

Nanografenos moleculares: el legado del benceno en la química del carbono

Molecular nanographenes: The legacy of benzene in carbon chemistry

Juan Lión-Villar¹, Patricia Izquierdo-García¹, Jesús M. Fernández-García¹ y Nazario Martín^{2,*}

¹ Departamento de Química Orgánica I, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid.

² IMDEA-Nanociencia, Campus de Cantoblanco, Madrid.

PALABRAS CLAVE:

Benceno
Carbono
Aromaticidad
Grafeno
Nanografenos

RESUMEN:

Este artículo describe la versatilidad estructural del carbono y la evolución conceptual desde el benceno hasta los nanomateriales de carbono. Expone el papel de la aromaticidad, desde las propuestas de Kekulé hasta las reglas de Hückel y Clar, y cómo estos principios explican estabilidad y reactividad en hidrocarburos aromáticos policíclicos. Analiza el surgimiento del grafeno y otros materiales 2D, así como el desarrollo de nanografenos con propiedades electrónicas modulables mediante tamaño, bordes y defectos. Se detalla la relevancia de la quiralidad en nanografenos moleculares y la influencia de las barreras de racemización en sus propiedades ópticas. Finalmente, se destacan las bicapas quirales y cómo el grado de solapamiento controla su comportamiento electroquímico y optoelectrónico.

KEYWORDS:

Benzene
Carbon
Aromaticity
Graphene
Nanographenes

ABSTRACT:

The article outlines carbon's structural versatility and the conceptual path from benzene to carbon nanomaterials. It reviews aromaticity, from Kekulé's proposals to Hückel's and Clar's rules, explaining stability and reactivity in polycyclic aromatic hydrocarbons. It then examines graphene and other 2D materials, followed by nanographenes whose electronic properties depend on size, edge structure, and defects. Molecular nanographenes with induced chirality are discussed, emphasizing how racemization barriers control chiroptical behavior. The article concludes with chiral bilayer nanographenes, showing how interlayer overlap governs their electrochemical and photophysical properties, establishing bilayer effects as a design tool for tuning optoelectronic performance.

Alótropos de carbono: del macromundo al nanomundo

El carbono es uno de los elementos químicos naturales más versátiles y abundantes de la Tabla Periódica, ya que posee la capacidad de formar diversos alótropos, cada uno con propiedades estructurales, mecánicas y electrónicas distintas (Figura 1). Su capacidad para combinar orbitales en distintas geometrías le permite adoptar hibridaciones sp , sp^2 y sp^3 , lo que facilita la formación de una amplia diversidad de estructuras. Estas incluyen estructuras nanométricas cero-dimensionales (0D), como los fullerenos y los puntos de carbono;^[1,2] unidimensionales (1D), como los nanotubos de carbono;^[3] bidimensionales (2D), como el grafeno o el γ -grafino;^[4,5] y los clásicos alótropos tridimensionales (3D) macroscópicos como el grafito y el diamante.

Cada uno de estos alótropos presenta propiedades y aplicaciones distintivas. Por ejemplo, el diamante, una red tridimensional de átomos de carbono con hibridación sp^3 , es conocido por su extrema dureza y alta conductividad térmica. En contraste, el grafito, compuesto por láminas de átomos de carbono con hibridación sp^2 dispuestos en una red hexagonal, presenta una excelente conductividad eléctrica a lo largo de los planos, pero una débil unión entre capas, dominada por fuerzas de van der

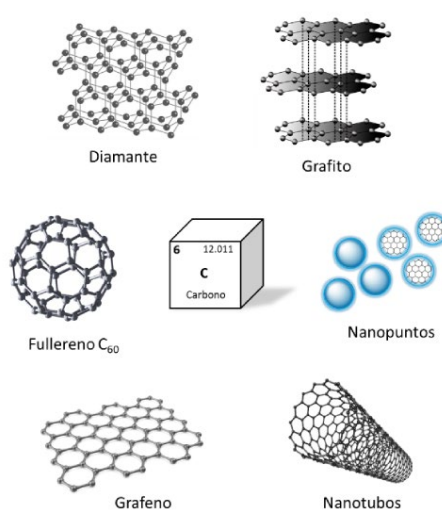


Figura 1. Alótropos del carbono más representativos.

CÓMO CITAR: J. Lión-Villar, P. Izquierdo-García, J.M. Fernández García, N. Martín. *An. Quím. RSEQ* **2025**, 121, 292-301, <https://doi.org/10.62534/rseq.aq.2099>

* C-e: nazmar@ucm.es

Waals.^[6] La singular estructura en capas de este material permite su exfoliaci3n, lo que result3 clave para el aislamiento posterior del grafeno, una l3mina de grosor at3mico derivada del grafito.^[7] Con el desarrollo de la nanotecnolog3a y la computaci3n, los al3otropos del carbono podr3an ampliarse para incluir otras nanoformas y abrir nuevos campos de investigaci3n como nuevos materiales en electr3nica, almacenamiento de energ3a o biomedicina, entre otros.

Benceno y aromaticidad: un viaje de 200 a3os

El fascinante viaje que conecta mol3culas sencillas con los nanomateriales de carbono m3s avanzados comenz3 con una mol3cula ic3nica: el benceno. En 1825,^[8] Michael Faraday aisl3 esta mol3cula por primera vez al fraccionar el fluido obtenido del denominado "gas port3til", empleado como combustible en las farolas londinenses, marcando el inicio de dos siglos de exploraci3n en qu3mica arom3tica. Faraday nombr3 inicialmente a esta sustancia como "bicarburo de hidr3geno", deduciendo una composici3n C_6H_3 basada en un peso equivalente del hidr3geno estimado de forma incorrecta en aquel tiempo. En 1833, Eilhard Mitscherlich realiz3 an3lisis elementales y determin3 que el benceno presentaba una proporci3n de carbono a hidr3geno de 1:1, lo que corresponde a la f3rmula emp3rica CH .^[9] La notable estabilidad del benceno desafiaba las expectativas de los hidrocarburos insaturados conocidos hasta el momento. Este hallazgo despert3 un gran inter3s por la estructura del benceno y los compuestos relacionados – llamados arom3ticos por Hofmann debido a su olor caracter3stico – y represent3 uno de los primeros pasos en la compresi3n de este grupo de mol3culas org3nicas.^[10]

En 1865 Friedrich August Kekul3 introdujo la idea del benceno como una estructura c3clica de f3rmula molecular C_6H_6 , defendiendo esta estructura a partir de evidencias emp3ricas.^[11] La estructura molecular se refin3 con el tiempo hasta que, en 1872, Kekul3 represent3 finalmente el ic3nico anillo del benceno con enlaces simples y dobles alternos que intercambian r3pidamente su posici3n (Figura 2), algo que hoy en d3a puede visualizarse mediante t3cnicas avanzadas de microscop3a.^[12] Las implicaciones de la teor3a estructural de Kekul3 fueron enormes, tanto para el desarrollo de la ciencia qu3mica como para las aplicaciones tecnol3gicas, siendo ampliamente reconocida como una de las ideas m3s revolucionarias del siglo XIX.^[13]

En 1931, Erich H3ckel formul3 los requisitos de una mol3cula para ser considerada arom3tica, la conocida regla de los "4n+2 electrones π ", mediante la cual se pod3an identificar los compuestos arom3ticos.^[14,15] Sin embargo, esta regla es estrictamente v3lida para sistemas monoc3clicos conjugados. Para explicar el comportamiento de todos los hidrocarburos polic3clicos, cuarenta a3os despu3s Erich Clar propuso un enfoque m3s general en su libro *The Aromatic Sextet*.^[16] La regla de Clar establece que la estructura de resonancia de Kekul3 con el mayor n3mero de sextetes arom3ticos π disjuntos – seis electrones π localizados en un anillo de tipo benceno, separados por enlaces simples C–C de los anillos adyacentes – es la m3s relevante a la hora de caracterizar las propiedades de los hidrocarburos arom3ticos polic3clicos (del ingl3s, PAHs). Por tanto, cuantos m3s sextetes de Clar tenga una mol3cula, mayor ser3 su estabilidad. Las particularidades qu3micas de la mayor3a de los PAHs son consecuencia directa de la aplicaci3n de los postulados de Clar. Por ejemplo, las posiciones m3s reactivas del antraceno (y de otros acenos) son las posiciones 9 y 10, ya que una funcionalizaci3n qu3mica en el anillo central produce dos sextetes de Clar en el producto de reacci3n. De forma similar, seg3n la estructura por difracci3n

