

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
Grafito
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 grafito 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 grafito 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

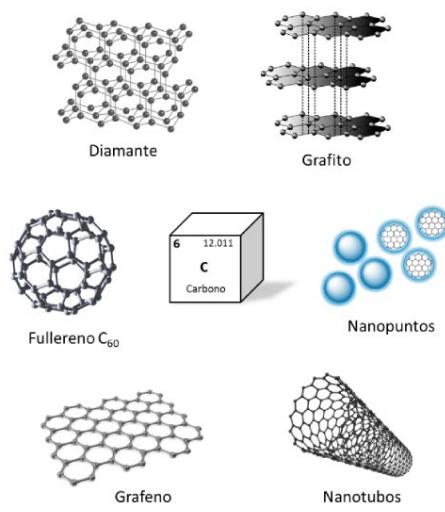


Figura 1. Alótropos del carbono más representativos.

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

Manuscrito recibido: 20/11/2025 · aceptado: 05/12/2025

Waals.^[6] La singular estructura en capas de este material permite su exfoliación, lo que resultó clave para el aislamiento posterior del grafeno, una lámina de grosor atómico derivada del grafito.^[7] Con el desarrollo de la nanotecnología y la computación, los alótropos del carbono podrían ampliarse para incluir otras nanoformas y abrir nuevos campos de investigación como nuevos materiales en electrónica, almacenamiento de energía o biomedicina, entre otros.

Benceno y aromaticidad: un viaje de 200 años

El fascinante viaje que conecta moléculas sencillas con los nanomateriales de carbono más avanzados comenzó con una molécula icónica: el benceno. En 1825,^[8] Michael Faraday aisló esta molécula por primera vez al fraccionar el fluido obtenido del denominado "gas portátil", empleado como combustible en las farolas londinenses, marcando el inicio de dos siglos de exploración en química aromática. Faraday nombró inicialmente a esta sustancia como "bicarburo de hidrógeno", deduciendo una composición C_6H_3 basada en un peso equivalente del hidrógeno estimado de forma incorrecta en aquel tiempo. En 1833, Eilhard Mitscherlich realizó análisis elementales y determinó que el benceno presentaba una proporción de carbono a hidrógeno de 1:1, lo que corresponde a la fórmula empírica CH .^[9] La notable estabilidad del benceno desafió las expectativas de los hidrocarburos insaturados conocidos hasta el momento. Este hallazgo despertó un gran interés por la estructura del benceno y los compuestos relacionados – llamados aromáticos por Hofmann debido a su olor característico – y representó uno de los primeros pasos en la comprensión de este grupo de moléculas orgánicas.^[10]

En 1865 Friedrich August Kekulé introdujo la idea del benceno como una estructura cíclica de fórmula molecular C_6H_6 , defendiendo esta estructura a partir de evidencias empíricas.^[11] La estructura molecular se refinó con el tiempo hasta que, en 1872, Kekulé representó finalmente el icónico anillo del benceno con enlaces simples y dobles alternos que intercambian rápidamente su posición (Figura 2), algo que hoy en día puede visualizarse mediante técnicas avanzadas de microscopía.^[12] Las implicaciones de la teoría estructural de Kekulé fueron enormes, tanto para el desarrollo de la ciencia química como para las aplicaciones tecnológicas, siendo ampliamente reconocida como una de las ideas más revolucionarias del siglo XIX.^[13]

En 1931, Erich Hückel formuló los requisitos de una molécula para ser considerada aromática, la conocida regla de los "4n+2 electrones π ", mediante la cual se podían identificar los compuestos aromáticos.^[14,15] Sin embargo, esta regla es estrictamente válida para sistemas monocíclicos conjugados. Para explicar el comportamiento de todos los hidrocarburos policíclicos, cuarenta años después Erich Clar propuso un enfoque más general en su libro *The Aromatic Sextet*.^[16] La regla de Clar establece que la estructura de resonancia de Kekulé con el mayor número de sextetes aromáticos π disjuntos – seis electrones π localizados en un anillo de tipo benceno, separados por enlaces simples C–C de los anillos adyacentes – es la más relevante a la hora de caracterizar las propiedades de los hidrocarburos aromáticos policíclicos (del inglés, PAHs). Por tanto, cuantos más sextetes de Clar tenga una molécula, mayor será su estabilidad. Las particularidades químicas de la mayoría de los PAHs son consecuencia directa de la aplicación de los postulados de Clar. Por ejemplo, las posiciones más reactivas del antraceno (y de otros acenos) son las posiciones 9 y 10, ya que una funcionalización química en el anillo central produce dos sextetes de Clar en el producto de reacción. De forma similar, según la estructura por difracción

