

## Nanoestructuras de carbono: un nuevo desafío científico

Juan Luis Delgado, M<sup>a</sup> Ángeles Herranz y Nazario Martín\*

**Resumen:** Desde que se llevara a cabo el descubrimiento del fullereno C<sub>60</sub>, el estudio de nanoestructuras derivadas de carbono se ha convertido en una de las áreas de investigación más destacadas en ciencia. Durante la pasada década la mayoría de estos estudios se concentraron en el C<sub>60</sub> y los nanotubos de carbono, pero la capacidad de presentar diferentes formas alotrópicas que caracteriza al carbono, ha dado lugar a una gran diversidad de nanoestructuras con fascinantes geometrías y propiedades. En este artículo se recogen algunos de los ejemplos más representativos que documentan el progreso científico experimentado en este campo que, curiosamente, comenzó a raíz de un descubrimiento fortuito.

**Palabras clave:** fullerenos, grafenos, nanociencia, nanotubos de carbono, nanocebollas de carbono.

**Abstract:** Since the discovery of C<sub>60</sub> fullerene, carbon-based nanostructures became one of the hottest research topics in science. During the past decade research efforts were mainly devoted to the investigation of C<sub>60</sub> and carbon nanotubes, although the ability of carbon to exist in different allotropic forms has provided a variety of nanoscale size shapes with fascinating properties. In this article we highlight some of the most representative examples that document the scientific progress accomplished in this field which, surprisingly, started with a serendipitous discovery.

**Keywords:** fullerenes, graphenes, nanoscience, carbon nanotubes, carbon nano-onions.

### 1. Introducción

La fascinación creciente por lo pequeño ha llevado a que en los últimos años la nanociencia y nanotecnología hayan emergido como unas de las más importantes y excitantes fronteras científicas, donde confluyen la Física, la Química, la Biología y la Ingeniería. Desde el descubrimiento en 1981 del microscopio de efecto túnel por Binnig y Rohrer (premios Nobel de Física en 1986), es posible no sólo ver, sino, también, manipular y controlar la materia a escala atómica, acercándonos de este modo a un mejor conocimiento del mundo natural.<sup>[1]</sup>

El descubrimiento de los fullerenos por Curl, Kroto y el recientemente fallecido Smalley, en 1985 (premios Nobel de Química en 1996)<sup>[2]</sup> representa otro de los grandes logros en el desarrollo de la nanociencia. Resulta sorprendente comprobar como el fullereno C<sub>60</sub>, quizás la molécula más estudiada en química en los últimos años, se obtuvo casualmente al simular las condiciones de nucleación del polvo interestelar mediante descarga en un arco eléctrico formado por dos electrodos de carbono en atmósfera de un gas noble.<sup>[3]</sup> En 1991, Iijima observó, al emplear el método de vaporización de grafito por descarga en arco eléctrico optimizado por Krätschmer y Huffman para la producción de fullerenos en cantidades multigramo,<sup>[4]</sup> la formación en los electrodos de especies con forma de aguja (*needle like species*).

Mediante microscopía de transmisión electrónica (TEM)<sup>†</sup> se comprobó como cada una de estas agujas estaba formada por estructuras tubulares concéntricas que contenían entre 2 y

50 láminas de grafito. Estas especies se conocen hoy en día como nanotubos de carbono de pared múltiple (MWNTs).<sup>[5]</sup> Esta revelación inesperada, se complementó dos años más tarde con el hallazgo simultáneo, por Iijima e Ichihashi<sup>[6]</sup> y Bethune y colaboradores,<sup>[7]</sup> de que la adición de algunos elementos metálicos como Fe o Co a uno de los electrodos producía estructuras tubulares con una única lámina de grafito, conocidas como nanotubos de carbono de pared sencilla (SWNTs). Un año antes de este acontecimiento, Ugarte describía, al observar fullerenos y nanotubos al microscopio con una fuerte irradiación electrónica, la presencia de un nuevo tipo de estructuras circulares concéntricas, similares a las muñecas rusas, hoy conocidas como nanocebollas de carbono (CNOs).<sup>[8]</sup>

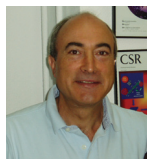
Cuando al premio Nobel Richard Feynman se le hizo la siguiente pregunta: "*¿Si usted tuviera solamente una frase para pasar a las futuras generaciones el conocimiento científico más importante que poseemos, cual sería esa frase?*". Feynman respondió: "*todo está hecho de átomos*".<sup>[9]</sup> Este es el caso de la estructura icosaédrica truncada de 60 átomos de carbono descrita teóricamente ya por Osawa,<sup>[10]</sup> y de los restantes fullerenos, nanotubos y nanocebollas derivados del elemento carbono que, con su carácter singular, es capaz de dar lugar a una sorprendente variedad de nanoestructuras con extraordinarias formas geométricas.

### 2. Fullerenos: diez años después del premio Nobel

Los fullerenos, con su estructura en forma de jaula cerrada altamente simétrica, han sido objeto de intensa investigación en las algo más de dos décadas que han transcurrido desde que se conoce su existencia. El gran número de artículos de revisión y libros que se han publicado acerca de su reactividad química, así como de las propiedades y aplicaciones que presentan en áreas como la ciencia de materiales o la biomedicina, dan buena prueba de ello.<sup>[11]</sup> Sin embargo, todavía es posible descubrir nuevas reacciones en la superficie del fullereno<sup>[12]</sup> las cuales son de interés para comprender la reactividad de los nuevos alotropos de carbono, cuyas propiedades pueden jugar un importante papel en el desarrollo de diferentes disciplinas. En el presente artículo se describen los



J. L. Delgado



N. Martín



M. A. Herranz

Grupo de Materiales Moleculares Orgánicos  
Departamento de Química Orgánica, Facultad de Ciencias Químicas  
Universidad Complutense de Madrid. E-28040, Madrid.

C-e: [nazmar@quim.ucm.es](mailto:nazmar@quim.ucm.es)

Recibido: 07/09/2007. Aceptado: 04/10/2007.

avances más recientes en la preparación y el conocimiento de las propiedades y comportamiento químico de las nuevas nanoestructuras de carbono, destacando aquellas que han experimentado un desarrollo más espectacular en años recientes (Figura 1).

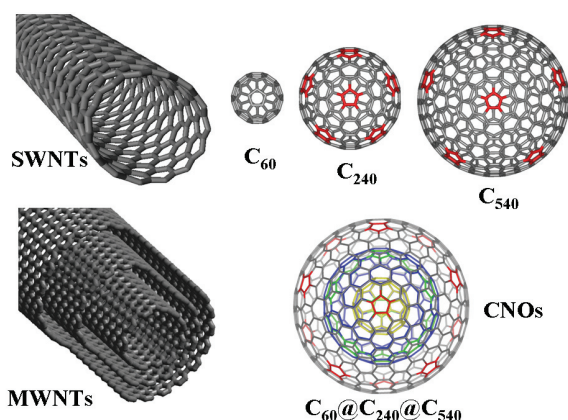


Figura 1. Nanoestructuras de carbono de pared sencilla (SWNTs) y múltiple (MWNTs) junto con fullerenos de diferente tamaño y una nanocorbola.

## 2.1. Fullerenos endoédricos

Desde el descubrimiento de los fullerenos y los primeros estudios de su reactividad química, siempre se especuló sobre la posibilidad de incorporar átomos o moléculas dentro de estas jaulas de carbono y sobre cómo estas modificaciones podrían afectar a sus propiedades químicas y físicas. Ya en 1985, en el mismo artículo donde se describía el descubrimiento del  $C_{60}$ ,<sup>[2]</sup> se hablaba de la detección mediante espectrometría de masas de la presencia de fullerenos endoédricos.<sup>[13]</sup> Sin embargo, durante algún tiempo existió cierta controversia sobre la localización de los metales, puesto que también se habían observado fullerenos funcionalizados exoédricamente con metales. Fue en 1991 cuando Smalley y colaboradores demostraron inequívocamente, que un átomo de lantano había sido incorporado dentro de la estructura de  $C_{82}$ .<sup>[14]</sup> Desde entonces, se han descrito diferentes fullerenos con metales, gases nobles y otros tipos de átomos en su interior.<sup>[15]</sup>

Desafortunadamente, los estudios llevados a cabo para determinar las propiedades físicas y químicas que estos fullerenos endoédricos presentan, así como su funcionalización exoédrica, se han sucedido muy lentamente en el tiempo, debido principalmente a la dificultad que presentan su síntesis, preparación y aislamiento en cantidades macroscópicas.<sup>[16]</sup> Sólo recientemente se han llevado a cabo importantes avances en este sentido mediante las dos aproximaciones consideradas a continuación:

**2.1.1. Metalofullerenos endoédricos.** El estudio de fullerenos que contienen metales en su interior, conocidos como metalofullerenos, se está convirtiendo en un área de investigación extraordinariamente activa dentro del campo de los compuestos derivados de los nuevos alótropos de carbono, debido a las interesantes propiedades que presentan algunas de estas estructuras.<sup>[17]</sup> Muchos de estos metalofullerenos endoédricos son estables a temperatura ambiente, a pesar de que los fullerenos que los encapsulan no lo sean, o de que las especies encapsuladas nunca se hayan aislado de modo independiente.

La estructura electrónica de estos metalofullerenos endoédricos es muy diferente de la de los fullerenos vacíos de los que derivan, y algunos de estos sistemas, al encapsular metales con propiedades magnéticas o radiactivas, tienen interesantes aplicaciones en biomedicina o en ciencia de nanomateriales.<sup>[18]</sup> A modo de ejemplo, Bolskar, Wilson y colaboradores llevaron a cabo la síntesis del primer compuesto soluble de  $Gd@C_{60}$  en agua, el derivado  $Gd@C_{60}[(C(COOH)_2)_{10}]$  (Figura 2). En este metalofullereno endoédrico, el catión  $Gd^{3+}$ , encapsulado dentro de la estructura de  $C_{60}$ , ofrece menor toxicidad para los estudios in vivo como agente de contraste. Con características muy similares a otros agentes de contraste comerciales para resonancia magnética de imagen, el  $Gd@C_{60}[(C(COOH)_2)_{10}]$  permite aplicaciones que requieran mayores tiempos de residencia.<sup>[18a]</sup>

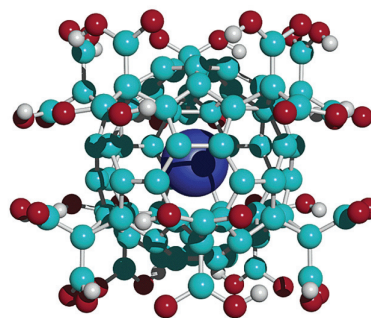


Figura 2. Estructura del  $Gd@C_{60}[(C(COOH)_2)_{10}]$ , empleado como agente de contraste para resonancia magnética de imagen.

Sin lugar a dudas, la contribución más significativa en el área fue llevada a cabo por Dorn y colaboradores en 1999, cuando describieron la familia de nitruros trimetálicos encapsulados en el interior de fullerenos.<sup>[19]</sup> El método de los nitruros trimetálicos plantilla (TNT, del inglés: trimetallic nitride template), empleado por estos investigadores para preparar metalofullerenos endoédricos, ha proporcionado cantidades macroscópicas de materiales como el  $Sc_3N@C_{80}$ , que se obtiene mediante este método con un rendimiento que supera al del  $C_{84}$ , el cual es el tercer fullereno más abundante, obtenido en condiciones normales, después de  $C_{60}$  y  $C_{70}$ .<sup>[4]</sup> Modificaciones posteriores del método de los TNT han conducido a la obtención de diferentes miembros de esta interesante familia de compuestos.<sup>[20]</sup>

La obtención del  $Sc_3N@C_{80}$  en cantidades macroscópicas ha permitido el estudio de su estructura y de sus propiedades físicas.<sup>[21]</sup> Para el  $C_{80}$  existen ocho isómeros constitucionales posibles que cumplen la regla del pentágono aislado (IPR), pero hasta ahora sólo las estructuras más estables, las de simetría  $D_2$  y  $D_{5d}$ , han sido aisladas. Por el contrario, los dos isómeros más inestables del  $C_{80}$ , los de simetría  $I_h$  y  $D_{5h}$ , son los únicos que han encapsulado nitrógeno de escandio en su interior, siendo el  $I_h$  el más abundante.<sup>[22]</sup> Si consideramos la estructura electrónica del  $I_h-C_{80}$  es posible racionalizar estas observaciones, ya que este fullereno posee un LUMO cuádruplemente degenerado capaz de aceptar hasta 6 electrones y una afinidad electrónica de 3,75 eV. Tras la inclusión del  $Sc_3N$ , la afinidad electrónica de la molécula de  $Sc_3N@C_{80}$  disminuye hasta 2,99 eV.

Las interacciones que contribuyen a estabilizar la estructura de estos metalofullerenos que incorporan nitruros trimetálicos (TNTs) se pueden resumir en cuatro, tal y como se representa en la Figura 3. En primer lugar, la estructura de fullereno está formada por enlaces covalentes C-C. Una vez formada la jaula de carbono, esta encapsula mecánicamente al nitruro metálico, pero además, existe una fuerte contribución iónica en la unión endoédrica. La molécula de  $M_3N@C_{80}$  ( $M = Sc, Y, La, Gd$ ) puede ser considerada en términos formales como la unión de tres anillos concéntricos de carga, comenzando por el nitruro ( $N^{3-}$ ), que se encuentra rodeado por tres átomos metálicos cargados positivamente ( $M^{3+}$ ), que están a su vez encapsulados por la estructura de  $(C_{80})^{6-}$ .<sup>[23]</sup> De hecho, estudios de fotoemisión y de espectroscopía de absorción de rayos-X han determinado una transferencia efectiva de 6,3 electrones para el caso del  $Sc_3N@C_{80}$ .<sup>[24]</sup> Por este motivo, el complejo exoédrico  $I_h-Sc_3N@C_{80}$  presenta un salto o gap de energía HOMO-LUMO relativamente grande y es más estable que los otros isómeros del  $C_{80}$ .

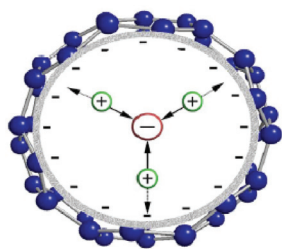


Figura 3. Distribución de carga en metalofullerenos que incorporan nitruros trimetálicos plantilla (TNT).