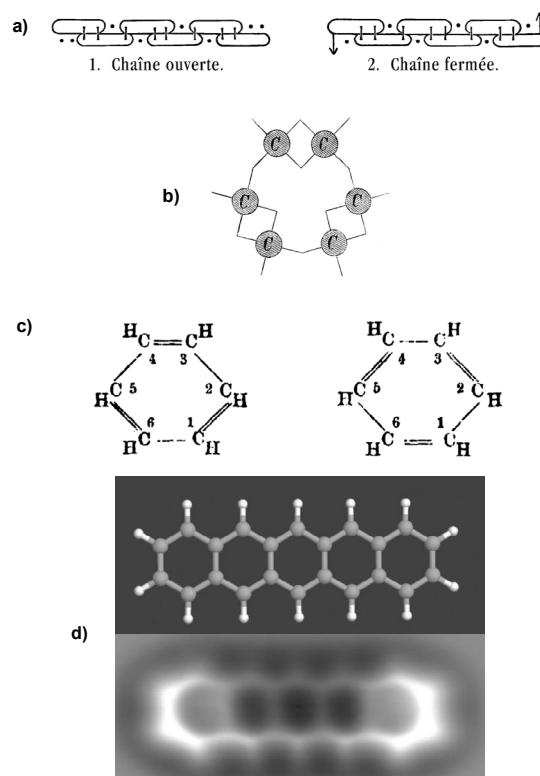


Figura 2. Representaciones del benceno realizadas por Kekul3 en los a3os 1865 (a), 1866 (b) y 1872 (c). Mol3cula de pentaceno visualizada por nc-AFM (d). Adaptado de Refs. [12] y [13].

de rayos X del fenantreno, el enlace C–C m3s corto corresponde al doble enlace del anillo central en la estructura de Clar (Figura 3). A pesar de sus limitaciones, la utilidad de la regla del sextete de Clar como herramienta intuitiva, sencilla y eficaz para predecir y explicar la mayor3a de las propiedades en especies polibencenoides es incuestionable.^[17]

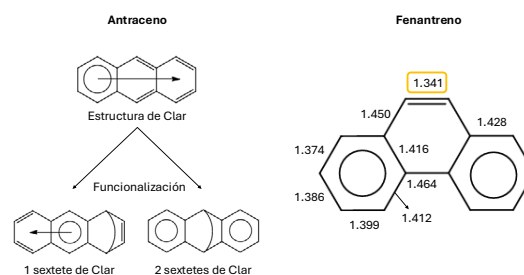


Figura 3. Izquierda: estructura de Clar del antraceno, antes y despu3s de su funcionalizaci3n qu3mica. Derecha: distancias de enlace experimentales del fenantreno, en Å.

La estabilidad excepcional del benceno, frente a otras mol3culas insaturadas como el ciclooctatetraeno o el ciclobutadieno, se explica por la aromaticidad, que refleja la deslocalizaci3n c3clica de electrones π en un sistema conjugado. Aunque fundamental en qu3mica, la aromaticidad sigue siendo un concepto no directamente medible, evaluable 3nicamente a trav3s de sus efectos observables sobre propiedades estructurales y reactivas.^[18] Las definiciones suelen basarse en observables experimentales y en magnitudes obtenidas por c3lculos te3ricos, pero a3n hoy los cient3ficos seguimos buscando un 3ndice global de aromaticidad para caracterizar las propiedades generales de los compuestos arom3ticos. En este sentido, se enumeran a con-

tinuación los diferentes criterios aceptados actualmente como indicadores de aromaticidad:

- **Electrónicos:** La deslocalización cíclica de electrones en un circuito cerrado de átomos genera una densidad de corriente de anillo – diatrópica para compuestos aromáticos, paratrópica para antiaromáticos. Estas corrientes pueden detectarse y cuantificarse experimentalmente mediante espectroscopia de RMN a través del apantallamiento o desapantallamiento de protones cercanos al sistema aromático. Además, los cálculos teóricos de desplazamiento químico independiente del núcleo (NICS),^[19,20] y la anisotropía de la densidad de corriente inducida (ACID),^[21,22] son los métodos estándar para determinar el efecto de apantallamiento magnético y para identificar corrientes de anillo, respectivamente.
- **Energéticos:** La clásica energía de estabilización aromática confiere una reactividad química particular a las moléculas aromáticas, que tienden a sufrir sustituciones en lugar de adiciones electrófilas. Esta energía puede estimarse hoy con gran precisión mediante métodos computacionales modernos sin necesidad de sistemas de referencia externos.
- **Estructurales:** Una consecuencia de la deslocalización electrónica en un anillo aromático es la uniformidad de sus longitudes de enlace. El análisis cristalográfico por difracción de rayos X es clave para determinar experimentalmente este indicador.
- **Magnéticos:** La densidad de corriente de anillo provoca una repulsión diamagnética exacerbada – la susceptibilidad magnética – entre moléculas aromáticas y campos magnéticos externos, como descubrió Faraday y describió teóricamente Linus Pauling en 1936,^[23] que también puede confirmarse empíricamente.

Como resultado de todas las evidencias empíricas que deben analizarse para atribuir aromaticidad a una sustancia química, se puede concluir, como ya señaló Schleyer en 2001,^[24] que “las restricciones iniciales – los compuestos aromáticos debían ser planos y estar confinados a anillos con $4n+2$ electrones π – hace tiempo que han desaparecido”. En este sentido, las tendencias actuales indican que la aromaticidad es aplicable a “electrones de orbitales p o s , sistemas cerrados o abiertos, moléculas conjugadas bidimensionales o tridimensionales, interacciones por enlace o por el espacio, y en estados fundamentales o excitados”, según los comentarios de Wu.^[18] El campo de la aromaticidad, por tanto, se ha expandido para incluir una gran variedad de entidades químicas más allá de los hidrocarburos aromáticos policíclicos clásicos.

El famoso sueño de Kekulé merece un gran reconocimiento.^[25] Los últimos 200 años han constituido un avance lento pero constante hacia la comprensión de los fundamentos de la aromaticidad y cómo manipularla a voluntad para el avance de la física, la química y la ciencia de materiales. La idea de Kekulé para explicar la estabilidad y estructura del benceno mediante un anillo cerrado con electrones deslocalizados dio un significado más profundo al descubrimiento inicial de Faraday y sentó las bases para el desarrollo de la teoría estructural y el estudio de los hidrocarburos aromáticos policíclicos y, más recientemente, de toda la familia de materiales basados en grafeno.

Un puzzle de benceno: hidrocarburos aromáticos policíclicos

Los hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs) son moléculas orgánicas formadas por múltiples anillos de benceno fusionados. Estos compuestos conservan las características aromáticas

del benceno, incluida la estabilidad derivada de la deslocalización electrónica, y presentan propiedades electrónicas y ópticas que dependen de su tamaño y disposición estructural. Los PAHs se forman de manera natural mediante la combustión incompleta de materia orgánica, como ocurre durante incendios forestales o actividad volcánica, aunque también pueden ser sintetizados artificialmente para obtener propiedades específicas con fines industriales o científicos.

Los PAHs de pequeño tamaño son sustancias bien conocidas desde el siglo XIX, pero a medida que crecen en tamaño y complejidad, sus propiedades se transforman. Por ejemplo, mientras que sistemas pequeños como el naftaleno o el antraceno exhiben niveles de energía discretos debido a su limitada conjugación π , los PAHs más grandes como el coroneno o los acenos más largos muestran propiedades semimetálicas similares a las del grafeno. La síntesis y el estudio de los PAHs también han allanado el camino para el desarrollo de los nanografenos (NGs), proporcionando información clave sobre cómo la estructura molecular influye en propiedades como la conductividad electrónica, la fluorescencia y la reactividad química.^[26] Estos conocimientos son fundamentales para diseñar materiales con funcionalidades específicas en los que el control a nivel atómico permite un ajuste fino de las propiedades finales.

Grafeno y otros materiales bidimensionales

El grafeno, una forma alotrópica bidimensional del carbono, despertó un enorme interés en la comunidad científica desde su aislamiento a partir del grafito en 2004. Su descubrimiento marcó un hito para disciplinas como la física, la química o la ciencia de materiales, dando lugar a los denominados materiales bidimensionales o materiales 2D y al surgimiento de nuevos avances tecnológicos. El grafeno está compuesto por una sola capa de átomos de carbono con hibridación sp^2 dispuestos en una red hexagonal bidimensional tipo “panal de abeja”, y presenta propiedades eléctricas, térmicas y mecánicas extraordinarias, lo que le convierte en un material prometedor para una amplia gama de aplicaciones, tales como almacenamiento de energía, catálisis y biomedicina.^[27] Por ejemplo, su estructura electrónica se caracteriza por tener bandas de conducción y valencia que se tocan (cero *bandgap*) en los llamados “puntos de Dirac” (ubicados en los vértices de la zona de Brillouin hexagonal), lo que le confiere una movilidad electrónica alta, una densidad de corriente eléctrica elevada y un transporte balístico de electrones a temperatura ambiente. Además, el grafeno posee notables propiedades mecánicas, combinando una resistencia alta a la tracción con un peso extremadamente ligero (0.77 mg m^{-2}) y grosor de tan solo un átomo. Es transparente, impermeable al paso de gases y presenta una conductividad térmica alta y una gran área superficial. Las propiedades del grafeno – y, por ende, sus posibles aplicaciones – dependen en gran medida de la calidad y el tamaño de sus cristales, los cuales están determinados por el método de producción. Por ello, desarrollar técnicas accesibles para producir grafeno de alta calidad es crucial para su integración en tecnologías futuras.^[28,29]

Más allá del grafeno, el descubrimiento de otros materiales bidimensionales, como los dicalcogenuros de metales de transición o el nitruro de boro hexagonal, ha ampliado este campo en los últimos años. Estos materiales, cada uno con propiedades electrónicas y ópticas únicas, pueden apilarse o combinarse con grafeno para formar heteroestructuras con funcionalidades a medida, aportando aún más versatilidad a las aplicaciones de los materiales 2D.^[30] Actualmente, los materiales bidimensionales (2D) se han extendido a otros elementos químicos de la Tabla Periódica, dando lugar a un nuevo escenario científico

con materiales 2D constituidos por uno o varios elementos qu3micos cuyas propiedades f3sicas y qu3micas representan uno de los campos m3s activos de la ciencia actual.

Desde 2018, el grupo liderado por Jarillo-Herrero (MIT) ha realizado varias contribuciones al campo del grafeno, abriendo un nuevo 3mbito de investigaci3n conocido como "twistr3nica", en el cual se apilan dos o m3s l3minas de grafeno con un 3ngulo de giro controlado entre sus redes cristalinas, formando un patr3n de interferencia de tipo moir3 (Figura 4a). Las heteroestructuras resultantes, los llamados "materiales moir3" presentan propiedades muy distintas de las de sus componentes individuales: por ejemplo, dos capas de grafeno superpuestas con un 3ngulo de 1.1° muestran dominios tanto aislantes como superconductores a 1.7 K, como resultado de las interacciones entre sus electrones.^[31,32]

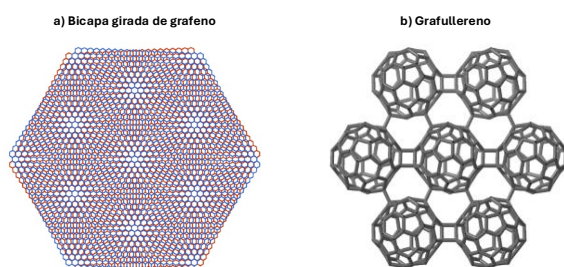


Figura 4. (a) Patrones de moir3 formados por bicapas giradas de grafeno. (b) Estructura qu3mica del grafullereno. Reproducido de Ref. [33].

En cuanto a otros materiales bidimensionales basados en carbono, cabe destacar el grafullereno, descrito recientemente,^[33] un pol3mero bidimensional de fullerenos, sintetizado mediante la uni3n de mol3culas de C₆₀ en l3minas hexagonales tipo grafeno (Figura 4b). Esta combinaci3n creativa resalta la existencia de toda una familia de al3tropos superat3micos del carbono de dimensiones superiores e inferiores, que podr3an sintetizarse y explorarse en un futuro pr3ximo. Siendo un campo tan vers3til y din3mico, el verdadero potencial de los materiales 2D a3n no ha sido plenamente revelado y promete seguir revolucionando los dispositivos basados en materiales cu3nticos, as3 como la industria de la optoelectr3nica.

Nanografenos: un futuro por descubrir

A pesar de los avances impredecibles que la investigaci3n en grafeno puede generar, la ya comentada ausencia de *bandgap* en este material supone un desaf3o para su aplicaci3n en la industria de semiconductores. Esta limitaci3n ha desviado parte del inter3s cient3fico hacia los nanografenos, que ofrecen una soluci3n al introducir fen3menos cu3nticos con propiedades electr3nicas dependientes del tama3o, los bordes y la estructura, capaces de modular su comportamiento electr3nico. Los nanografenos son materiales semiconduc-

tores cuyas propiedades optoelectr3nicas pueden dise3arse mediante s3ntesis qu3mica para aplicaciones espec3ficas. Estos derivados nanom3tricos del grafeno (Figura 5) incluyen puntos cu3nticos de grafeno, nanocintas de grafeno y nanografenos moleculares, y constituyen un puente entre la qu3mica molecular de los hidrocarburos arom3ticos polic3clicos y la qu3mica de materiales como el grafeno.

Los puntos cu3nticos de grafeno, an3logos graf3nicos de los puntos cu3nticos de carbono, son peque3os fragmentos de grafeno, generalmente de menos de 10 nm, que exhiben fotoluminiscencia dependiente del tama3o, debido al confinamiento cu3ntico de sus electrones. Su fluorescencia ajustable y su biocompatibilidad los hacen atractivos para aplicaciones como bioimagen, biosensado u optoelectr3nica.^[34] Estos materiales tambi3n conservan la elevada 3rea superficial, la estabilidad qu3mica y la movilidad electr3nica del grafeno, lo que los convierte en candidatos prometedores para dispositivos de almacenamiento de energ3a, como supercondensadores y bater3as.^[35] Sin embargo, carecen de un control atom3stico sobre su morfolog3a, lo que dificulta establecer relaciones claras entre estructura y actividad para modular sus propiedades a voluntad.^[36]

Por otro lado, las nanocintas de grafeno son nanoestructuras graf3nicas cuasi-unidimensionales, que presentan una relaci3n entre su longitud y su ancho superior a 10. Tambi3n pueden considerarse fragmentos recortados de una red de grafeno, cuyas propiedades electr3nicas – especialmente la separaci3n entre las bandas de conducci3n y de valencia (*bandgap*) y la movilidad de portadores de carga – dependen fuertemente de su anchura y de la estructura de sus bordes.^[37]

La 3ltima de las subclases de nanografenos, y aquella que nos detendremos a estudiar con mayor profundidad, es la de los nanografenos moleculares.^[38] Estas nanorredes hexagonales se obtienen mediante s3ntesis org3nica por pasos, cuya versatilidad permite controlar con precisi3n la forma, tama3o y topolog3a benceno a benceno. En vista del creciente inter3s por el desarrollo de los nanografenos, en 2012 M3llen y colaboradores definieron el concepto de *mol3culas de grafeno* como PAHs que presentan dimensiones de 1 a 5 nm. Mientras que nanografenos ser3an aquellos fragmentos de grafeno que oscilan entre 1 y 100 nm. A partir de este tama3o, las redes hexagonales de carbono *sp*² (>100 nm) deb3an considerarse grafeno.^[39]

Teniendo en cuenta estas definiciones, a lo largo de la 3ltima d3cada se han establecido los conceptos de nanografenos y, m3s espec3ficamente, nanografenos moleculares, para referirse a aquellas estructuras de carbono *sp*² obtenidas de manera monodispersa, cuya red π -extendida presenta un tama3o de al menos 1 nm. El sistema de referencia es el hexa-*peri*-hexabenzocoroneno (Figura 5c), cuya estructura hexagonal formada por 13 anillos de benceno fusionados presenta un di3metro de aproximadamente 1 nm.

En las 3ltimas dos d3cadas se han descrito nanografenos moleculares de diversas geometr3as, topolog3as, tama3os, fun-

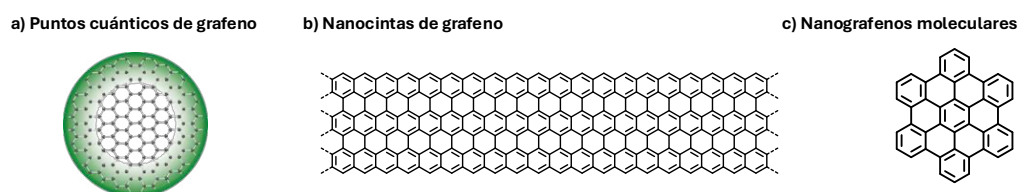


Figura 5. (a) Puntos cu3nticos de grafeno (GQDs). (b) Nanocintas de grafeno (GNRs). (c) Nanografenos moleculares.

cionalización, etc. Esta variedad estructural se ha conseguido mediante reacciones convencionales de química orgánica (aproximación ascendente o “bottom-up”), la cual ha permitido el control con precisión atómica de las estructuras.