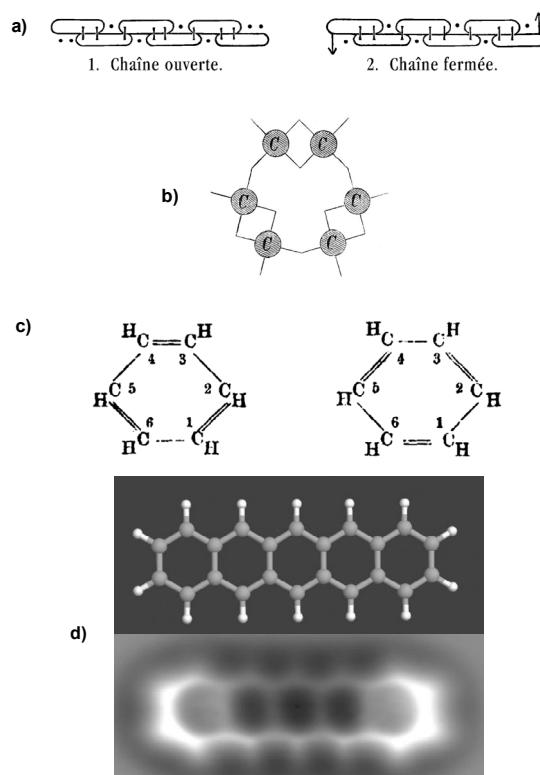


Figura 2. Representaciones del benceno realizadas por Kekulé en los años 1865 (a), 1866 (b) y 1872 (c). Molécula de pentaceno visualizada por nc-AFM (d). Adaptado de Refs. [12] y [13].

de rayos X del fenantreno, el enlace C–C más 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 mayoría de las propiedades en especies polibencenoides es incuestionable.^[17]

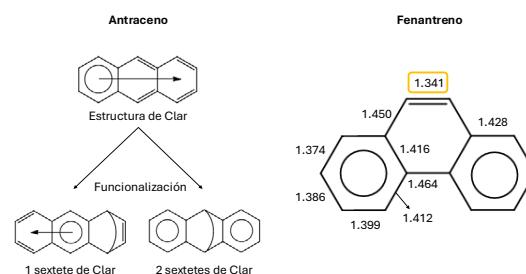


Figura 3. Izquierda: estructura de Clar del antraceno, antes y después de su funcionalización química. Derecha: distancias de enlace experimentales del fenantreno, en Å.

La estabilidad excepcional del benceno, frente a otras moléculas insaturadas como el cicloclooctatetraeno o el ciclobutadieno, se explica por la aromaticidad, que refleja la deslocalización cíclica de electrones π en un sistema conjugado. Aunque fundamental en química, la aromaticidad sigue siendo un concepto no directamente medible, evaluable únicamente a través de sus efectos observables sobre propiedades estructurales y reactivas.^[18] Las definiciones suelen basarse en observables experimentales y en magnitudes obtenidas por cálculos teóricos, pero aún hoy los científicos seguimos buscando un índice global de aromaticidad para caracterizar las propiedades generales de los compuestos aromáticos. 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 espectroscopía 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 químicos cuyas propiedades físicas y químicas representan uno de los campos más 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 ámbito de investigación conocido como "twistrónica", en el cual se apilan dos o más láminas de grafeno con un ángulo de giro controlado entre sus redes cristalinas, formando un patrón de interferencia de tipo moiré (Figura 4a). Las heteroestructuras resultantes, los llamados "materiales moiré" presentan propiedades muy distintas de las de sus componentes individuales: por ejemplo, dos capas de grafeno superpuestas con un ángulo de 1.1° muestran dominios tanto aislantes como superconductores a 1.7 K , como resultado de las interacciones entre sus electrones.^[31,32]

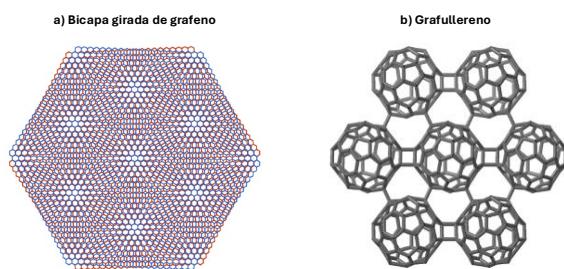


Figura 4. (a) Patrones de moiré formados por bicapas giradas de grafeno. (b) Estructura química del grafullereno. Reproducido de Ref. [33].