Con estos antecedentes, es evidente que la funcionalización química llevada a cabo sobre estos metalofullerenos endoédricos no puede clasificarse precisamente de rutinaria. Desde que se describió la preparación del primer derivado exoédrico de un metalofullereno endoédrico, el  $La@C_{82}(Me_2Si)_2CH_2$ ,<sup>[25]</sup> todos los resultados parecían indicar que los metalofullerenos endoédricos eran muy reactivos, ya que los intentos llevados a cabo para su funcionalización orgánica conducían a aductos múltiples o a mezclas de monoadductos regioisoméricos.<sup>[26]</sup> Sin embargo, últimamente se ha observado en varias ocasiones una alta selectividad hacia la formación de uno de los diferentes regioisómeros posibles. En la mayoría de los casos, la regioselectividad se observa en reacciones de cicloadición de tipo Diels-Alder, Bingel (ciclopropanación), o 1,3-dipolares, llevadas a cabo

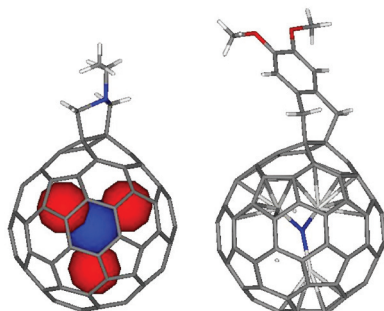


Figura 4. A la izquierda se muestra la geometría molecular del primer derivado pirrolidínico obtenido a partir de  $Sc_3N@C_{80}$  (la localización del clúster de  $Sc_3N$  se muestra como un dibujo) y a la derecha la estructura cristalina del primer aducto Diels-Alder del  $Sc_3N@C_{80}$ .<sup>[27]</sup>

sobre moléculas de  $M_3N@C_{80}$  (donde  $M = Sc, Y$  o  $Er$ ) (véase Figura 4 para ejemplos representativos).<sup>[27]</sup>

Más recientemente, se han descubierto reacciones que nada tienen que ver con la química del  $C_{60}$ .<sup>[27]</sup> tales como reacciones de isomerización entre monoadductos regioisoméricos,<sup>[28]</sup> o cómo es posible controlar la geometría del metal encapsulado en el interior del fullereno mediante la funcionalización química exoédrica.<sup>[29]</sup> Estas observaciones ponen de manifiesto que éste es, aún, un campo de investigación que se encuentra en su infancia, y que existen numerosos interrogantes sobre su reactividad, propiedades y aplicaciones que a lo largo de los próximos años deberemos resolver.

**2.1.2. Cirugía molecular en fullerenos.** Otro reto importante, que ya desde los albores de la química de fullerenos provocó notable inquietud, consiste en la generación de fullerenos endoédricos mediante la apertura del fullereno, introducción de un átomo o una molécula huésped y regeneración de la estructura original del fullereno. En 1995, Wudl, con el artículo titulado "There is a hole in my bucky" fue el primero en describir un derivado de fullereno con una abertura de 11 átomos en la superficie del  $C_{60}$ .<sup>[30]</sup> Sin embargo, esta abertura no fue ni tan siquiera suficiente para permitir la entrada de un átomo pequeño como el helio. Los químicos sintéticos siguieron dedicando notables esfuerzos a la preparación de estos fullerenos de estructura abierta y, en 1999, Rubin acuñó el término de "cirugía molecular (*molecular surgery*)" para referirse a la secuencia de tres pasos que empleó para la obtención de un complejo de  $Co(III)$ , cuyo metal se encontraba justo sobre una abertura de 15 eslabones en la superficie del  $C_{60}$ .<sup>[31]</sup> El mismo grupo de investigación llevó a cabo la preparación de un derivado bis-lactámico de  $C_{60}$  de 14 eslabones a través de cuyo orificio se llevó a cabo la inserción de  $He$  (1,5%) e  $H_2$  (5%).<sup>[32]</sup>

En los últimos años, la cirugía molecular sobre el fullereno ha alcanzado la cima al haberse conseguido la regeneración de la molécula de  $C_{60}$  tras la inserción de hidrógeno molecular. La proeza fue llevada a cabo por Komatsu y colaboradores en 2005, quienes sintetizaron la estructura representada en la Figura 5, que incorpora  $H_2$  con un 100% de rendimiento, y mediante un proceso de cuatro pasos consiguieron obtener el fullereno endoédrico  $H_2@C_{60}$  en cantidades superiores a los 100 mg.<sup>[33]</sup>

No cabe duda de que la síntesis orgánica es una herramienta muy poderosa que puede ser empleada como alternativa para la construcción de fullerenos endoédricos sin precedentes.

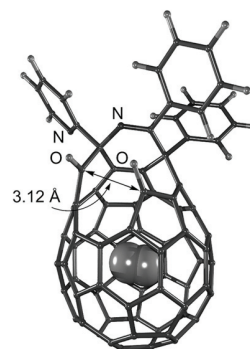


Figura 5. Geometría molecular del derivado endoédrico de  $H_2$  sintetizado por Komatsu y colaboradores.<sup>[33]</sup>



### 3. Nanotubos de carbono

Los nanotubos de carbono (CNTs), tanto de pared múltiple (MWNTs)<sup>[5]</sup> como de pared sencilla (SWNTs),<sup>[6,7]</sup> presentan propiedades electrónicas, mecánicas y químicas muy atractivas. De hecho, su elevada conductividad, su resistencia a la tensión y su estabilidad química han provocado que se utilicen para muy diversas aplicaciones tecnológicas tales como baterías, transductores electroquímicos y sensores.<sup>[34]</sup>

Los SWNTs están formados por una lámina de grafeno (formado por anillos hexagonales de átomos de carbono con hibridación  $sp^2$ ), curvada y cerrada, mientras que los MWNTs contienen varias unidades de nanotubos de pared simple concéntricos. La estructura de los nanotubos de pared simple (SWNTs) viene determinada por la forma en que se enrolla sobre sí misma la red hexagonal de grafeno. Existen tres tipos de SWNTs, los de tipo butaca, de carácter metálico y aquiral, los de tipo quirar, de carácter semiconductor y los de tipo zigzag de carácter aquiral (Figura 6).

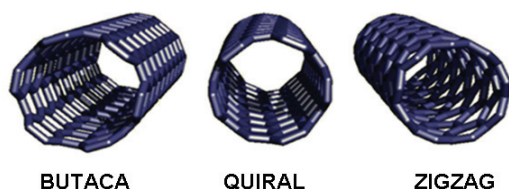


Figura 6. Representación idealizada de los tipos de SWNTs, sin defectos y con los extremos abiertos.

Los CNTs se presentan habitualmente formando racimos o paquetes de diferente diámetro, de tal forma que cada tubo puede tener diferente longitud y diámetro y presentan defectos tanto en los extremos como en la pared lateral.<sup>[35]</sup> Estos defectos pueden ser: presencia de anillos pentagonales o heptagonales (A), produciendo curvaturas cóncavas o convexas en el NT (Figura 7), átomos de carbono con hibridación  $sp^3$  (B), o daños producidos por las condiciones fuertemente oxidantes de purificación, que originan CNTs de extremos abiertos, con grupos carboxilo tanto en los extremos como en la pared (C).