Entre los diseños estructurales más interesantes descritos en los últimos años destacan los nanografenos que presentan propiedades quirópticas y fotofísicas (absorción y emisión de luz).

La quiralidad es la “*propiedad geométrica de aquellas estructuras que no son superponibles con sus imágenes especulares*” (Lord Kelvin, 1907).^[40] En nanografenos moleculares, esta propiedad geométrica se ha estudiado mediante la inducción de asimetría en la red hexagonal, siendo necesario “escapar” de la planicidad inherente del grafeno. En cuestiones de simetría, el requisito para que una estructura sea quiral es la ausencia de planos de simetría y centros de inversión.

Las modificaciones más habituales en el estudio de nanografenos quirales son la introducción de ciclos no-hexagonales,^[41] y la formación de estructuras hexagonales estéricamente congestionadas – como helicenos y twistacenos.^[42] La presencia de estos defectos que desvían las estructuras de la planicidad dan lugar a ejes de quiralidad en torno a los cuales un grupo de átomos se organiza de manera que no son superponibles con su imagen especular o enantiómero (definición de eje de quiralidad según el “Gold Book” de la IUPAC).^[43]

Estas modificaciones para crear asimetría son requisito (geométrico) indispensable pero no suficiente para la estabilidad de las propiedades quirales. Para ello es necesario estudiar el proceso de isomerización y conocer la barrera energética necesaria para transformar un isómero en su imagen especular (barrera de racemización o enantiomerización, obtenida de manera experimental o teórica, respectivamente). Así, la barrera energética determina la estabilidad de las propiedades quirópticas.

Las barreras de isomerización se pueden determinar y estudiar mediante distintas técnicas experimentales, como puede ser: cromatografía líquida de alta eficacia (de sus siglas en inglés HPLC), resonancia magnética nuclear (del inglés NMR) o dicroísmo circular (del inglés CD). Además, se pueden determinar teóricamente mediante la utilización de cálculos DFT.^[44]

Atendiendo al valor de la barrera de isomerización, se puede establecer una clasificación de los diferentes nanografenos,^[45] y relacionar los motivos estructurales con el valor de la barrera de isomerización y la estabilidad de las propiedades quirales:

1. **Nanografenos flexibles** (<10 kcal·mol⁻¹). Presentan una rápida interconversión que hace indistinguibles a los enantiómeros. Por ejemplo, el [7]circuleno (Figura 6a) presenta una barrera de apenas 0.05 kcal·mol⁻¹. En aquellas estructuras que contienen anillos no hexagonales, la disminución de la profundidad de la superficie curvada implica la disminución de la barrera de isomerización (en este caso la profundidad de la silla es de 1.1 Å). Por otro lado, la flexibilidad de los helicenos depende del número de anillos orto-fusionados, un mayor número de anillos formando el heliceno implica una mayor desviación de la planicidad y, con ello, el incremento de la barrera de isomerización. Como se muestra en la Figura 6b, la formación de [4]helicenos conlleva una elevada flexibilidad, los isómeros generados por la asimetría de los helicenos se observan únicamente en estado sólido.^[46]

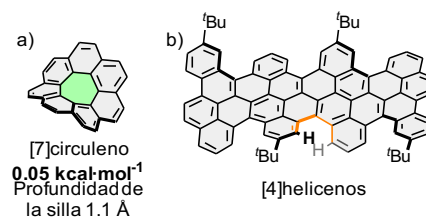


Figura 6. Moléculas flexibles basadas en estructuras quirales de [7]circuleno y [4]heliceno.

2. **Nanografenos con quiralidad detectable** (10–20 kcal·mol⁻¹). Las barreras de racemización relativamente bajas permiten distinguir enantiómeros únicamente mediante técnicas espectroscópicas. En este rango se encuentran, por ejemplo, los hexa[7]circulenos (~17 kcal·mol⁻¹), donde la profundidad de las deformaciones tipo silla incrementa la estabilidad relativa de los isómeros. Como se muestra en la Figura 7, el nanografeno descrito por Itami y colaboradores,^[47] fusiona anillos hexagonales con cinco anillos heptagonales en la periferia y un anillo pentagonal en el centro. El aumento de la profundidad de las sillas implica un aumento de la barrera de isomerización (comparable a la del hexa[7]circuleno). Sin embargo, la profundidad de la concavidad central (curvatura inducida por el anillo pentagonal) disminuye notablemente, disminuyendo con ello la barrera de isomerización.

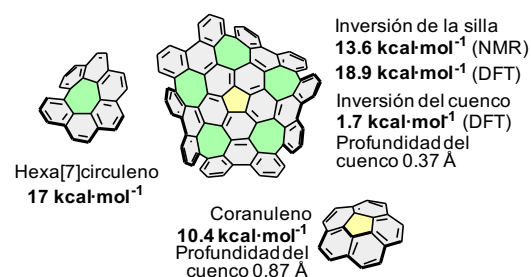


Figura 7. Nanografenos con quiralidad detectable.

3. **Nanografenos aislables** (20–35 kcal·mol⁻¹). Generalmente es posible aislarlos como enantiómeros puros, aunque la racemización ocurre con el tiempo, limitando la estabilidad de las propiedades quirópticas. Destacan las estructuras tipo “silla de montar de mono” (en inglés *monkey-saddle*), en las cuales se fusionan anillos de 5, 6 y 8 miembros, Figura 8a.^[48] Dentro de este grupo también se han descrito sistemas basados en [5]heliceno funcionalizado en los anillos terminales para aumentar el impedimento estérico y, con ello, la barrera de racemización, Figura 8b.^[49]

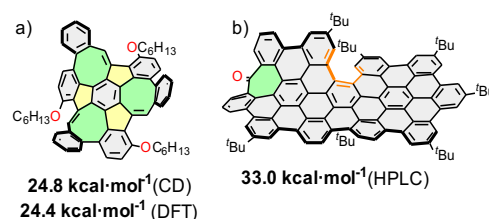


Figura 8. Nanografenos cuya barrera es suficientemente elevada para poder aislar sus isómeros.

4. **Nanografenos estereoquímicamente r3gidos** ($>35 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$). Presentan una estabilidad frente a la racemizaci3n suficiente para aplicaciones quir3pticas. Habitualmente se logran mediante la incorporaci3n de helicenos de m3s de seis anillos *orto*-fusionados ($\geq[6]$ heliceno), Figura 9a.^[50] Aunque tambi3n se ha observado que la introducci3n de anillos no hexagonales (generalmente relacionados con una flexibilidad elevada) de 8 y 9 miembros en estructuras de *pseudo*-[5]heliceno da lugar a barreras elevadas ($>38.3 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$), Figura 9b.^[51]

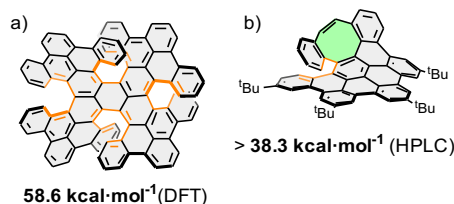


Figura 9. Nanografenos estereoquímicamente r3gidos (estables).

Por tanto, siguiendo la clasificaci3n se pueden identificar las estructuras que presentan propiedades derivadas de la quiralidad estables en el tiempo. Una de las propiedades m3s prometedoras por sus potenciales aplicaciones en sensores, electr3nica org3nica o bioimagen, entre otras, es la luminiscencia circularmente polarizada (del ingl3s CPL).^[52]

Entre los nanografenos estereoquímicamente r3gidos con respuesta quir3ptica, los sistemas bicapa quirales –formados por dos nanografenos unidos por un heliceno– sobresalen por su singular arquitectura. Durante los 3ltimos cinco a3os, estas entidades han recibido una atenci3n considerable, lo que ha conducido al desarrollo de nuevas estrategias de dise3o orientadas a ajustar sus propiedades.

Las herramientas habitualmente utilizadas para la modificaci3n de las propiedades optoelectr3nicas han sido la variaci3n de la extensi3n- π , los efectos de borde, la incorporaci3n de defectos (anillos no hexagonales y helicenos) y la funcionalizaci3n con hetero3tomos. Sin embargo, en estudios recientes se han observado un *efecto bicapa*.^[53]

Simult3neamente a la descripci3n del grafeno bicapa y sus propiedades (materiales moir3, Figura 4a), en 2018 nuestro grupo de investigaci3n describi3 el primer nanografeno bicapa quiral, Figura 10b.^[54] La estructura consiste en dos unidades de HBC covalentemente conectadas por una subestructura de [10]heliceno.