En cuanto a otros materiales bidimensionales basados en carbono, cabe destacar el grafullereno, descrito recientemente,^[33] un polímero bidimensional de fullerenos, sintetizado mediante la unión de moléculas de C_{60} en láminas hexagonales tipo grafeno (Figura 4b). Esta combinación creativa resalta la existencia de toda una familia de alótropos superatómicos del carbono de dimensiones superiores e inferiores, que podrían sintetizarse y explorarse en un futuro próximo. Siendo un campo tan versátil y dinámico, el verdadero potencial de los materiales 2D aún no ha sido plenamente revelado y promete seguir revolucionando los dispositivos basados en materiales cuánticos, así como la industria de la optoelectrónica.

Nanografenos: un futuro por descubrir

A pesar de los avances impredecibles que la investigación en grafeno puede generar, la ya comentada ausencia de *bandgap* en este material supone un desafío para su aplicación en la industria de semiconductores. Esta limitación ha desviado parte del interés científico hacia los nanografenos, que ofrecen una solución al introducir fenómenos cuánticos con propiedades electrónicas dependientes del tamaño, los bordes y la estructura, capaces de modular su comportamiento electrónico. Los nanografenos son materiales semiconduc-

tores cuyas propiedades optoelectrónicas pueden diseñarse mediante síntesis química para aplicaciones específicas. Estos derivados nanométricos del grafeno (Figura 5) incluyen puntos cuánticos de grafeno, nanocintas de grafeno y nanografenos moleculares, y constituyen un puente entre la química molecular de los hidrocarburos aromáticos policíclicos y la química de materiales como el grafeno.

Los puntos cuánticos de grafeno, análogos grafénicos de los puntos cuánticos de carbono, son pequeños fragmentos de grafeno, generalmente de menos de 10 nm , que exhiben fotoluminiscencia dependiente del tamaño, debido al confinamiento cuántico de sus electrones. Su fluorescencia ajustable y su biocompatibilidad los hacen atractivos para aplicaciones como bioimagen, biosensado u optoelectrónica.^[34] Estos materiales también conservan la elevada área superficial, la estabilidad química y la movilidad electrónica del grafeno, lo que los convierte en candidatos prometedores para dispositivos de almacenamiento de energía, como supercondensadores y baterías.^[35] Sin embargo, carecen de un control atomístico sobre su morfología, 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 grafénicas quasi-unidimensionales, que presentan una relación entre su longitud y su ancho superior a 10 . También pueden considerarse fragmentos recortados de una red de grafeno, cuyas propiedades electrónicas – especialmente la separación entre las bandas de conducción 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 última 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 síntesis orgánica por pasos, cuya versatilidad permite controlar con precisión la forma, tamaño y topología benceno a benceno. En vista del creciente interés por el desarrollo de los nanografenos, en 2012 Müllen y colaboradores definieron el concepto de *moléculas de grafeno* como PAHs que presentan dimensiones de 1 a 5 nm . Mientras que nanografenos serían aquellos fragmentos de grafeno que oscilan entre 1 y 100 nm . A partir de este tamaño, las redes hexagonales de carbono sp^2 ($>100\text{ nm}$) debían considerarse grafeno.^[39]

Teniendo en cuenta estas definiciones, a lo largo de la última década se han establecido los conceptos de nanografenos y, más específicamente, nanografenos moleculares, para referirse a aquellas estructuras de carbono sp^2 obtenidas de manera monodispersa, cuya red π -extendida presenta un tamaño 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 diámetro de aproximadamente 1 nm .

En las últimas dos décadas se han descrito nanografenos moleculares de diversas geometrías, topologías, tamaños, fun-

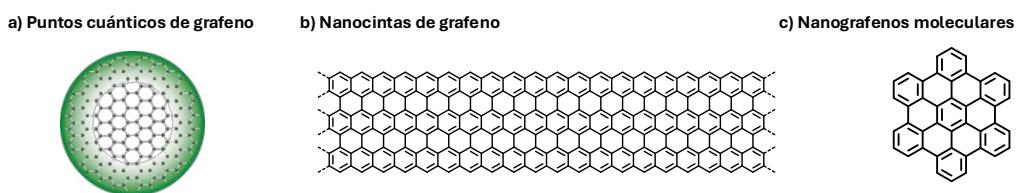


Figura 5. (a) Puntos cuánticos de grafeno (GQDs). (b) Nanocintas de grafeno (GNRs). (c) Nanografenos moleculares.

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 specular 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 specular (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:

- 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]

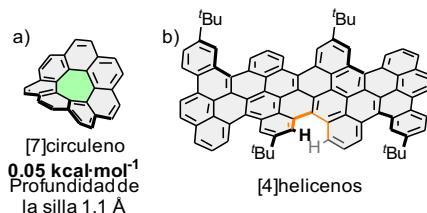


Figura 6. Moléculas flexibles basadas en estructuras quirales de [7]circuleno y [4]heliceno.

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 nanograeno 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.

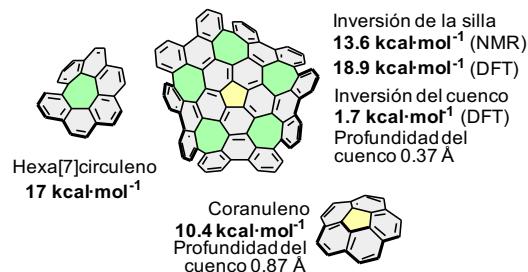


Figura 7. Nanografenos con quiralidad detectable.

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]

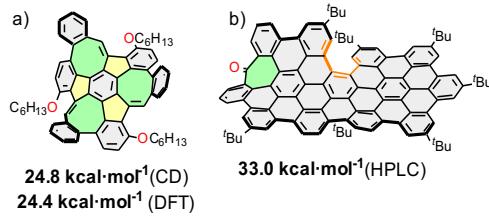


Figura 8. Nanografenos cuya barrera es suficientemente elevada para poder aislar sus isómeros.

4. Nanografenos estereoquímicamente rígidos ($>35 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Presentan una estabilidad frente a la racemización suficiente para aplicaciones quirópticas. Habitualmente se logran mediante la incorporación de helicenos de más de seis anillos orto-fusionados ($\geq[6]\text{heliceno}$), Figura 9a.^[50] Aunque también se ha observado que la introducción 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]

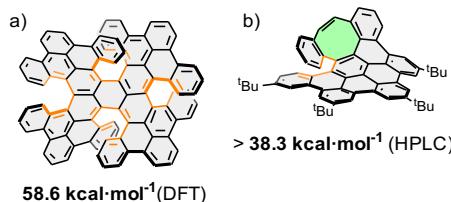


Figura 9. Nanografenos estereoquímicamente rígidos (estables).

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

Entre los nanografenos estereoquímicamente rígidos con respuesta quiróptica, los sistemas bicapa quirales –formados por dos nanografenos unidos por un heliceno– sobresalen por su singular arquitectura. Durante los últimos cinco años, estas entidades han recibido una atención considerable, lo que ha conducido al desarrollo de nuevas estrategias de diseño orientadas a ajustar sus propiedades.

Las herramientas habitualmente utilizadas para la modificación de las propiedades optoelectrónicas han sido la variación de la extensión- π , los efectos de borde, la incorporación de defectos (anillos no hexagonales y helicenos) y la funcionalización con heteroátomos. Sin embargo, en estudios recientes se han observado un efecto bicapa.^[53]

Simultáneamente a la descripción del grafeno bicapa y sus propiedades (materiales moiré, Figura 10a), en 2018 nuestro grupo de investigación describió el primer nanografeño bicapa quirial, Figura 10b.^[54] La estructura consiste en dos unidades de HBC covalentemente conectadas por una subestructura de [10]heliceno.

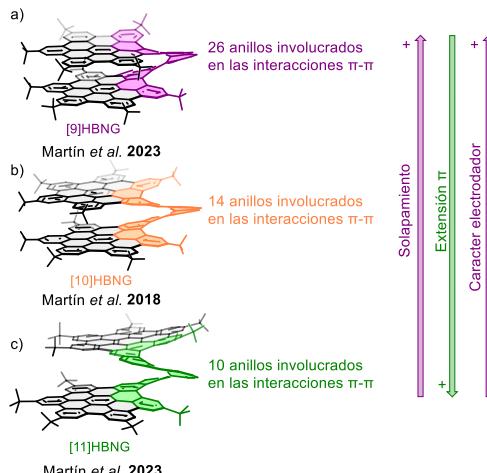


Figura 10. Nanografenos bicapa quirales, en inglés “helical bilayer nanographenes, HBNG”.

En 2023, se llevó a cabo el estudio sistemático 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 topología del heliceno da lugar a quiralidad inherente a la estructura, permitiendo además la separación espacial controlada de las capas y su orientación enfrentada. Los HBCs se disponen a la distancia de las interacciones π - π en el grafito (aproximadamente 3.6 Å) y la longitud del heliceno determina el número de anillos involucrados en las interacciones intramoleculares entre las capas, lo que establece el grado de solapamiento π - π . Este solapamiento se determinó a partir de las estructuras de rayos-X de monocrystal. El nanografeño [9]HBNG es una bicapa totalmente solapada, con 26 anillos de benceno involucrados en las interacciones π - π , [10]HBNG está parcialmente solapado, con 14 anillos involucrados en las interacciones π - π , y [11]HBNG presenta únicamente 10 anillos participando las interacciones.

El estudio de las propiedades electroquímicas por voltamperometría cíclica (Figura 11) mostró que la variación del carácter electrodador y electroaceptador de estas estructuras es contraria a lo esperable teniendo en cuenta la extensión π . A priori, se esperaría que la estructura más π -extendida, [11]HBNG, presentase el mayor carácter electrodador (menor potencial de oxidación). Sin embargo, la tendencia observada es la contraria, como reflejan los potenciales de oxidación de onda media obtenidos mediante voltamperometría cíclica: [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 reducción de onda media: [9]HBNG ($E_{red1}^{1/2} = -2.18 \text{ V}$) $<$ [10]HBNG ($E_{red1}^{1/2} = -2.23 \text{ V}$) \sim [11]HBNG ($E_{red1}^{1/2} = -2.22 \text{ V}$).

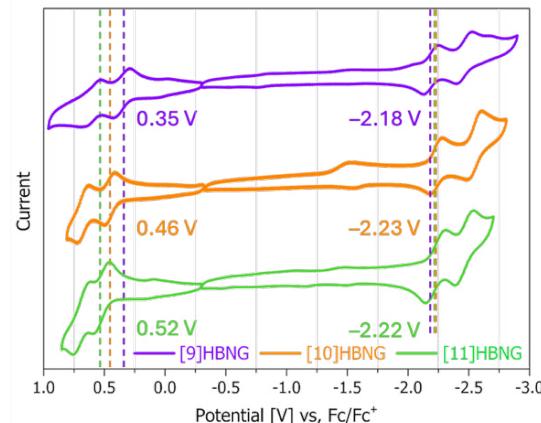


Figura 11. Voltamperogramas correspondientes a las estructuras [9]HBNG, [10]HBNG y [11]HBNG.

Mediante estudios de espectroelectroquímica se identificó un efecto de valencia mixta en la estructura [9]HBNG con mayor solapamiento. La proximidad de las capas a distancias características de las interacciones π - π favorece la estabilización de las especies radical-catión y dicatión entre ellas, lo que se traduce en una disminución del potencial de oxidación. Estas observaciones sobre la variación de las propiedades electroquímicas reflejan el impacto que tiene el grado de solapamiento en los nanografenos bicapa. A mayor grado de solapamiento, más carácter electrodador y electroaceptador.

Este efecto bicapa –variación de las propiedades según el grado de solapamiento– también se ve reflejado en las propiedades de emisión 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 $|g_{lum}| = 3.6 \times 10^{-2}$ 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 nanografe no 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 nanografe no muestran propiedades quirópticas destacadas, con un factor de disimetría de luminescencia $|g_{lum}| = 1.3 \cdot 10^{-3}$.

Ese mismo año, Gong y coautores presentaron el nanografe no bicapa representado en la Figura 12b, que incorpora un núcleo de pentadecabenzo[9]heliceno con cuatro unidades HBC fusionadas.^[58] Su elevada rigidez estructural y el gran número de anillos bencénicos implicados en interacciones $\pi\text{-}\pi$ (28) originan una distancia interlaminar aún menor, de 2.9 Å. El estudio de las propiedades quirópticas mostró valores excepcionalmente altos de $|g_{lum}| = 4.5 \cdot 10^{-2}$.

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 nanografe no con mayor solapamiento (Figura 12c), presenta un potencial de oxidación más bajo ($E_{ox1}^{1/2} = 0.18$ V vs $E_{ox1}^{1/2} = 0.25$ 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 he licenos, recientemente nuestro grupo de investigación ha descripto 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 $\pi\text{-}\pi$ 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

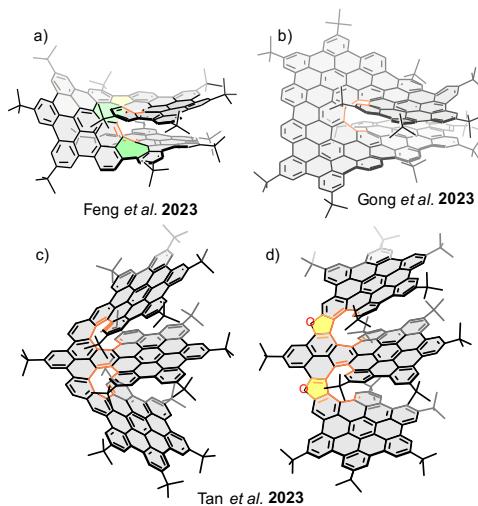


Figura 12. Nanografenos bicapa y tricapa con variaciones en la extensión π , la topología de los anillos y el número de capas.

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 $E_{ox1}^{1/2} = 0.57$ V, notablemente menor al del sistema de referencia *tert*-butil-HBC ($E_{ox1}^{1/2} = 0.63$ V). Esta disminución se atribuye exclusivamente a las interacciones $\pi\text{-}\pi$ a través del espacio, ya que otros HBCs enlazados por spirobifluoreno no muestran este efecto, descartando la influencia de la espiroconjugación.

Posteriormente, se sintetizó un nanografe no 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.

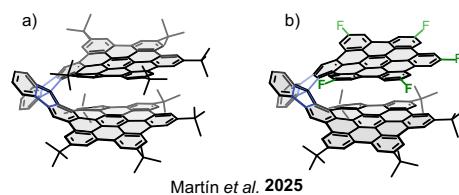


Figura 13. Nanografenos bicapa conectados por spirobifluoreno.

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 nanografe no 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.

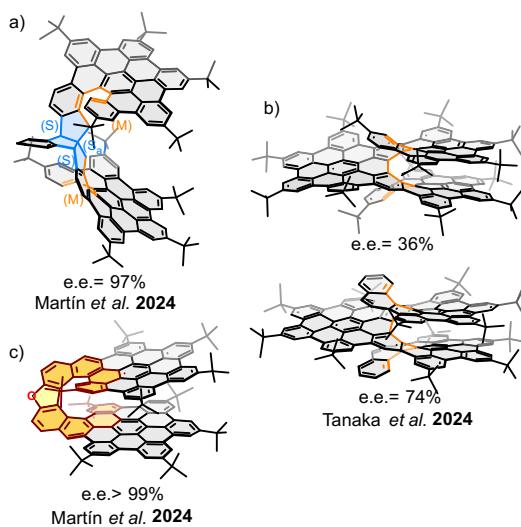


Figura 14. Nanographephenos bicapa quirales sintetizados de manera enantioselectiva y enantiocontrolada.

En el mismo año, Tanaka y colaboradores describieron la síntesis enantioselectiva de los nanographephenos mostrados en la Figura 14b.^[62] En este caso, la reacción clave es la ciclación enantioselectiva [2+2+2] en presencia de Ni(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 nanographephenos 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 nanographephenos 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 nanographephenos.

Un área de investigación destacada es la de los nanographephenos 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 nanographephenos moleculares bicapa han revelado que el grado de solapamiento

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

En conjunto, los nanographephenos 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/rspa.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. Cossío, 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. Corminboef, 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**, 146, 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. Wiscons, 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. Juriček, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, 46, 1643-1660, <https://doi.org/10.1039/C6CS00623J>.
- [42] M. Rickhaus, M. Mayor, M. Juriček, *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-Sánchez, D. Beljonne, P. Ruffieux, R. Fasel, X. Feng, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 6097-6103, <https://doi.org/10.1021/jacs.5b03012>.
- [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**, 54, 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. Fernandez-García, S. Medina Rivero, M. Šámal, J. Rybáček, L. Bednárová, 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. Müller, 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 Lión Villar

Departamento de Química Orgánica I, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid, Avda. Complutense s/n, 28040 Madrid, España
C-e: jlion@ucm.es
ORCID: 0009-0008-9883-0104

Juan Lión-Villar se graduó en Química (2018) y obtuvo el Máster en Química Sintética e Industrial (2019) en la Universidad de Valladolid. En 2025 completó su doctorado en la Universidad Complutense de Madrid, trabajando en nanografenos moleculares para aplicaciones energéticas bajo la supervisión del Prof. Nazario Martín y del Dr. Jesús M. Fernández-García. Durante su doctorado realizó 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 baterías de ion litio. Actualmente continúa investigando nano-grafenos moleculares como investigador posdoctoral en el grupo de Nazario Martín.

Patricia Izquierdo García

Departamento de Química Orgánica I, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid, Avda. Complutense s/n, 28040 Madrid, España
C-e: patri01@ucm.es
ORCID: 0000-0002-5004-1375

Patricia Izquierdo-García nació en Madrid en 1997. Obtuvo su Grado y Máster en Química en la Universidad Complutense de Madrid en 2019 y 2020. Durante ambos estudios investigó, bajo la supervisión del Prof. Nazario Martín y del Dr. Jesús M. Fernández-García, la síntesis “bottom-up” de nanografenos moleculares. En 2020 inició su doctorado en el mismo grupo, centrado en nanografenos quirales, incluyendo una estancia predoctoral en Harvard con el Prof. Jarad Mason. En 2024 se doctoró y continuó en la UCM desarrollando nanografenos bicapa, desde 2025 se unió al grupo del Prof. Ben L. Feringa para trabajar en motores moleculares.

Jesús Manuel Fernández García

Departamento de Química Orgánica I, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid, Avda. Complutense s/n, 28040 Madrid, España
C-e: jesusmaf@ucm.es
ORCID: 0000-0002-7366-6845

Jesús M. Fernández-García nació en Oviedo, España. Realizó sus estudios de grado y doctorado en la Universidad de Oviedo, donde obtuvo el doctorado bajo la supervisión del Prof. Enrique Aguilar y del Prof. Manuel A. Fernández-Rodríguez. Su trabajo doctoral se centró en reacciones de ciclosomerización y cicloaddircción catalizadas por oro en sistemas push-pull. En 2017 se incorporó al grupo del Prof. Nazario Martín en la Universidad Complutense de Madrid como investigador posdoctoral. Su investigación actual se centra en la síntesis “bottom-up” de nanografenos moleculares.

Nazario Martín León

Departamento de Química Orgánica I, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid, Avda. Complutense s/n, 28040 Madrid, España
C-e: nazmar@ucm.es
ORCID: 0000-0002-5355-1477

Nazario Martín es Catedrático en la Universidad Complutense de Madrid y vicedirector del Instituto IMDEA-Nanociencia. Miembro de la Real Academia de Ciencias de España, su investigación se centra en la química molecular y supramolecular de nanoestructuras de carbono, con especial atención a la quiralidad, la transferencia electrónica y aplicaciones biomédicas y fotovoltaicas. Fue Editor Jefe del *Journal of Materials Chemistry* (A, B y C, 2015-2019) y presidió la COSCE (2015-2019) y la RSEQ (2006-2012). Ha liderado la ERC Advanced Grant “Chirallcarbon”, la Synergy-ERC “TomATTO” y recibido el Premio Nacional de Química “Enrique Moles” en 2020.


**XX Escuela Nacional
de Materiales Moleculares**
22-26 Febrero 2026

Sitges, Hotel Ibersol Antemare



Organizan:

