

Las asombrosas estructuras del carbono: fullerenos, grafenos y nanotubos

Vea las estructuras en el siguiente enlace:

<http://www.cdlmadrid.org/cdl/archivospdf/ciencias/grafeno-tubo-fullereno.pdf>

Dr. Angel Herráez

Dep. de Bioquímica y Biología Molecular, Universidad de Alcalá

angel.herraez@uah.es

Introducción: formas alotrópicas del carbono

Se denomina alotropía a la existencia de diversas formas de un elemento químico, con estructura diferente pero un mismo estado físico. Por ejemplo, el oxígeno gas se presenta como dióxígeno (O_2) y ozono (O_3), el fósforo sólido en formas blanca y roja, el azufre sólido como plástico, rómbico y monoclinico, etc. En cuanto al carbono, desde hace tiempo se conocen dos formas alotrópicas (figura 1): el diamante –con los átomos en una red tetraédrica– y el grafito –una red hexagonal plana–. Más recientemente, se han descubierto otras estructuras, elevando el número de alótropos principales del carbono al menos a cuatro; estas nuevas formas son el objetivo de este artículo. (Puede consultarse una revisión reciente en español¹, más profunda en términos químicos de lo que se pretende aquí.)

Fullerenos

¿Por qué ese nombre?

Richard Buckminster Fuller (1895-1983) es un famoso inventor, diseñador y visionario del siglo XX. Desarrolló sus ideas en forma de “artefactos” –como él los llamaba–, en diversos campos del conocimiento. Su interés general era la aplicación del diseño y los principios científicos para resolver problemas comunes relacionados, por ejemplo, con el transporte, la construcción de edificios, la energía, la pobreza y los problemas ecológicos. Como consecuencia consiguió 28 patentes, publicó 30 libros y recibió numerosos títulos honoríficos.

Su influencia sobre arquitectos, diseñadores, artistas y científicos se refleja, por ejemplo, en la fundación en 1983 del Instituto Buckminster Fuller, dedicado inicialmente a mantener el archivo de documentos e invenciones y en la actualidad a “acelerar el desarrollo de soluciones que hacen avanzar de modo radical el bienestar humano y la salud de los ecosistemas de nuestro planeta” (<http://www.bfi.org/>).

El diseño más popular de Richard Buckminster Fuller (década 1960) es la cúpula geodésica, la cual se dice que se ha empleado más de 300.000 veces en todo el mundo (figura 2). La similitud de

su aspecto con el de las estructuras pseudoesféricas que puede adoptar el carbono llevó a llamar a éstas *buckminsterfullerenes* o bien simplemente *fullerenes* (y en español, buckminsterfullerenos o fullerenos). El primer nombre tiende a reservarse para la primera estructura descubierta, el C₆₀, mientras que fullerenos se usa en sentido más amplio para toda la familia estructural. Coloquialmente se denomina a menudo en inglés *buckyball* (*Bucky* era el apodo familiar de Richard).

Descubrimiento

En 1966 David E. H. Jones fue el primero en sugerir que el carbono (gracias a algunas impurezas) formase moléculas huecas gigantes. En 1970 Eiji Osawa propuso la existencia del fullereno C₆₀, pero su artículo, publicado en japonés, no recibió mucha atención. En el mismo año Robert W. Henson planteó también la estructura, que no publicó y recibió poca credibilidad. El descubrimiento de los fullerenos se atribuye comúnmente a Curl, Kroto y Smalley² en 1985.

Harry Kroto, un químico que trabajaba en astrofísica en la Universidad de Sussex (Inglaterra), viajó a Houston (EEUU) para realizar experimentos en la Universidad Rice con Richard Smalley y Robert Curl, en relación con las reacciones posibles en una estrella gigante roja con atmósfera rica en carbono. Concretamente, buscaban la formación de largas cadenas de carbono (cianopoliinos, H[-C≡C]_nN). Encontraron, en efecto, que tales compuestos podían formarse pero además observaron la aparición inesperada de moléculas formadas sólo por carbono, en número par de átomos, entre 38 y 120 y, dependiendo de las condiciones, mayoritariamente una molécula C₆₀.

El impacto, tanto científico como mediático, de este descubrimiento se muestra, por ejemplo, con la denominación del fullereno C₆₀ como “molécula del año” en 1991 según la revista Science, la concesión del premio Nobel en 1996 a Curl, Kroto y Smalley, y el nombramiento de Kroto como Caballero por la Reina de Inglaterra.

Con posterioridad se han ido descubriendo y caracterizando otros fullerenos formados por menor o mayor número de átomos (desde 20 hasta cientos), aunque son más difíciles de obtener que el C₆₀. La complejidad alcanzada por este área se refleja, por ejemplo, en la existencia de un documento de IUPAC para normalizar su nomenclatura³ y de una revista⁴ dedicada en exclusiva a la investigación de estas estructuras.

Estructura

Los fullerenos son estructuras huecas formadas exclusivamente por carbono –aunque también existen derivados sustituidos– con una forma aproximadamente esférica (estrictamente, un poliedro con un elevado número de caras; figura 3).

Cada átomo de carbono está enlazado a otros tres, es decir, posee un estado de hibridación sp^2 , y toda la molécula es aromática (similarmente, en principio, a lo que ocurre en el grafito y el grafeno, pero véase la nota *a*). A pesar de ello, la estructura obviamente no es plana, sino que los 3 enlaces de cada carbono se desvían hacia un mismo lado (figura 4). Como consecuencia, existe una tensión, pero la elevada simetría la distribuye por igual sobre toda la estructura. Dicha tensión se reduce, obviamente, cuanto más grande es el fullereno.

Desde el punto de vista geométrico⁵ tal estructura cerrada sólo es compatible con 12 anillos pentagonales y un número variable de anillos hexagonales (equivalentes al benceno). En todos los fullerenos se cumplen estas relaciones:

$$p = 12; \quad c = 2 \times (h+10); \quad h = c/2 - 10$$

(p = nº de pentágonos; h = nº de hexágonos; c = nº de carbonos)

El más pequeño posible se denomina C_{20} y está formado exclusivamente por 12 pentágonos, sin ningún anillo hexagonal (es un dodecaedro con 20 átomos de carbono). El primer fullereno descubierto por Kroto y col., el C_{60} , tiene 20 hexágonos además de los 12 pentágonos (se puede considerar un icosaedro truncado, figura 5) y, además de su similitud con las cúpulas geodésicas de Buckminster Fuller, es completamente análogo a los balones de fútbol tradicionales (blancos con pentágonos negros).

Mientras todos los anillos hexagonales pueden considerarse equivalentes al benceno, los pentagonales no son tan favorables para alojar electrones (o, formalmente, dobles enlaces); por ello, la deslocalización no es total y la estructura del fullereno no es completamente superaromática (nota *a*), sino que se comporta más como un alqueno deficiente en electrones y reacciona con facilidad con compuestos nucleófilos como los halógenos. Se ha comprobado que los fullerenos C_{60} y C_{70} pueden captar hasta 6 electrones en sucesivas reacciones de reducción reversibles.

Algunos fullerenos mayores, con cientos de átomos de carbono, son grandes pseudoesferas huecas, pero también se forman fullerenos multilamelares –de varias capas–, donde cada estructura queda encerrada en otra mayor; a éstos se les ha dado el intuitivo nombre de “nanocebollas”.

Formación y producción

Los fullerenos se pueden formar en la naturaleza, como consecuencia de fuegos o rayos. Sin embargo, es mucho más significativa su producción artificial en el laboratorio y en la industria. Inicialmente se consiguió vaporizando grafito con un láser pulsado. En seguida se descubrió que bastaba una instrumentación mas asequible, la descarga de un arco eléctrico entre dos electrodos de grafito en una atmósfera inerte de helio (figura 6); este método lo inventaron en 1990 Wolfgang Krätschmer y Donald Huffman⁶ y al año siguiente fue objeto de patente europea. Del “hollín”

formado sobre el cátodo se extraen los fullerenos disolviéndolos en benceno u otros disolventes orgánicos.

Empleando corrientes de alrededor de 50 amperios parte del grafito se vaporiza y posteriormente condensa sobre las paredes de la cámara de reacción y sobre el cátodo. La clave no parece ser tanto el método de vaporización como las condiciones en las que tiene ocasión de condensar. Principalmente, ajustando la presión del helio se controla la velocidad con la que los átomos de carbono en el vapor se alejan del electrodo caliente, y así se modula a su vez la temperatura y la densidad de los radicales de carbono que conducen a la formación de agregados de tipo fullereno C_{60} –o, alternativamente, a otras estructuras como los nanotubos–. El rendimiento de fullereno C_{60} puede alcanzar el 40% de todo el carbono vaporizado.