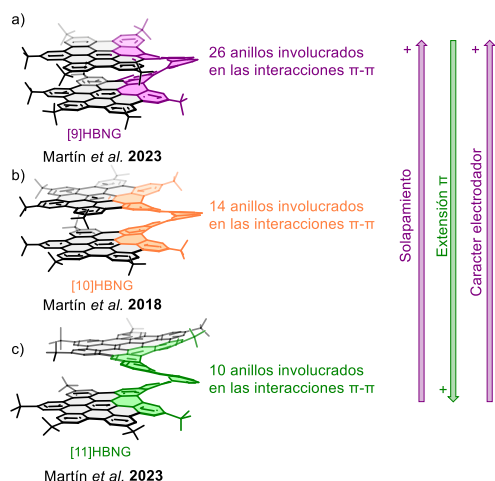


Figura 10. Nanografenos bicapa quirales, en ingl3s “*helical bilayer nanographenes, HBNG*”.

En 2023, se llev3 a cabo el estudio sistem3tico y comparativo de las estructuras bicapa quirales representadas en la Figura 10.^[55] Estos nanografenos consisten en dos unidades de HBCs conectadas por helicenos de distinta longitud [9], [10] y [11]heliceno. La topolog3a del heliceno da lugar a quiralidad inherente a la estructura, permitiendo adem3s la separaci3n espacial controlada de las capas y su orientaci3n enfrentada. Los HBCs se disponen a la distancia de las interacciones π - π en el grafito (aproximadamente 3.6 \AA) y la longitud del heliceno determina el n3mero de anillos involucrados en las interacciones intramoleculares entre las capas, lo que establece el grado de solapamiento π - π . Este solapamiento se determin3 a partir de las estructuras de rayos-X de monocristal. El nanografeno [9]HBNG es una bicapa totalmente solapada, con 26 anillos de benceno involucrados en las interacciones π - π , [10]HBNG est3 parcialmente solapada, con 14 anillos involucrados en las interacciones π - π , y [11]HBNG presenta 3nicamente 10 anillos participando las interacciones.

El estudio de las propiedades electroquímicas por voltamperometr3a c3clica (Figura 11) mostr3 que la variaci3n del car3cter electrodonador y electroaceptor de estas estructuras es contraria a lo esperable teniendo en cuenta la extensi3n π . A priori, se esperaba que la estructura m3s π -extendida, [11]HBNG, presentase el mayor car3cter electrodonador (menor potencial de oxidaci3n). Sin embargo, la tendencia observada es la contraria, como reflejan los potenciales de oxidaci3n de onda media obtenidos mediante voltamperometr3a c3clica: [9]HBNG ($E_{ox1}^{1/2} = 0.35 \text{ V}$) < [10]HBNG ($E_{ox1}^{1/2} = 0.46 \text{ V}$) < [11]HBNG ($E_{ox1}^{1/2} = 0.52 \text{ V}$), y los potenciales de reducci3n de onda media: [9]HBNG ($E_{red1}^{1/2} = -2.18 \text{ V}$) < [10]HBNG ($E_{red1}^{1/2} = -2.23 \text{ V}$) ~ [11]HBNG ($E_{red1}^{1/2} = -2.22 \text{ V}$).

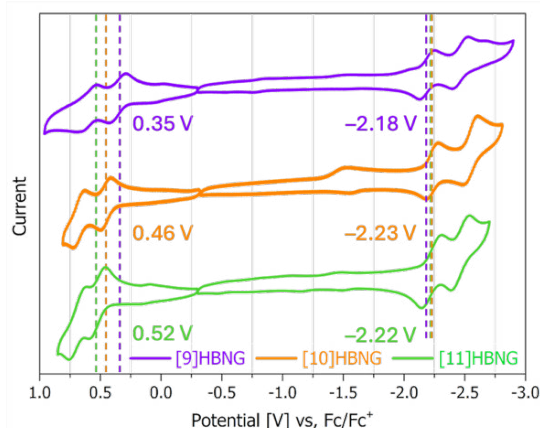


Figura 11. Voltamperogramas correspondientes a las estructuras [9]HBNG, [10]HBNG y [11]HBNG.

Mediante estudios de espectroelectroquímica se identific3 un efecto de valencia mixta en la estructura [9]HBNG con mayor solapamiento. La proximidad de las capas a distancias caracter3sticas de las interacciones π - π favorece la estabilizaci3n de las especies radical-cat3n y dicat3n entre ellas, lo que se traduce en una disminuci3n del potencial de oxidaci3n. Estas observaciones sobre la variaci3n de las propiedades electroquímicas reflejan el impacto que tiene el grado de solapamiento en los nanografenos bicapa. A mayor grado de solapamiento, m3s car3cter electrodonador y electroaceptor.

Este *efecto bicapa* –variaci3n de las propiedades seg3n el grado de solapamiento– tambi3n se ve reflejado en las propiedades de emisi3n de fluorescencia. La estructura menos

π -extendida y más solapada [9]HBNG presenta la emisión más desplazada a mayor longitud de onda, debido a la mayor interacción electrónica entre las capas a través del espacio.

Por último, se determinaron las propiedades quirópticas mediante CD y CPL. Estas estructuras presentan factores de disimetría (de absorción y emisión, g_{abs} y g_{lum} , respectivamente) muy elevados para estructuras de carbono,^[56] con valores de $|g_{\text{lum}}| = 3.6 \times 10^{-2}$ para [9]HBNG. Sin embargo, estos valores dependen también de la alineación óptima entre los momentos dipolares de transición eléctricos y magnéticos.

Por tanto, el efecto bicapa dependiente del grado de solapamiento puede considerarse una herramienta adicional para el diseño y modulación de las propiedades en nanografenos moleculares. En este sentido, el creciente interés por los nanografenos bicapa quirales ha llevado al diseño de nuevas estructuras con diferentes grados de solapamiento, topologías de los anillos y/o número de capas, Figura 12.

En 2023, Feng y colaboradores describieron un nanografeno bicapa π -extendido y no bencenoide basado en tres unidades *pseudo*-HBC fusionadas mediante anillos de cinco y siete miembros, lo que dio lugar a un [10]heliceno, Figura 12a.^[57] La presencia de los anillos de siete miembros provoca el cierre del borde interno del heliceno, generando un solapamiento completo entre las capas y una distancia interlaminar de 3.24 Å. La comunicación entre las capas a través del espacio se confirmó mediante medidas de espectroelectroquímica y cálculos DFT. Además, los enantiómeros del nanografeno muestran propiedades quirópticas destacadas, con un factor de disimetría de luminiscencia $|g_{\text{lum}}| = 1.3 \cdot 10^{-3}$.

Ese mismo año, Gong y coautores presentaron el nanografeno bicapa representado en la Figura 12b, que incorpora un núcleo de pentadecabenz[9]heliceno con cuatro unidades HBC fusionadas.^[58] Su elevada rigidez estructural y el gran número de anillos bencénicos implicados en interacciones π - π (28) originan una distancia interlaminar aún menor, de 2.9 Å. El estudio de las propiedades quiropticas mostró valores excepcionalmente altos de $|g_{\text{lum}}| = 4.5 \cdot 10^{-2}$.

Por otra parte, en 2023, Tan y colaboradores ampliaron el estudio hacia sistemas multicapa, describiendo los nanografenos tricapa mostrados en la Figura 12c,d.^[59] Estos nanografenos están formados por tres unidades de HBC unidas mediante [8]helicenos con diferente topología. La inclusión de anillos de cinco miembros en la estructura (Figura 12d) reduce el solapamiento entre las capas debido a la apertura del borde interno del heliceno en comparación con la estructura formada por anillos de benceno (Figura 12c), a pesar de que ambas presentan el mismo número de anillos formando los helicenos. Esta diferencia estructural y de solapamiento se refleja directamente en las propiedades optoelectrónicas y electroquímicas: el nanografeno con mayor solapamiento (Figura 12c), presenta un potencial de oxidación más bajo ($E_{\text{ox1}}^{1/2} = 0.18$ V vs $E_{\text{ox1}}^{1/2} = 0.25$ V, nanografenos tricapa Figura 12c y 12d, respectivamente), excitones más fuertemente ligados (1.70 eV frente a 1.47 eV) y tiempos de vida media de fotoluminiscencia más largos (10.2 ns frente a 7.0 ns).

Además de las bicapas conectadas covalentemente por helicenos, recientemente nuestro grupo de investigación ha descrito dos nanografenos bicapa que consisten en dos unidades de HBC conectadas por un núcleo de spirobifluoreno, Figura 13.^[60]

En estas estructuras la conjugación- π entre capas está minimizada o suprimida, reduciendo la comunicación electrónica a través de enlaces. La estructura tridimensional está estabilizada por interacciones π - π entre 10 anillos de benceno superpuestos (una unidad de perileno en cada capa) y presenta una distancia interlaminar de 3.7 Å. Este diseño permite la comunicación

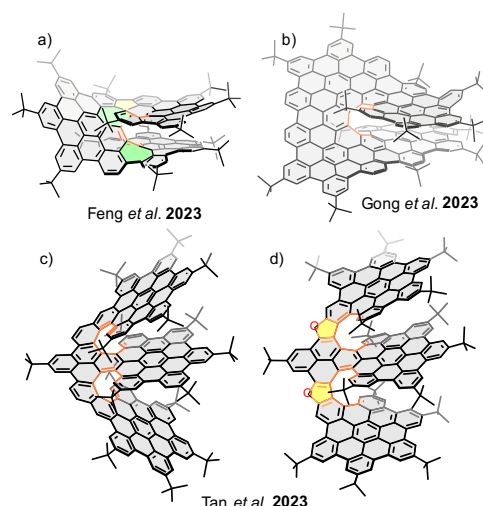


Figura 12. Nanografenos bicapa y tricapa con variaciones en la extensión π , la topología de los anillos y el número de capas.

entre capas y manifiesta un efecto bicapa similar al observado en los HBNGs. El análisis por voltamperometría cíclica de la estructura representada en la Figura 13a mostró un primer potencial de oxidación de $E_{\text{ox1}}^{1/2} = 0.57$ V, notablemente menor al del sistema de referencia *tert*-butil-HBC ($E_{\text{ox1}}^{1/2} = 0.63$ V). Esta disminución se atribuye exclusivamente a las interacciones π - π a través del espacio, ya que otros HBCs enlazados por espirobifluoreno no muestran este efecto, descartando la influencia de la espiroconjugación.

Posteriormente, se sintetizó un nanografeno con carácter dador-aceptor, con cinco átomos de flúor (electroaceptores) en una capa de HBC y cinco grupos *tert*-butilo (electrodadores) en la otra, Figura 13b. Esta disposición induce una transferencia electrónica en el estado fundamental desde la capa donadora hacia la aceptora, originando una especie zwitteriónica en la que coexisten el catión-radical y el anión-radical.

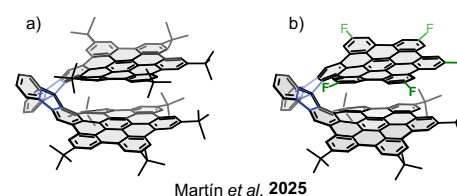


Figura 13. Nanografenos bicapa conectados por spirobifluoreno.

En la síntesis de nanografenos moleculares quirales destaca un hito importante por el desafío de diseño y sintético que supone: la síntesis enantioselectiva o enantiocontrolada. Estas aproximaciones permiten la obtención de nanografenos enantioméricamente puros con propiedades quirópticas definidas, lo que facilitará el desarrollo de sus aplicaciones.

En 2024, nuestro grupo de investigación describió, por primera vez, la síntesis enantioselectiva de un nanografeno basado en dos unidades de HBC truncados conectados por un núcleo de triindano quiral, Figura 14a.^[61] La síntesis consiste en tres pasos claves: (1) reducción enantioselectiva de Corey-Bakshi-Shibata, (2) sustitución bencílica enantiospecífica mediante una ciclación de tipo Friedel-Crafts, que da lugar a la estructura central de triindano reteniendo la información quiral; y (3) una reacción de Scholl enantiospecífica que establece la quiralidad helicoidal final e induce la grafitización estereocontrolada.

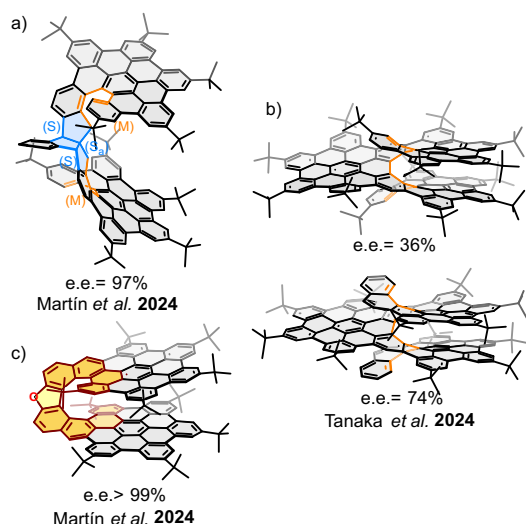


Figura 14. Nanografenos bicapa quirales sintetizados de manera enantioselectiva y enantiocontrolada.

En el mismo año, Tanaka y colaboradores describieron la síntesis enantioselectiva de los nanografenos mostrados en la Figura 14b.^[62] En este caso, la reacción clave es la ciclación enantioselectiva [2+2+2] en presencia de $\text{Ni}(\text{cod})_2$ combinada con (R)-1-(2-difenilfosfino-1-naftil)isoquinolina, que transfiere la información quiral.

Alternativamente, nuestro grupo de investigación ha descrito una aproximación directa y fácilmente escalable para la síntesis enantiocontrolada de nanografenos bicapa quirales.^[63] En este caso se describe la síntesis de un HBNG (Figura 14c) basada en dos pasos clave: la resolución química de enantiómeros seguida de una reacción de grafitización estereoespecífica.

Conclusiones

Este artículo resume el significativo legado del benceno, cuya estructura y la teoría de la aromaticidad sentaron las bases para la química aromática del carbono y el surgimiento de los nanomateriales basados en carbono. A lo largo de dos siglos, el concepto de aromaticidad ha evolucionado, pasando de las propuestas de Kekulé y las reglas de Hückel y Clar a un marco conceptual más amplio aplicable a diversas entidades químicas, dimensionalidades y estados electrónicos.

La investigación ha establecido a los nanografenos moleculares (NGs) como un puente esencial que conecta la química molecular de los hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs) con la ciencia de materiales basada en alótropos del carbono como los fullerenos, los nanotubos o el grafeno. Gracias a la versatilidad de la síntesis orgánica *bottom-up*, es posible obtener estas nanoestructuras con control atómico sobre su forma, tamaño y topología. Este control resulta crucial para superar las limitaciones del grafeno, como su *bandgap* cero, y para controlar fenómenos cuánticos clave como el confinamiento electrónico, y el carácter semiconductor de los nanografenos.

Un área de investigación destacada es la de los nanografenos moleculares quirales, cuyas propiedades quirópticas, dicroísmo circular (CD) o luminiscencia circularmente polarizada (CPL), dependen directamente de la estabilidad frente a la racemización. La clasificación de los NGs según esta barrera energética permite un diseño racional de estructuras quirópticamente estables, logradas mediante la introducción controlada de anillos no hexagonales o helicenos.

Finalmente, los recientes avances en nanografenos moleculares bicapa han revelado que el grado de solapamiento

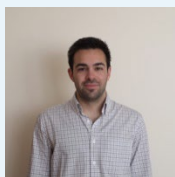
π - π entre las dos capas, actúa como una nueva herramienta de diseño para ajustar las propiedades funcionales de forma predecible. Este solapamiento, al promover interacciones π - π a través del espacio, modula eficazmente el carácter electrodonador/aceptor y desplaza la emisión de fluorescencia, debido a una comunicación electrónica a través del espacio entre capas.

En conjunto, los nanografenos moleculares no solo honran el legado del benceno al ofrecer modelos moleculares de nanomateriales basados en carbono, sino que también impulsan la frontera de la ciencia de materiales, abriendo vías prometedoras para la fabricación de dispositivos optoelectrónicos y fotónicos de próxima generación con funcionalidades a la carta.