En general, los nanotubos no son solubles en disolventes orgánicos, aunque se ha conseguido formar dispersiones de SWNTs en medios muy polares como *N,N*-dimetilformamida (DMF), *N*-metilpirrolidina y hexametilfosforamida (HMPA).<sup>[36]</sup> La funcionalización química ofrece la posibilidad de incorporar fragmentos orgánicos a los nanotubos, que pueden contribuir a aumentar su solubilidad. La peculiar estructura de los CNTs nos ofrece una amplia gama de posibilidades para llevar a cabo esta funcionalización. Así los CNTs pueden ser modificados químicamente a través de diferentes aproximaciones como son: i) funcionalización en los defectos, ii) uniones de tipo covalente sobre la pared, iii) interacciones no covalentes, e iv) inclusión endoédrica.

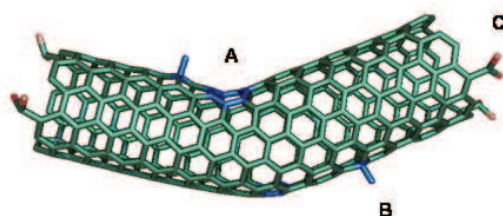


Figura 7. Representación esquemática de un CNT, en la que se muestran los diferentes tipos de defectos que puede presentar en su estructura.

#### 3.1. Funcionalización en los defectos

Smalley y col.<sup>[37]</sup> describieron un método de purificación de CNTs que consiste en el tratamiento con una mezcla de ácido sulfúrico y nítrico (3:1). Mediante este método, los CNTs con extremos cerrados originales se transforman en nanotubos más cortos con extremos abiertos, que presentan grupos carboxilo en las zonas donde se produce el daño oxidante (extremos abiertos y pared).

La presencia del grupo funcional carboxilo ha permitido desarrollar un método de funcionalización de CNTs, consistente en la introducción de fragmentos orgánicos a través de enlaces amídicos o mediante la formación de ésteres. La formación de grupos éster o amida se consigue por tratamiento de los nanotubos cortados con cloruro de tionilo u oxalilo, para generar el cloruro de ácido (más reactivo que el ácido original) que, posteriormente, se hace reaccionar con el alcohol o amina correspondiente. Esta secuencia sintética ha permitido obtener numerosos derivados de CNTs.<sup>[38]</sup> Haddon y colaboradores<sup>[39]</sup> describieron la funcionalización de CNTs con octadecilamina para producir la amida correspondiente. Los derivados obtenidos por este método son más solubles en disolventes orgánicos debido a la introducción de largas cadenas hidrocarbonadas.

Utilizando una metodología similar, se ha descrito la formación de materiales híbridos conjugados SWNT- $C_{60}$  (Figura 8). El método desarrollado por Langa y colaboradores<sup>[40]</sup> consiste en la incorporación de fragmentos de anilino-2-pirazolino [60]fullereno mediante reacción de amidación con el cloruro de ácido del SWNT. Los estudios de espectroscopia vibracional y microscopía de transmisión electrónica de alta resolución (HRTEM) de este material, prueban la existencia de moléculas de  $C_{60}$  alojadas en los extremos de los SWNTs. La presencia de unidades de  $C_{60}$  conectadas covalentemente y de forma conjugada a los SWNTs, supone un avance importante que podría mejorar las propiedades mecánicas de los CNTs así como las electrónicas del  $C_{60}$ , lo cual es importante para muchas aplicaciones optoelectrónicas.

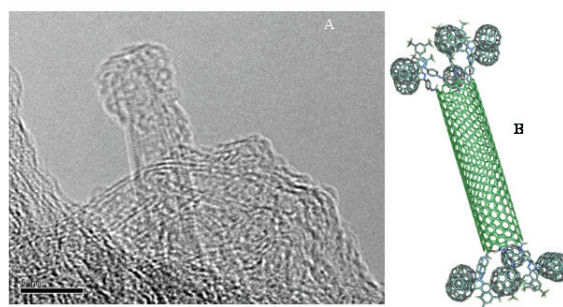


Figura 8. (A) Imagen obtenida mediante microscopía de alta resolución del híbrido SWNT- $C_{60}$ , (B) representación idealizada de este híbrido.

Martín, Prato, Guldi y colaboradores<sup>[41]</sup> han descrito recientemente una elegante estrategia de funcionalización de SWNTs con fragmentos fuertemente dadores de electrones derivados del tetratriafulvaleno (TTF) y sus análogos  $\pi$ -extendidos (exTTFs).<sup>[42]</sup> Partiendo de nanotubos cortos y de extremos abiertos, previamente tratados con  $HNO_3$  y  $H_2SO_4/H_2O_2$ , los autores hicieron reaccionar estos SWNTs-COOH con fragmentos de TTF y exTTF, utilizando reacciones de esterificación y amidación (Figura 9). Este estudio

representa el primer ejemplo de la incorporación del TTF para formar sistemas dador-aceptor TTF-SWNT y evaluar así el posible uso de los CNTs como sistemas fotosintéticos artificiales, así como en la conversión de energía solar. El estudio de estos sistemas mediante diferentes técnicas electroquímicas, microscópicas y espectroscópicas, confirmó la presencia de unidades de TTF o exTTF conectadas a los SWNTs. El análisis fotofísico, mediante espectroscopia en tiempo resuelto, permitió observar la existencia de un proceso de transferencia electrónica fotoinducida con formación del par ion radical  $\text{TTF}^+-\text{SWNT}^-$  y, lo que es más importante, se consiguió modular el proceso de transferencia electrónica variando la distancia de separación entre ambas unidades electroactivas.

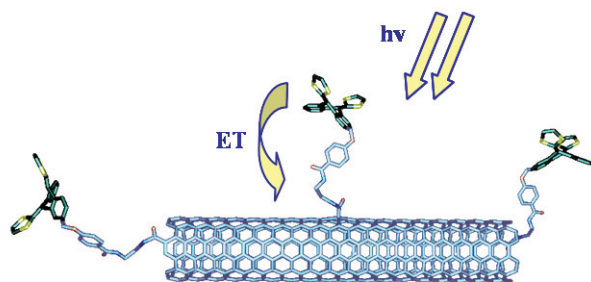


Figura 9: Representación idealizada del compuesto dador-aceptor exTTF-SWNT y su transferencia electrónica fotoinducida.

### 3.2. Funcionalización en la pared

La estructura curvada de los CNTs, tiene importantes consecuencias en su reactividad. Al estar la lámina de grafeno plegada sobre si misma, existe un cierto grado de piramidalización en los átomos de carbono  $sp^2$ , que favorece las reacciones de adición. Esta piramidalización es más acusada para los CNTs de menor diámetro, que son consecuentemente los más reactivos.

Mediante funcionalización covalente de la pared lateral se han descrito reacciones de halogenación, hidrogenación, adición radicalica, adición nucleófila y cicloadición.<sup>[38]</sup> Las reacciones de cicloadición se han utilizado de forma eficiente en la química de CNTs. Así se han obtenido numerosos derivados mediante adición de carbenos, nitrenos, nitriliminas, óxidos de nitrilo e iluros de azometino. La generación térmica de iluros de azometino mediante condensación de  $\alpha$ -aminoácidos y aldehídos se ha utilizado para obtener derivados de pirrolidino-CNTs funcionalizados con una gran variedad de fragmentos orgánicos.<sup>[38]</sup> Cabe destacar el derivado funcionalizado con un grupo amino terminal  $\text{NH}_2$ -SWNT (Figura 10A), que ha sido empleado para formar complejos basados en interacción de carga. Este  $\text{NH}_2$ -SWNT también ha sido utilizado como síntón para la preparación de CNTs fun-

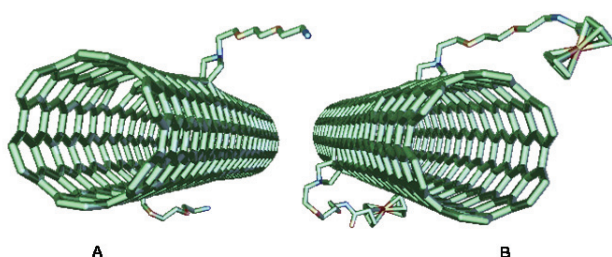


Figura 10. Representación idealizada de: (A)  $\text{NH}_2$ -SWNT y (B) Fc-SWNT.

cionalizados con aminoácidos, péptidos, ácidos nucleicos y dadores electrónicos como el ferroceno (Fc). En el derivado Fc-SWNT (Figura 10B), los estudios de espectroscopia de absorción transitoria revelaron la existencia de un fenómeno de transferencia electrónica fotoinducida con generación del par radical ( $\text{Fc}^+-\text{SWCNT}^-$ ), importante para el posible uso de esta molécula en la conversión de energía solar.

### 3.3. Funcionalización no covalente

La funcionalización no covalente nos ofrece la posibilidad de obtener complejos derivados de CNTs sin producir daños en la estructura de los mismos, preservando, así, sus propiedades electrónicas. Hasta el momento se han descrito varios ejemplos de funcionalización basados en interacciones no covalentes; con surfactantes (SDS), ADN, proteínas, polímeros y derivados de pireno.<sup>[38]</sup>

Un ejemplo interesante de funcionalización no covalente con derivados de pireno ha sido el recientemente descrito por Guldi, Prato y colaboradores (Figura 11).<sup>[43]</sup> En este estudio se preparó un bisaducto de  $\text{C}_{60}$  funcionalizado con pireno, que debido a las interacciones  $\pi$ - $\pi$  (pireno-SWNT) es capaz de solubilizar los SWNTs en THF, formando los primeros híbridos supramoleculares  $\text{C}_{60}$ -SWCT descritos hasta la fecha. Los estudios electroquímicos y fotofísicos llevados a cabo con estas moléculas, confirmaron la existencia de interacciones supramoleculares entre ambas estructuras. El estudio mediante microscopia de transmisión electrónica permitió observar la formación de agregados de SWNTs, así como unidades individuales de SWNTs, sin que se observase la presencia de unidades de fullereno sobre la pared de los nanotubos.

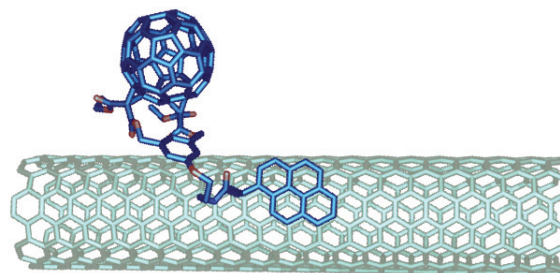


Figura 11. Representación idealizada del híbrido supramolecular  $\text{C}_{60}$ -pireno-SWNT.

### 3.4. Funcionalización endoédrica

Los CNTs, debido a su peculiar estructura, presentan una cavidad interna capaz de alojar diferentes especies. Como ejemplos de este tipo de funcionalización, se han descrito: inclusión de elementos químicos como oro y plata, metalocenos, haluros metálicos, óxidos metálicos, proteínas pequeñas como la lactamasa, fullerenos y metalofullerenos endoédricos.<sup>[38]</sup>

Se han desarrollado diferentes procedimientos para introducir  $\text{C}_{60}$  en la cavidad interior de los CNTs. Uno de los métodos que proporcionan un mayor rendimiento consiste en calentar ( $400$ – $600$  °C) a vacío CNTs de extremos abiertos en presencia de  $\text{C}_{60}$  (Figura 12). El estudio de estos derivados mediante microscopia electrónica ofrece imágenes claras de la inclusión del  $\text{C}_{60}$  en el interior de los CNTs. Sorprendentemente, el calentamiento en torno a  $1200$  °C, produce la coa-



lescencia de las unidades de fullereno localizadas en el interior del CNT, formándose tubos endoédricos con un diámetro en torno a 0,7 nm. Es decir, se obtienen MWNTs a partir de SWNTs.<sup>[44]</sup>

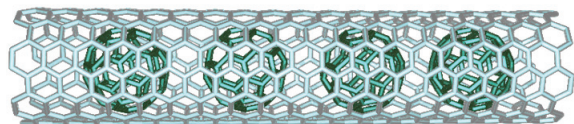


Figura 12. Representación idealizada de la inclusión de C<sub>60</sub> en un CNT.

#### 4. Otras formas de nanotubos de carbono

Mediante la aplicación, cada vez mayor, de diferentes técnicas microscópicas tales como la microscopía de fuerza atómica (AFM) o la microscopía de transmisión electrónica de alta resolución (HRTEM), junto con el desarrollo de novedosas estrategias en Química, ha sido posible acceder a nanoestructuras de carbono cada vez más sorprendentes. Así, se ha comprobado como se puede llevar a cabo la elongación controlada de SWNTs mediante un mecanismo catalizado por sales de hierro,<sup>[45]</sup> o como a partir de complejos endoédricos C<sub>60</sub>@SWNT dopados con I<sub>2</sub>, se accede a CNTs de pared doble o triple.<sup>[46]</sup>

Además, el procedimiento empleado para la generación de nanotubos,<sup>[4]</sup> sujeto a pequeñas modificaciones, sorprende a menudo con nuevas estructuras de fascinantes geometrías, tal y como se recoge en los siguientes apartados.

**4.1. Nanotubos de carbono con forma de cuencos apilados (cup-stacked carbon nanotubes).** Este tipo de estructuras, formadas por láminas cónicas truncadas de grafeno (Figura 13A), se caracterizan por presentar diámetros comprendidos entre los 50 y los 150 nm y longitudes de alrededor de 200 μm. A diferencia de los nanotubos de carbono convencionales, los extremos de estas estructuras parecen más accesibles a una posible funcionalización química. Además, experimentos fotofísicos recientes, han demostrado como las diferentes capas de estos nanotubos se pueden separar, mediante reducción, dando lugar a estructuras de diámetro y tamaño controlado.<sup>[47]</sup>

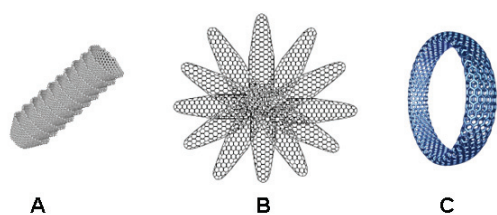


Figura 13. Representaciones idealizadas de nanotubos de carbono con forma de cuencos apilados (A), punta o nanocuernos (B), o de tipo toroidal (C).

**4.2. Nanotubos de carbono en forma de punta o nanocuernos (Carbon nanohorns).** Se observan al microscopio electrónico con una geometría muy similar a la flor de la dalia (Figura 13B), y con respecto a sus homólogos, los CNTs, se caracterizan por obtenerse con una mayor pureza (ya que no se emplean catalizadores metálicos en su producción), en forma de agregados de tan sólo 10–50 nm y con una superficie heterogénea, lo que facilita su dispersión en diferentes di-

solventes aromáticos. La funcionalización química de estas estructuras ha sido llevada a cabo considerando tanto aproximaciones covalentes como supramoleculares, y las propiedades observadas en los derivados obtenidos son similares a las de los CNTs, si bien, los productos obtenidos son más fácilmente procesables.<sup>[48]</sup>

**4.3. Nanotubos de carbono con forma toroidal (carbon nanotori).** Fueron observados por primera vez en 1997 por R. E. Smalley y colaboradores<sup>[49]</sup> mientras estudiaban el material formado durante el proceso de obtención de SWNTs mediante ablación láser. Estas curiosas moléculas están formadas por un único nanotubo continuo y circular (Figura 13C), dando lugar a estructuras toroidales cuyo diámetro está comprendido entre los 300–500 nm. Teóricamente existen dos mecanismos de formación de estas estructuras, uno consiste en la unión covalente de los extremos de un nanotubo curvado y, otro, en la conexión de fragmentos de diferentes nanotubos, a través de pares de heptágonos y pentágonos que aportan la curvatura final a la molécula. Estudios teóricos y experimentales han revelado que estas moléculas presentan interesantes propiedades electrónicas, tales como carácter conductor, corriente persistente y respuesta magnética. En la actualidad, se trabaja en el desarrollo de modelos teóricos que expliquen la influencia de factores tales como curvatura, hibridación, presencia de defectos y quiralidad, en las propiedades electrónicas de estas singulares y casi desconocidas formas de carbono.

#### 5. Nanocebellas de carbono

A pesar de que las nanocebellas de carbono (CNOs) fueron descubiertas prácticamente al mismo tiempo que los nanotubos de carbono,<sup>[8]</sup> estas moléculas todavía no han sido objeto de numerosos estudios. Desde que Ugarte las observó al microscopio electrónico, para su fabricación se han empleado fundamentalmente dos métodos: i) el templado de nanopartículas de diamante a temperaturas por encima de 1.200 °C, y ii) el método descrito más recientemente por Sano y colaboradores,<sup>[50]</sup> que se basa en la descarga en arco eléctrico de dos electrodos de carbono en un medio acuoso. Mediante ambas metodologías las moléculas formadas son muy diferentes. Así, mediante el templado de nanopartículas de diamante se consiguen nanocebellas pequeñas, de alrededor de 5 nm (6–8 capas), mientras que empleando el método de Sano se han llegado a aislar nanocebellas de 15–25 nm (20–30 capas) (Figura 14).

La mayoría de los ensayos llevados a cabo para determinar la reactividad química de estas nanoestructuras se han realizado sobre moléculas obtenidas a partir del templado de nanopartículas de diamante que, dado el elevado tamaño que presentan, muestran cierta analogía con la inercia química que exhibe el grafito. A pesar de los graves problemas de solubilidad que presentan las nanocebellas, Echegoyen y colaboradores<sup>[51]</sup> han conseguido separarlas por tamaños y llevar a cabo la funcionalización química de las más pequeñas.

Las CNOs han conseguido atraer la atención de la NASA para ser empleadas como aditivos en aplicaciones aeroespaciales debido a la potente capacidad lubricante que presentan. Comparados con otros materiales lubricantes derivados del grafito empleados hasta la fecha, cabe prever un futuro muy prometedor para estas nuevas estructuras.<sup>[52]</sup>

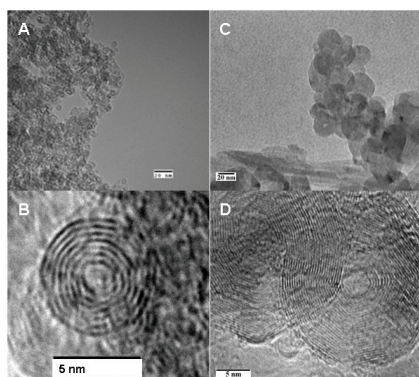


Figura 14. Imágenes TEM de A) baja y B) alta resolución, obtenidas para CNOs preparadas a partir de nanopartículas de diamante o mediante el método de descarga en arco eléctrico, C) baja resolución, D) alta resolución. La escala corresponde a 20 nm (baja resolución) o a 5 nm (alta resolución).

## 6. Grafenos

A diferencia de los sistemas tridimensionales anteriores, los grafenos son estructuras bidimensionales constituidas por anillos hexagonales de átomos de carbono con hibridación  $sp^2$ . Es decir, son una única lámina de grafito.

La obtención de estas estructuras puede acometerse a través de dos estrategias diferentes: i) mediante la síntesis química,<sup>[53,54]</sup> con la que se han obtenido numerosos derivados de hexa-peri y hexa-cata benzocoroneno, además de otros grafenos de mayor tamaño. La preparación de grafenos mediante esta metodología implica el uso de complicados procedimientos experimentales, así como bajos rendimientos de obtención en los productos finales.

ii) A partir del grafito, consistente en la exfoliación por medios químicos<sup>[54]</sup> o mecánicos<sup>[55]</sup> para obtener láminas de grafito o de óxido de grafito. Estudios recientes han demostrado que los grafenos presentan excelentes propiedades de transporte electrónico. Sin embargo, la obtención de grafenos está limitada por la alta energía de cohesión del grafito. Para vencer esta elevada energía de cohesión se han desarrollado varias estrategias. En este sentido, Haddon y colaboradores<sup>[55]</sup> han descrito recientemente una vía de obtención de láminas de grafito funcionalizadas con cadenas hidrocarbonadas (octadodecilamina; G-ODA) a partir de grafito microcristalino (Figura 15). El grafito microcristalino es transformado en óxido de grafito mediante tratamiento oxidante con ácido sulfúrico y ácido nítrico. Como consecuencia de este tratamiento, el óxido de grafito presenta diversos gru-

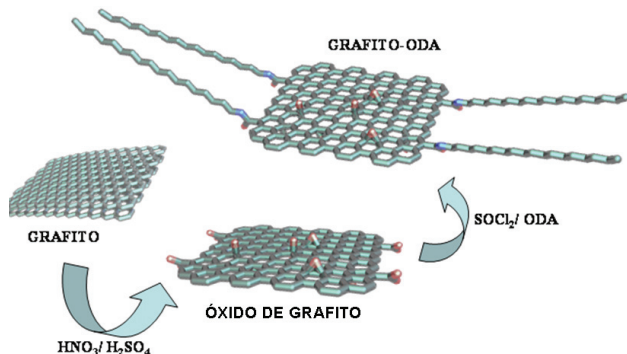


Figura 15. Procedimiento sintético desarrollado por Haddon y colaboradores<sup>[56]</sup> para la funcionalización química de grafito.

pos funcionales tales como hidroxilo, epoxi y carboxilo. Los grupos carboxilo son tratados con cloruro de tionilo y, posteriormente, con octadodecilamina para obtener el derivado amídico G-ODA. Esta estrategia permite obtener láminas de grafito solubles en disolventes polares, con lo que se mejora su procesabilidad para el posterior estudio de las aplicaciones excepcionales que estos nuevos sistemas pueden presentar.<sup>[56]</sup>

## 7. Conclusiones

Hace tan sólo unos años,<sup>[16]</sup> nada hacía presagiar el vertiginoso progreso que ha experimentado la química de los alótropos de carbono en los últimos años, desde los más conocidos fullerenos endoédricos y nanotubos hasta los menos conocidos y mucho menos abundantes nuevos alótropos recogidos en este artículo. Es evidente que el desarrollo de estos sistemas y su aplicación práctica pasa por mejorar su producción, para acceder a estos compuestos de carbono en cantidades multigramo, tal y como está sucediendo ya con los nanotubos de carbono. Aunque el conocimiento de la química de los fullerenos, especialmente del [60]fullereno, ha permitido establecer cual es la reactividad básica de estos sistemas, pudiendo utilizarse como punto de partida para el estudio de las propiedades químicas de las nuevas nanoestructuras de carbono, es evidente que la singularidad geométrica y electrónica de estos compuestos de carbono conducirá a comportamientos químicos inesperados y sorprendentes, como está sucediendo con los metalofullerenos endoédricos y, por tanto, en sus propiedades y posibles aplicaciones.

El carbono ha sido, y es, el elemento químico más próximo al ser humano, siendo esencial para la aparición de la vida en nuestro planeta y estando presente en una gran cantidad en nuestro cuerpo. No cabe la menor duda de que también estará presente en la próxima revolución social que está viniendo de la mano de las emergentes nanociencia y nanotecnología, donde las nanoestructuras discutidas en este artículo jugarán un papel esencial.

## Agradecimientos

Los autores agradecen a Amit Palkar y Luis Echegoyen las imágenes proporcionadas para la confección de este manuscrito, y al Ministerio de Educación y Ciencia (Proyecto CTQ2005-02609/BTQ, Programa "Ramón y Cajal", Programa "Juan de la Cierva") y la CAM (Proyecto P-PPQ-000225-0505) el apoyo económico recibido.

## Bibliografía

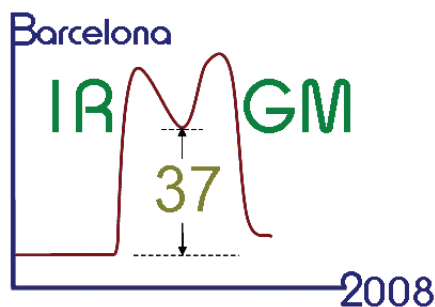
† A lo largo de todo el manuscrito, se mantienen las siglas inglesas de las técnicas, moléculas o disolvente mencionados para proporcionar una mayor uniformidad con la bibliografía científica y evitar errores de interpretación.

- [1] G. Rubio-Bollinger, N. Agrait, S. Vieira, *Investigación y Ciencia* **2000**, 285, 16–22.
- [2] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *Nature* **1985**, 318, 162–163.
- [3] J. R. Heath, R. F. Curl, R. E. Smalley, *J. Chem. Phys.* **1987**, 87, 4326–4238.
- [4] W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fortiropoulos, D. H. Huffman, *Nature* **1990**, 347, 354–356.

- [5] S. Iijima, *Nature* **1991**, *354*, 56–58.
- [6] S. Iijima, T. Ichihashi, *Nature* **1993**, *363*, 603–605.
- [7] D. S. Bethune, C. H. Klang, M. S. de Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vasquez, R. Beyers, *Nature* **1993**, *363*, 605–607.
- [8] D. Ugarte, *Nature* **1992**, *359*, 707–709.
- [9] C. J. Humphreys, *Nature* **1999**, *401*, 21–22.
- [10] E. Osawa, *Kagaku (Kyoto)* **1970**, *25*, 854–863.
- [11] Entre los publicados recientemente, véase: (a) D. M. Guldi, N. Martín Eds., *Fullerenes: From Synthesis to Optoelectronic Properties*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Holanda, **2002**. (b) A. Hirsch, *The Chemistry of Fullerenes*, Wiley-VCH, Weinheim, Alemania, **2005**. (c) F. Langa, J.-F. Nierengarten Eds., *Fullerenes. Principles and Applications*, RSC, Cambridge, Reino Unido, **2007**.
- [12] N. Martín, *Chem. Commun.* **2006**, 2093–2104.
- [13] T. Akasaka, S. Nagase, Eds., *Endofullerenes: A New Family of Carbon Clusters*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Holanda, **2002**.
- [14] Y. Chai, T. Guo, C. Jin, R. E. Haufler, L. P. F. Chibante, J. Fure, L. Wang, M. Alford, R. E. Smalley, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 7564–7568.
- [15] S. Nagase, K. Kobayashi, T. Akasaka, T. Wakahara, en *Fullerenes: Chemistry, Physics, and Technology*; K. M. Kadish, R. S. Ruoff, Eds.; John Wiley and Sons: New York, **2000**; pp 395–436.
- [16] N. Martín, *An. Quím.* **1999**, *95(1)*, 14–23.
- [17] (a) S. Stevenson, P. W. Fowler, T. Heine, J. C. Duchamps, G. Rice, T. Glass, K. Harich, E. Hajdull, R. Bible, H. C. Dorn, *Nature* **2000**, *408*, 427–428. (b) M. M. Olmstead, T. M. Lee, J. C. Duchamp, S. Stevenson, D. Marciu, H. C. Dorn, A. L. Balch, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 900–903. (c) J. Lu, R. F. Sabirianov, W. N. Mei, Y. Gao, C. Duan, X. Zeng, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 23637–23640.
- [18] (a) R. D. Bolskar, A. F. Benedetto, L. O. Hudebo, R. E. Price, E. F. Jackson, S. Wallace, L. J. Wilson, J. M. Alford, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 5471–5478. (b) É Tóth, R. D. Bolskar, A. Borel, G. González, L. Helm, A. E. Merbach, B. Shitaraman, L. J. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 799–805.
- [19] S. Stevenson, G. Rice, T. Glass, K. Harich, F. Cromer, M. R. Jordan, J. Craft, E. Hadju, R. Bible, M. M. Olmstead, K. Maltra, A. J. Fisher, A. L. Balch, H. C. Dorn, *Nature* **1999**, *401*, 55–57.
- [20] R. Taylor, G. A. Burley, en *Fullerenes. Principles and Applications*; F. Langa, J.-F. Nierengarten Eds.; RSC, Cambridge, Reino Unido, **2007**; pp. 1–14.
- [21] M. Krause, L. Dunsch, *Chem. Phys. Chem.* **2004**, *5*, 1445–1449.
- [22] J. M. Campanera, C. Bo, J. M. Poblet, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7230–7233.
- [23] J. M. Campanera, C. Bo, M. M. Olmstead, A. L. Balch, J. M. Poblet, *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 12356–12364.
- [24] K. Glusch, S. Feil, S. Mattleubner, O. Echt, P. Scheier, T. D. Märk, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 6990–6995.
- [25] T. Akasaka, T. Kato, K. Kobayashi, S. Nagase, K. Yamamoto, H. Funasaka, T. Takahashi, *Nature* **1995**, *374*, 600–601.
- [26] B. Cao, T. Wakahara, Y. Maeda, A. Han, T. Akasaka, T. Kato, K. Kobayashi, S. Nagase, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 716–720.
- [27] Véase: O. Lukoyanova, C. M. Cardona, J. Rivera, L. Z. Lugo-Morales, Ch. J. Chancellor, M. M. Olmstead, A. Rodríguez-Fortea, J. M. Poblet, A. L. Balch, L. Echegoyen, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 10423–10430 y referencias allí citadas.
- [28] (a) C. M. Cardona, B. Elliott, L. Echegoyen, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6480–6485. (b) T. Cai, C. Slebodnick, L. Xu, K. Harich, T. E. Glass, Ch. Chancellor, J. C. Fettinger, M. M. Olmstead, A. L. Balch, H. W. Gibson, H. C. Dorn, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6486–6492.
- [29] X. Wang, T. Zuo, M. M. Olmstead, J. C. Duchamp, T. E. Glass, F. Cromer, A. L. Balch, H. C. Dorn, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 8581–8589.
- [30] (a) J. C. Hummelen, M. Prato, F. Wudl, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7003–7004. (b) J. C. Hummelen, B. Knight, J. Pavlovich, R. González, F. Wudl, *Science*, **1995**, *269*, 1554–1556.
- [31] M. J. Arce, A. L. Viado, Y. Z. An, S. I. Khan, Y. Rubin, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3775–3776.
- [32] Y. Rubin, T. Jarrosson, G.-W. Wang, M. D. Bartberger, K. N. Houk, G. Schick, M. Saunders, R. J. Cross, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1543–1546.
- [33] K. Komatsu, M. Murata, Y. Murata, *Science* **2005**, *307*, 238–240.
- [34] Véase (a) número especial dedicado a nanotubos de carbono, editor R. C. Haddon, *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 997–1113. (b) N. Martín, *Rev. Esp. Física*, **1999**, *13(1)*, 21–24.
- [35] A. Hirsch, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1853–1859.
- [36] K. Ausman, R. Piner, O. Lourie, R. S. Ruoff y M. Korobov, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 8911–8915.
- [37] J. Liu, A. G. Rinzler, H. Dai, J. H. Hafner, R. Kelley, P. J. Boul, A. Lu, T. Iverson, K. Shelimov, C. B. Huffman, F. Rodríguez Macias, Y. S. Shon, T. Randall, D. T. Colbert, R. E. Smalley, *Science* **1998**, *280*, 1253–1256.
- [38] (a) A. Hirsch, O. Vostrowsky, *Top. Curr. Chem.* **2005**, *245*, 193–237. (b) D. Tasis, N. Tagmatarchis, A. Bianco, M. Prato, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 1105–1136.
- [39] M. A. Hamon, H. Hu, Y. Chen, A. M. Rao, P. C. Eklund, R. C. Haddon, *Science* **1998**, *282*, 95–98.
- [40] J. L. Delgado, P. de la Cruz, A. Urbina, J. T. López-Navarrete, J. Casado, F. Langa, *Carbon* **2007**, *45*, 2250–2252.
- [41] M. A. Herranz, N. Martín, S. Campidelli, M. Prato, G. Brehm, D. M. Guldi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4478–4482.
- [42] E. M. Pérez, G. Fernández, L. Sánchez, L. Martín, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 7127–7128.
- [43] D. M. Guldi, E. Menna, M. Maggini, M. Marcaccio, D. Paolucci, F. Paolucci, S. Campidelli, M. Prato, G. M. A. Rahman, S. Schergna, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 3975–3983.
- [44] O. Vostrowsky, A. Hirsch, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2326–2329.
- [45] R. E. Smalley, Y. Li, V. C. Moore, B. K. Price, R. Colorado, H. K. Schmidt, H. Hauge, A. R. Barron, J. M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 15824–15829.
- [46] L. Guan, K. Suenaga, T. Okazaki, Z. Shi, Z. Gu, S. Iijima, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8954–8955.
- [47] (a) K. Saito, M. Ohtani, S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 25327–25328. (b) K. Saito, M. Ohtani, S. Fukuzumi, *Chem. Commun.* **2007**, 55–57.
- [48] (a) N. Tagmatarchis, A. Maigné, M. Yudasaka, S. Iijima, *Small* **2006**, *2*, 490–494. (b) C. Ciofi, S. Campidelli, C. Soambar, M. Marcaccio, G. Marcolongo, M. Meneghetti, D. Paolucci, F. Paolucci, C. Ehli, G. M. A. Rahman, V. Sgobba, D. M. Guldi, M. Prato, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 3938–3945.
- [49] J. Liu, H. Dai, J. H. Hafner, D. T. Colbert, R. E. Smalley, S. J. Tans y C. Dekker, *Nature* **1997**, *385*, 780–781.
- [50] N. Sano, H. Wang, M. Chlowalla, I. Alexandrou, G. A. J. Amaratunga, *Nature* **2001**, *414*, 506–507.



- [51] (a) A. S. Rettenbacher, B. Elliott, J. S. Hudson, A. Amirkhani, L. Echegoyen, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 376–387. (b) A. S. Rettenbacher, M. W. Perpall, L. Echegoyen, J. Hudson, D. W. Smith, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 1411–1417.
- [52] A. Hirata, M. Igarashi, T. Kaito, *Tribol. Int.* **2004**, *37*, 899–905.
- [53] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, *Science* **2004**, *306*, 666–669.
- [54] J. Wu, W. Pisula y K. Mullen, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 718–747.
- [55] S. Niyogi, E. Bekyarova, M. E. Itkis, J. L. McWilliams, M. A. Hamon y R. C. Haddon, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 7720–7721.
- [56] En el pasado mes de julio de 2007 se describió la preparación de papel con óxido de grafeno: D. A. Dikin, S. Stankovich, E. J. Zimney, R. D. Poner, G. H. B. Dommett, G. Evmenenko, S. T. Nguyen, R. S. Rufo, *Nature* **2007**, *448*, 457–460.



**37th Inorganic Reaction Mechanisms  
Group Meeting – 37IRMG**  
9–12 January 2008 in the University of Barcelona

The study of the reaction mechanisms in Main Group, Coordination, Supramolecular, Bioinorganic, and Organometallic Chemistry is a firmly established field in Inorganic Chemistry. Recent advances in kinetic instrumentation and experimental procedures for the study of reaction intermediates, as well as the development of powerful computational procedures, facilitate a more comprehensive understanding of the intimate details of the different types of reactions.

Every year the Inorganic Reaction Mechanisms Group of the Royal Society of Chemistry, in cooperation with a European University, organizes a Meeting dedicated to studies on the mechanistic aspects of reactions in Inorganic Chemistry. The 37th IRMG will be held in Barcelona from the 9th to the 12th of January 2008 and is presented as a forum for the discussion of recent results in the field. A useful meeting point for people willing to find partners for complementary collaborative work will so be provided, and the currently active subjects in the field will be discussed.

### Our Sponsors

Ministerio de educación y ciencia  
[www.mec.es/ciencia/](http://www.mec.es/ciencia/)

Facultat de Química (Barcelona)  
[www.ub.edu/quimica](http://www.ub.edu/quimica)

Universidad de Cádiz  
[www.uca.es](http://www.uca.es)

Royal society of Chemistry  
Inorganic Reaction Mechanism interest group  
[www.rsc.org](http://www.rsc.org)

Real Sociedad Española de Química  
Grupo Especializado: Química Inorgánica, QIN  
[www.rseq.org/qin.htm](http://www.rseq.org/qin.htm)

Afora  
[www.afora.es](http://www.afora.es)

### Organizing Committee

RSC Group: Mike George, Chairman  
Simon Duckett, Secretary

Chair: Manuel G. Basallote; Universidad de Cádiz  
Manuel Martínez; Universitat de Barcelona

#### Universitat de Barcelona

Gabriel Aullón López  
Guillermo Muller Jevenois  
Mercè Rocamora Mercé

#### Universidad de Cádiz

María Jesús Fernández-Trujillo Rey  
María Ángeles Mániz Muñoz

### Contact:

C-e: [irmgm2008@ub.edu](mailto:irmgm2008@ub.edu)

[http://www2.uca.es/dept/cmat\\_qinor/IRMG2008/index.htm](http://www2.uca.es/dept/cmat_qinor/IRMG2008/index.htm)