Otros métodos alternativos –especialmente para los fullerenos mayores– incluyen la pirólisis de diversos compuestos aromáticos, el uso de una llama de benceno, o la evaporación con un haz de electrones o por pulverización catódica (vaporización de átomos de un sólido por bombardeo con iones).

A partir de estas posibilidades se ha desarrollado una nueva rama de la química, con aplicaciones en áreas diversas, como la astroquímica, la superconductividad, o la física y química de materiales.

Propiedades

La forma cerrada y altamente simétrica de los fullerenos tiene como consecuencia que sean estructuras de gran resistencia física: bajo presiones extremas –como 3.000 atm– se deforman, pero regresan a su estructura inicial al relajar la presión. Por ello su adición a algunos materiales poliméricos les aporta resistencia.

Los fullerenos (habitualmente con un tamaño cercano a 1 nm) se asocian espontáneamente formando agregados de varias moléculas que alcanzan tamaños desde 10 nm hasta varias micras. Suelen formar un hollín, polvo negro muy fino, pero también cristalizan formando fullerita. La densidad de los fullerenos es moderada, cercana a 1,65. Finalmente, aunque no en agua, pueden solubilizarse en disolventes como benceno, tolueno y cloroformo.

Debido a las uniones intermoleculares débiles mediante fuerzas de van der Waals, el hollín de fullerenos posee propiedades lubricantes (en especial los fullerenos más grandes, las nanocebollas o bucky-cebollas).

Se ha observado asimismo la acción de las nanocebollas como catalizadores (para ello deben convertirse a otra estructura menos organizada), por ejemplo en la producción de estireno a partir de etilbenceno⁷, mejorando el rendimiento en un 12%.

Aplicaciones

Se han propuesto numerosas aplicaciones potenciales para los fullerenos, aunque su utilización real avanza más lentamente. Cabe citar la química de síntesis, como catalizadores, la fabricación de células solares, en fotodetectores de rayos X, en telecomunicaciones, como recolectores de radicales libres, en pilas de combustible... Dado que sus propiedades ópticas cambian mucho al exponerse a la luz, se propone también su uso en dispositivos fotónicos.

Se ha sugerido incluso su uso como inhibidor de la proteasa del virus de inmunodeficiencia humana (VIH), cuyo sitio activo tiene forma cilíndrica con un diámetro similar al del fullereno C_{60} y está recubierto casi exclusivamente por residuos aminoácidos hidrófobos, un entorno favorable para la fijación del fullereno, que bloquea así el centro activo e impide la propagación del virus.

Grafenos

El descubrimiento de esta estructura del carbono ha sido de nuevo motivo de un premio Nobel, en este caso el de Física de 2010 para Andre Geim y Konstantin Novoselov. La estructura no resulta tan llamativa, pues equivale a una capa de las que forman el grafito. Sin embargo, su existencia como lámina bidimensional con grosor monoatómico (figura 7) le confiere propiedades diferenciadas.

Uno de los modos de obtener grafenos –en forma de “nanocintas”– es la apertura longitudinal controlada de nanotubos, estructuras que describimos en el siguiente apartado. Las aplicaciones de este material dependen del desarrollo de tecnologías de fabricación que proporcionen una superficie con propiedades bien definidas y controladas. En particular, tales aplicaciones serán más numerosas cuando se puedan obtener formas de grafeno con grupos funcionales añadidos que permitan unir la lámina a otros materiales. Entre los productos potenciales puede mencionarse sensores y transistores.

Nanotubos de carbono

Los nanotubos de carbono pueden considerarse cilindros resultantes del arrollamiento sobre sí misma de una lámina de grafeno, uniendo sus bordes (figura 8).

Descubrimiento

Los primeros nanotubos se observaron en 1991: cuando el físico japonés Sumio Iijima⁸ empleaba un sistema de evaporación mediante arco eléctrico, típico para la obtención de fullerenos, observó la formación de agujas de hasta 1 mm de longitud sobre el cátodo de grafito. Más tarde se comprobó que tales agujas constaban de varias capas cilíndricas concéntricas, de estructura similar

a las del grafito pero curvadas: lo que hoy conocemos como nanotubos de pared múltiple. En 1993 se consiguieron los primeros nanotubos de carbono de pared sencilla, gracias a la adición de cobalto, níquel u otros metales en el ánodo.