Bibliografía

- [1] X. Xu, R. Ray, Y. Gu, H. J. Ploehn, L. Gearheart, K. Raker, W. A. Scrivens, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 12736-12737, <https://doi.org/10.1021/ja040082h>.
- [2] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *Nature* **1985**, 318, 162-163, <https://doi.org/10.1038/318162a0>.
- [3] S. Iijima, *Nature* **1991**, 354, 56-58, <https://doi.org/10.1038/354056a0>.
- [4] 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, <https://doi.org/10.1126/science.1102896>.
- [5] J. Li, Y. Han, *Giant* **2023**, 13, 100140, <https://doi.org/10.1016/j.giant.2023.100140>.
- [6] J. D. Bernal, *Proc. R. Soc. Lond. A* **1924**, 106, 749-773, <https://doi.org/10.1098/rspa.1924.0101>.
- [7] J. L. Delgado, M. A. Herranz, N. Martín, *J. Mater. Chem.* **2008**, 18, 1417-1426, <https://doi.org/10.1039/B717218D>.
- [8] M. Faraday, *Phil. Trans. R. Soc.* **1825**, 115, 440-466, <https://doi.org/10.1098/rstl.1825.0022>.
- [9] E. Mitscherlich, *Ann. Pharm.* **1834**, 9, 39-48, <https://doi.org/10.1002/jlac.18340090103>.
- [10] A. W. Hofmann, *Proc. R. Soc. Lond.* **1856**, 8, 1-3, <https://doi.org/10.1098/rspl.1856.0002>.
- [11] A. Kekulé, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1865**, 3, 98-110.
- [12] L. Gross, F. Mohn, N. Moll, P. Liljeroth, G. Meyer, *Science* **2009**, 325, 1110-1114, <https://doi.org/10.1126/science.1176210>.
- [13] A. J. Rocke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 46-50, <https://doi.org/10.1002/anie.201408034>.
- [14] E. Hückel, *Z. Physik* **1931**, 70, 204-286, <https://doi.org/10.1007/BF01339530>.
- [15] E. Hückel, *Z. Physik* **1931**, 72, 310-337, <https://doi.org/10.1007/BF01341953>.
- [16] E. Clar, *The Aromatic Sextet*, Wiley, New York, **1972**.
- [17] M. Solà, *Front. Chem.* **2013**, 1, 22, <https://doi.org/10.3389/fchem.2013.00022>.
- [18] G. Merino, M. Solà, I. Fernández, C. Foroutan-Nejad, P. Lazzeretti, G. Frenking, H. L. Anderson, D. Sundholm, F. P. Cossio, M. A. Petrukhina, J. Wu, J. I. Wu, A. Restrepo, *Chem. Sci.* **2023**, 14, 5569-5576, <https://doi.org/10.1039/D2SC04998H>.
- [19] P. v. R. Schleyer, C. Maerker, A. Dransfeld, H. Jiao, N. J. R. v. E. Hommes, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 6317-6318, <https://doi.org/10.1021/ja960582d>.
- [20] Z. Chen, C. S. Wannere, C. Corminboeuf, R. Puchta, P. v. R. Schleyer, *Chem. Rev.* **2005**, 105, 3842-3888, <https://doi.org/10.1021/cr030088>.
- [21] R. Herges, D. Geuenich, *J. Phys. Chem. A* **2001**, 105, 3214-3220, <https://doi.org/10.1021/jp0034426>.
- [22] D. Geuenich, K. Hess, F. Köhler, R. Herges, *Chem. Rev.* **2005**, 105, 3758-3772, <https://doi.org/10.1021/cr0300901>.

- [23] L. J. Pauling, *Chem. Phys.* **1936**, *4*, 673-677, <https://doi.org/10.1063/1.1749766>.
- [24] P. v. R. Schleyer, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1115-1118, <https://doi.org/10.1021/cr0103221>.
- [25] R. Anschütz, *August Kekulé. Vol 2*, 941-942, Verlag Chemie, Berlin, **1929**.
- [26] X.-Y. Wang, X. Yao, K. Müllen, *Sci. China Chem.* **2019**, *62*, 1099-1144, <https://doi.org/10.1007/s11426-019-9491-2>.
- [27] A. K. Geim, K. S. Novoselov, *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 183-191, <https://doi.org/10.1038/nmat1849>.
- [28] A. K. Worku, D. W. Ayele, *Results Chem.* **2023**, *5*, 100971, <https://doi.org/10.1016/j.rechem.2023.100971>.
- [29] P. Izquierdo-García, J. M. Fernández-García, N. Martín, *J. Am. Chem. Soc.* **2024**, *47*, 32222-32234, <https://doi.org/10.1021/jacs.4c12819>.
- [30] K. S. Novoselov, A. Mishchenko, A. Carvalho, A. H. Castro Neto, *Science* **2016**, *353*, aac9439, <https://doi.org/10.1126/science.aac9439>.
- [31] Y. Cao, V. Fatemi, S. Fang, K. Watanabe, T. Taniguchi, E. Kaxiras, P. Jarillo-Herrero, *Nature* **2018**, *556*, 43-50, <https://doi.org/10.1038/nature26160>.
- [32] Y. Cao, V. Fatemi, A. Demir, S. Fang, S. L. Tomarken, J. Y. Luo, J. D. Sanchez-Yamagishi, K. Watanabe, T. Taniguchi, E. Kaxiras, R. C. Ashoori, P. Jarillo-Herrero, *Nature* **2018**, *556*, 80-84, <https://doi.org/10.1038/nature26154>.
- [33] E. Meirzadeh, A. M. Evans, M. Rezaee, M. Milich, C. J. Dionne, T. P. Darlington, S.T. Bao, A. K. Bartholomew, T. Handa, D. J. Rizzo, R. A. Wiscors, M. Reza, A. Zangiabadi, N. Fardian-Melamed, A. C. Crowther, P. J. Schuck, D. N. Basov, X. Zhu, A. Giri, P. E. Hopkins, P. Kim, M. L. Steigerwald, J. Yang, C. Nuckolls, X. Roy, *Nature* **2023**, *613*, 71-76, <https://doi.org/10.1038/s41586-022-05401-w>.
- [34] P. Tian, L. Tang, K. S. Teng, S. P. Lau, *Mater. Today Chem.* **2018**, *10*, 221-258, <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2018.09.007>.
- [35] Y. Yan, J. Gong, J. Chen, Z. Zeng, W. Huang, K. Pu, J. Liu, P. Chen, *Adv. Mater.* **2019**, *31*, 1808283, <https://doi.org/10.1002/adma.201808283>.
- [36] L. A. Ponomarenko, F. Schedin, M. I. Katsnelson, R. Yang, E. W. Hill, K. S. Novoselov, A. K. Geim, *Science* **2008**, *320*, 356-358, <https://doi.org/10.1126/science.1154663>.
- [37] Y. Gu, Z. Qiu, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 11499-11524, <https://doi.org/10.1021/jacs.2c02491>.
- [38] N. Martín, C. Nuckolls, Eds. *Molecular Nanographenes: Synthesis, Properties, and Applications*, Wiley, New York, **2025**, <https://doi.org/10.1002/9783527845019>.
- [39] L. Chen, Y. Hernandez, X. Feng, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 7640-7654, <https://doi.org/10.1002/anie.201201084>.
- [40] Lord Kelvin, *J. Oxford Univ. Junior Sci. Club* **1894**, *18*, 25.
- [41] M. Rickhaus, M. Mayor, M. Juríček, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 1643-1660, <https://doi.org/10.1039/C6CS00623J>.
- [42] M. Rickhaus, M. Mayor, M. Juríček, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 1542-1556, <https://doi.org/10.1039/C5CS00620A>.
- [43] A. D. McNaught and A. Wilkinson, Eds. *IUPAC Compendium of Chemical Terminology, (the "Gold Book")*, Blackwell Scientific Publications, Oxford, **1997**. <https://doi.org/10.1351/gold-book>.
- [44] M. Rickhaus, L. Jundt, M. Mayor, *Chimia* **2016**, *70*, 192-202, <https://doi.org/10.2533/chimia.2016.192>.
- [45] J. M. Fernández-García, P. Izquierdo-García, M. Buendía, S. Filippone, N. Martín, *Chem. Commun.* **2022**, *58*, 2634-2645, <https://doi.org/10.1039/D1CC06561K>.
- [46] J. Liu, B.-W. Li, Y.-Z. Tan, A. Giannakopoulos, C. Sanchez-Sanchez, D. Beljonne, P. Ruffieux, R. Fasel, X. Feng, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 6097-6103, <https://doi.org/10.1021/jacs.5b03017>.
- [47] K. Kawasumi, Q. Zhang, Y. Segawa, L. T. Scott, K. Itami, *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 739-744, <https://doi.org/10.1038/nchem.1704>.
- [48] T. Kirschbaum, F. Rominger, M. Mastalerz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 270-274, <https://doi.org/10.1002/anie.201912213>.
- [49] C. M. Cruz, I. R. Márquez, I. F. A. Mariz, V. Blanco, C. Sánchez-Sánchez, J. M. Sobrado, J. A. Martín-Gago, J. M. Cuerva, E. Maçôas, A. G. Campaña, *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 3917-3924, <https://doi.org/10.1039/C8SC00427G>.
- [50] S. H. Pun, K. M. Cheung, D. Yang, H. Chen, Y. Wang, S. V. Kershaw, Q. Miao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202113203, <https://doi.org/10.1002/anie.202113203>.
- [51] M. A. Medel, R. Tapia, V. Blanco, D. Miguel, S. P. Morcillo, A. G. Campaña, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 6094-6100, <https://doi.org/10.1002/anie.202015368>.
- [52] V. Kumar, J. L. Páez, S. Míguez-Lago, J. M. Cuerva, C. M. Cruz, A. G. Campaña, *Chem. Soc. Rev.* **2025**, *54*, 4922-4947, <https://doi.org/10.1039/D4CS00745J>.
- [53] P. Izquierdo-García, J. Lión-Villar, J. M. Fernández-García, N. Martín, *Chem. Soc. Rev.* **2025**, *11089-11104*, <https://doi.org/10.1039/D4CS00804A>.
- [54] P. J. Evans, J. Ouyang, L. Favereau, J. Crassous, I. Fernández, J. Perles, N. Martín, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 6774-6779, <https://doi.org/10.1002/anie.201800798>.
- [55] P. Izquierdo-García, J. M. Fernández-García, S. Medina Rivero, M. Šámal, J. Rybáček, L. Bednářová, S. Ramírez-Barroso, F. J. Ramírez, R. Rodríguez, J. Perles, D. García-Fresnadillo, J. Crassous, J. Casado, I. G. Stará, N. Martín, *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 11599-11610, <https://doi.org/10.1021/jacs.3c01088>.
- [56] E. M. Sánchez-Carnerero, A. R. Agarrabeitia, F. Moreno, B. L. Maroto, G. Muller, M. J. Ortiz, S. de la Moya, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 13488-13500, <https://doi.org/10.1002/chem.201501178>.
- [57] L. Yang, Y.-Y. Ju, M. A. Medel, Y. Fu, H. Komber, E. Dmitrieva, J.-J. Zhang, S. Obermann, A. G. Campaña, J. Ma, X. Feng, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e202216193, <https://doi.org/10.1002/anie.202216193>.
- [58] Y.-J. Shen, N.-T. Yao, L.-N. Diao, Y. Yang, X.-L. Chen, H.-Y. Gong, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e202300840, <https://doi.org/10.1002/anie.202300840>.
- [59] Y.-Y. Ju, L. Chai, K. Li, J.-F. Xing, X.-H. Ma, Z.-L. Qiu, X.-J. Zhao, J. Zhu, Y.-Z. Tan, *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 2815-2821, <https://doi.org/10.1021/jacs.2c08746>.
- [60] J. Lión-Villar, J. M. Fernández-García, S. Medina Rivero, J. Perles, S. Wu, D. Aranda, J. Wu, S. Seki, J. Casado, N. Martín, *Nat. Chem.* **2025**, *17*, 1099-1106, <https://doi.org/10.1038/s41557-025-01810-2>.
- [61] M. Buendía, J. M. Fernández-García, J. Perles, S. Filippone, N. Martín, *Nat. Synth.* **2024**, *3*, 545-553, <https://doi.org/10.1038/s44160-024-00484-x>.
- [62] F. Morita, Y. Kishida, Y. Sato, H. Sugiyama, M. Abekura, J. Nogami, N. Toriumi, Y. Nagashima, T. Kinoshita, G. Fukuhara, M. Uchiyama, H. Uekusa, K. Tanaka, *Nat. Synth.* **2024**, *3*, 774-786, <https://doi.org/10.1038/s44160-024-00527-3>.
- [63] P. Izquierdo-García, J. M. Fernández-García, J. Perles, N. Martín, *J. Am. Chem. Soc.* **2024**, *146*, 34943-34949, <https://doi.org/10.1021/jacs.4c14544>.



Juan Li3n Villar

Departamento de Qu3mica Org3nica I, Facultad de Ciencias Qu3micas, Universidad Complutense de Madrid, Avda. Complutense s/n, 28040 Madrid, Espa3a

C-e: jlion@ucm.es

ORCID: 0009-0008-9883-0104

Juan Li3n-Villar se gradu3 en Qu3mica (2018) y obtuvo el M3ster en Qu3mica Sint3tica e Industrial (2019) en la Universidad de Valladolid. En 2025 complet3 su doctorado en la Universidad Complutense de Madrid, trabajando en nanografenos moleculares para aplicaciones energ3ticas bajo la supervisi3n del Prof. Nazario Mart3n y del Dr. Jes3s M. Fern3ndez-Garc3a. Durante su doctorado realiz3 una estancia en el grupo del Prof. Colin Nuckolls en la Universidad de Columbia (EE. UU.), centrada en el desarrollo de nuevos materiales de electrodos para bater3as de ion litio. Actualmente contin3a investigando nano-grafenos moleculares como investigador posdoctoral en el grupo de Nazario Mart3n.



Patricia Izquierdo Garc3a

Departamento de Qu3mica Org3nica I, Facultad de Ciencias Qu3micas, Universidad Complutense de Madrid, Avda. Complutense s/n, 28040 Madrid, Espa3a

C-e: patiii01@ucm.es

ORCID: 0000-0002-5004-1375

Patricia Izquierdo-Garc3a naci3 en Madrid en 1997. Obtuvo su Grado y M3ster en Qu3mica en la Universidad Complutense de Madrid en 2019 y 2020. Durante ambos estudios investig3, bajo la supervisi3n del Prof. Nazario Mart3n y del Dr. Jes3s M. Fern3ndez-Garc3a, la s3ntesis "bottom-up" de nanografenos moleculares. En 2020 inici3 su doctorado en el mismo grupo, centrado en nanografenos quirales, incluyendo una estancia predoctoral en Harvard con el Prof. Jarad Mason. En 2024 se doctor3 y continu3 en la UCM desarrollando nanografenos bicapa, desde 2025 se uni3 al grupo del Prof. Ben L. Feringa para trabajar en motores moleculares.



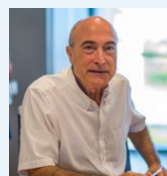
Jes3s Manuel Fern3ndez Garc3a

Departamento de Qu3mica Org3nica I, Facultad de Ciencias Qu3micas, Universidad Complutense de Madrid, Avda. Complutense s/n, 28040 Madrid, Espa3a

C-e: jesusmaf@ucm.es

ORCID: 0000-0002-7366-6845

Jes3s M. Fern3ndez-Garc3a naci3 en Oviedo, Espa3a. Realiz3 sus estudios de grado y doctorado en la Universidad de Oviedo, donde obtuvo el doctorado bajo la supervisi3n del Prof. Enrique Aguilar y del Prof. Manuel A. Fern3ndez-Rodr3guez. Su trabajo doctoral se centr3 en reacciones de cicloisomerizaci3n y cicloadici3n catalizadas por oro en sistemas *push-pull*. En 2017 se incorpor3 al grupo del Prof. Nazario Mart3n en la Universidad Complutense de Madrid como investigador posdoctoral. Su investigaci3n actual se centra en la s3ntesis "bottom-up" de nanografenos moleculares.



Nazario Mart3n Le3n

Departamento de Qu3mica Org3nica I, Facultad de Ciencias Qu3micas, Universidad Complutense de Madrid, Avda. Complutense s/n, 28040 Madrid, Espa3a

C-e: nazmar@ucm.es

ORCID: 0000-0002-5355-1477

Nazario Mart3n es Catedr3tico en la Universidad Complutense de Madrid y vicedirector del Instituto IMDEA-Nanociencia. Miembro de la Real Academia de Ciencias de Espa3a, su investigaci3n se centra en la qu3mica molecular y supramolecular de nanoestructuras de carbono, con especial atenci3n a la quiralidad, la transferencia electr3nica y aplicaciones biom3dicas y fotovoltaicas. Fue Editor Jefe del *Journal of Materials Chemistry* (A, B y C, 2015-2019) y presidi3 la COSCE (2015-2019) y la RSEQ (2006-2012). Ha liderado la ERC Advanced Grant "Chirallcarbon", la Synergy-ERC "TomATTO" y recib3 el Premio Nacional de Qu3mica "Enrique Moles" en 2020.



**XX Escuela Nacional
de Materiales Moleculares**

22-26 Febrero 2026

Sitges, Hotel Ibersol Antemare

Organizan:

