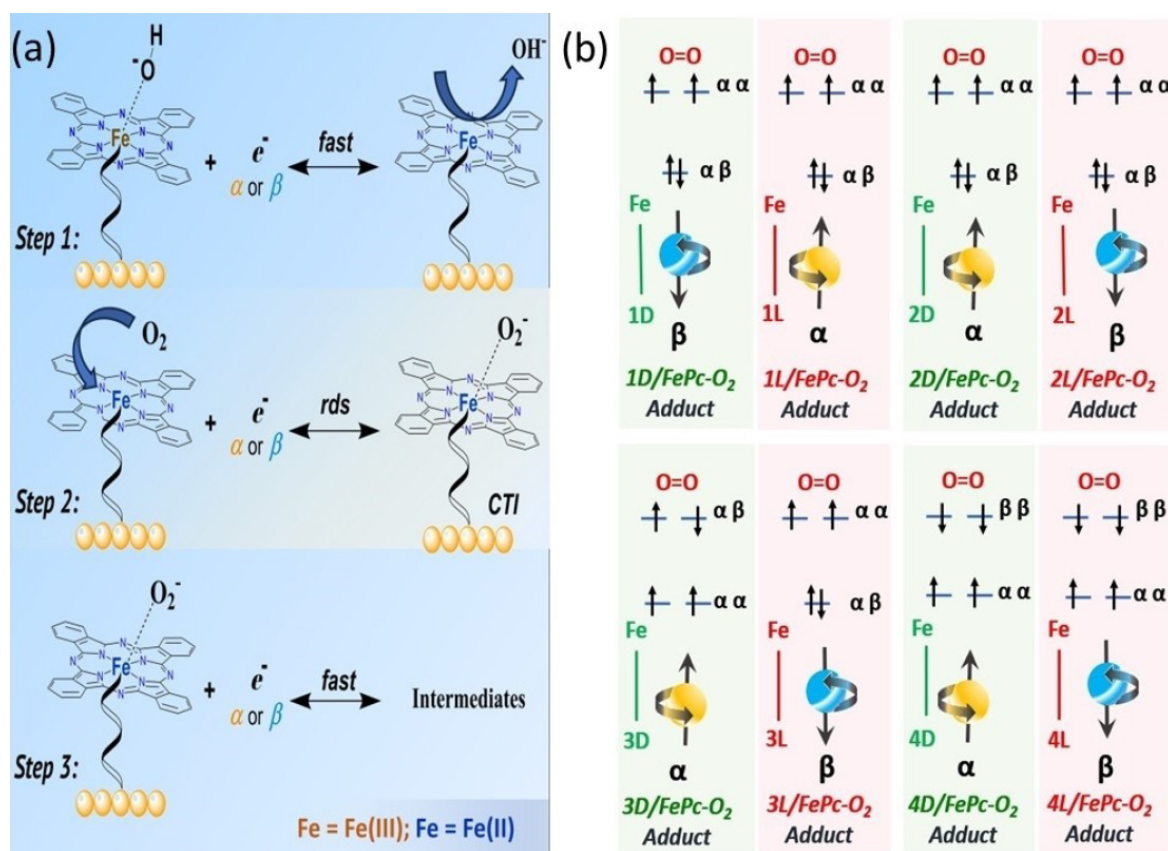


Figura 5

(a) Esquema general del mecanismo RRO en los sistemas CSAFePc. (b) Modelo de filtrado de espín. En este modelo, α y β denotan la orientación del electrón-espín transferido (arriba o abajo, respectivamente), es decir, α (esfera amarilla) representa el espín-Up y β (esfera azul) representa el espín-Down del primer electrón transferido a través del circuito de filtrado de espín péptido-FePc-O₂ para obtener el intermediario de transferencia de carga (ITC): péptido-FePc-O₂- (rds).