En realidad, se conocían nanotubos de carbono desde muchos años antes pero éstos, generados catalíticamente, no despertaron interés debido a que su estructura era muy imperfecta y, por ello, también sus propiedades.

Estructura

Los nanotubos son estructuras cilíndricas, cuyos extremos pueden estar abiertos o bien cerrados con una semiesfera, la mitad de un fullereno. El diámetro de un nanotubo es de unos pocos nanómetros (de ahí su nombre; esto es entre diez y cincuenta mil veces más delgado que un cabello), mientras que su longitud puede alcanzar escala macroscópica. Los tubos tienden a empaquetarse paralelamente formando haces más gruesos.

Los primeros nanotubos conseguidos constaban de hasta 20 capas de cilindros concéntricos, con diámetros entre 3 y 30 nm y cerrados en sus extremos por hemifullerenos. La proximidad entre las capas es similar a la presente entre las capas planas del grafito. Por otro lado, los nanotubos de pared sencilla tienen típicamente un diámetro de 1 a 2 nm. Por lo común, las preparaciones de nanotubos son heterogéneas, con una mezcla de tubos de diferente diámetro y longitud; además, son frecuentes los defectos estructurales tanto en las paredes como en los extremos.

Pueden distinguirse 3 tipos de estructura de nanotubo (figura 9), dependiendo de la forma como se produzca el cierre de la lámina de grafeno para formar el cilindro:

- En sillón – se cierra por los vértices de los hexágonos – la línea axial del cilindro pasa por un vértice de cada hexágono sucesivo.
- En zig-zag – se cierra por los lados de los hexágonos – la línea axial del cilindro pasa por un lado de cada hexágono alterno.
- Quiral – es la forma más común; hay inclinación, menor simetría y, como consecuencia, dos formas enantioméricas – la línea axial forma un ángulo con cualquier línea que una sucesivos átomos equivalentes en los hexágonos.

Formación

Desde al menos la década de 1950 se conoce la posibilidad de formar nanotubos de carbono haciendo pasar un gas que contiene carbono –por ejemplo, un hidrocarburo– sobre un catalizador. Éste consiste en partículas de metal de tamaño nanométrico, habitualmente hierro, cobalto o níquel. Las moléculas del gas se fragmentan y los átomos de carbono van depositándose en forma de tubo a partir de un átomo metálico, que queda así cerrando el extremo del tubo. En general, los nanotubos

producidos catalíticamente son menos perfectos que los conseguidos con vaporización por arco eléctrico, aunque las técnicas han mejorado mucho. La principal ventaja de los métodos catalíticos es que son más fáciles de ampliar para la producción a gran escala, y la investigación reciente se ha concentrado en la obtención de nanotubos con mayor calidad. También puede usarse el método de vaporización por láser, con particular éxito para los tubos de pared sencilla.

Propiedades

Aunque las láminas en el grafito se separan fácilmente, al curvarse y cerrarse en el tubo la situación cambia por completo y la estructura de los nanotubos es muy resistente. La resistencia a la tensión es hasta 20 veces superior a la de los mejores aceros, con un sexto de su densidad y la mitad de densidad que el aluminio. La rigidez de los nanotubos es igualmente elevada, alcanzando su módulo de Young cifras 5 veces superiores al acero.

También son conductores eléctricos y térmicos, tan eficientes al menos como el cobre y el diamante, respectivamente. Estas propiedades se ven, no obstante, moduladas por el diámetro, longitud y quiralidad de los nanotubos. En particular, dependiendo del tipo de cierre de la lámina resultan ser conductores, semiconductores o incluso aislantes, o bien superconductores.

La solubilidad de los nanotubos en disolventes orgánicos habituales es reducida. Se pueden formar suspensiones empleando algunos disolventes polares como la dimetilformamida. En general, cuando se desean solubles se añaden grupos funcionales en algunos puntos de la pared del tubo.

Aplicaciones

Las propiedades recién comentadas, unidas a la ligereza de los nanotubos, ofrecen un potencial interesante en diversas áreas. Varias compañías ya comercializan nanotubos con aplicación en electrónica, óptica, ciencia de materiales o nanotecnología. Hay gran interés para componentes electrónicos (semiconductores) de escala nanométrica, aunque por ahora no se puede controlar con precisión la necesaria disposición ordenada de miles de ellos. Tales componentes podrían revolucionar la construcción de ordenadores. Sí se están usando en pantallas planas, microscopios de barrido y sensores. Otro área de interés es su inclusión en materiales compuestos, como refuerzo estructural de otros polímeros. Las “fibras de carbono” ya se combinan con resinas epoxi en palos de golf, raquetas de tenis, marcos de bicicleta o veleros; los nanotubos podrían sustituirlas, pues aportan una resistencia igual o superior con un diámetro mucho menor (entre 4 y 30 nm frente a 6-10 μm de las primeras).

Notas

- a. La naturaleza aromática de los fullerenos es una primera aproximación. Estrictamente, la deslocalización de electrones en la estructura no es completa; domina la estructura resonante que posee los dobles enlaces en posición exocíclica a los anillos pentagonales.
- b. Créditos de las imágenes: Figuras 1, 3, 7 y 8: realización propia, empleando Jmol (<http://jmol.org>) a partir de archivos de coordenadas de dominio público. Figura 2: autor: Jürgen Matern; licencia Creative Commons Reconocimiento-Compartir bajo la misma licencia 2.5; http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Eden_Project_geodesic_domes_panorama.jpg. Figura 4: adaptada de *Fullerene Science Module* (J. R. Bleeker, R. F. Frey, Washington University) <http://www.chemistry.wustl.edu/~Eedudev/Fullerene/fullerene.html>. Figuras 5 y 6: realización propia. Figura 9: adaptada de *A carbon nanotube page* (Peter Harris, University of Reading) <http://www.personal.reading.ac.uk/~scscharip/tubes.htm>.
- c. Pueden consultarse modelos tridimensionales interactivos de las estructuras en el material suplementario [[enlace al documento PDF-3D](#)]

Bibliografía

1. N. Martín (2011) Sobre fullerenos, nanotubos de carbono y grafenos. *ARBOR Ciencia, Pensamiento y Cultura* **187** extra 2011: 115-131. doi:10.3989/arbor.2011.extran1117 [Excelente revisión con especial énfasis en la historia de los descubrimientos y en las propiedades químicas, reactividad y métodos de obtención]
2. H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley (1985) C₆₀: Buckminsterfullerene. *Nature* **318**: 162-163. doi:10.1038/318162a0
3. International Union of Pure and Applied Chemistry (2002) Nomenclature for the C₆₀-I_h and C₇₀-D_{5h(6)} Fullerenes (IUPAC Recommendations 2002) <http://www.chem.qmul.ac.uk/iupac/fullerene/>
4. Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures. Taylor & Francis <http://www.tandf.co.uk/journals/titles/1536383x.asp>
5. M. S. Amer (2010) Raman Spectroscopy, Fullerenes and Nanotechnology. Royal Society of Chemistry Publishing, pág. 117. ISBN: 978-1-84973-113-3. doi:10.1039/9781849731133
6. W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, D. H. Huffman (1990) Solid C₆₀: A new form of carbon. *Nature* **347**: 354-358. doi:10.1038/347354a0
7. P. Holister, C. Román Vas, T. Harper (2003) Fullerenes. Technology white papers nr. 7, Científica, Ltd. http://www.clubofamsterdam.com/content_list.asp?contentid=312

8. S. Iijima (1991) Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature* **354**: 56-58.
doi:10.1038/354056a0

Pies de figura

Figura 1: Estructuras del diamante y el grafito. Las aparentes diferencias entre los regiones izquierda y derecha, o inferior y superior, se deben a la perspectiva cónica empleada.

Figura 2: Cúpulas geodésicas del Proyecto Edén, en St. Austell, Cornualles (Reino Unido).

Figura 3: Fullerenos C_{60} . (Puede observarse como modelo interactivo en 3 dimensiones en el material suplementario.)

Figura 4: Ángulos en la hibridación sp^3 en grafito (izquierda) y en fullerenos C_{60} (derecha). El ángulo de 101° está exagerado en el dibujo.

Figura 5: Icosaedro e icosaedro truncado.

Figura 6: Esquema de una cámara de producción de fullerenos mediante arco eléctrico.

Figura 7: Estructura del grafeno. (Puede observarse como modelo interactivo en 3 dimensiones en el material suplementario.)

Figura 8: Porción de nanotubo de pared sencilla. (Puede observarse como modelo interactivo en 3 dimensiones en el material suplementario.)

Figura 9: Tipos de nanotubo, dependiendo del modo como se cierra la lámina.

(Las figuras van en archivos adjuntos, TIF o JPG)