

# ELS FUL·LERENS: UNA FAMÍLIA DE NOUS AL·LÒTROPS DEL CARBONI

JOSEP CASTELLS

Membre de la Secció de Ciències i Tecnologia de l'Institut d'Estudis Catalans  
Professor emèrit de la Universitat de Barcelona

## SUMMARY

*Fullerenes: a family of new carbon allotrops.*

The present paper is a short account of the status of fullerene research written by an organic chemist with the aim of informing the non-chemical scientific community of this very important and still new chapter of Organic Chemistry. Under the heading "A premonitory exercise in IUPAC Nomenclature" the early *invention* (on the paper!) of a polyhedrane  $C_{60}H_{60}$  christened *footballane* or *soccerane* is described. The heading "A celestial sphere falls to earth" describes the discovery of a  $C_{60}$  carbon cluster, to be named *buckminsterfullerene* or *fullerene-60*, and "There appears the key to open fullerenes to experimentation" reports the first preparation of fullerene-60 in macroscopic quantities as well as the possibility of preparing other  $C_n$  fullerenes. Finally, under the headings "Macroscopic preparations and characterization of fullerene-60 and fullerene-70", "Formation mechanisms of fullerenes", and "Predominantly geometric and topologic features of fullerenes" information on selected fullerene topics is given.

Key words: carbon allotrop, carbon cluster, fullerene, soccerane.

## INTRODUCCIÓ

Fa més de deu anys, el dr. Fèlix Serratosa –aleshores professor de Síntesi Orgànica a la Facultat de Química– i jo inventàrem (sobre el paper!) una bonica molècula de fórmula molt senzilla,  $C_{60}H_{60}$ , de forma molt rodona (fig. 1)... i de nom sistemàtic molt complicat! A l'actualitat, aquesta molècula i, més encara, l'entitat totalment deshidrogenada,  $C_{60}$ , i altres *clusters* de carboni relacionats, anomenats genèricament ful·lerens, s'han convertit en el centre d'atenció dels més potents equips de recerca universitaris i industrials. Encara que el nostre "invent" no tingués la més petita relació amb el naixement de la química dels ful·lerens, justifica, si més no, el meu permanent interès en el tema.

## UN EXERCICI PREMONITORI DE NOMENCLATURA SEGONS LA IUPAC

Un bon cap de setmana, en uns moments en què els políedres i els poliedrans estaven de moda al nostre departament “per culpa” del dr. Serratosa –que dirigia un equip de recerca embrancat en la síntesi del dodecahedrà–, vaig adonar-me que les actuals pilotes de futbol *també* estaven “construïdes” d’hexàgons i pentàgons (una mica bombats, per la pressió de l’aire, però hexàgons i pentàgons, a la fi) units de manera que a cada “vèrtex” hi conflueixen tres “costures”; per deformació professional, l’inevitable pas immediat fou visualitzar mentalment l’hidrocarbur resultant de considerar que a cada vèrtex hi havia un C-H.

El dilluns següent, el dr. Serratosa i jo, després de requisar totes les caixes de models moleculars que hi havia pel departament, vam aconseguir “sintetitzar” l’hidrocarbur-pilota de futbol (fig. 1), de fórmula  $C_{60}H_{60}$ , que batejarem amb el nom de *futbolà* (*soccerane*, en versió anglo-saxona). Durant bastant de temps, no hi va haver reunió química en què, d’una manera o altra, no hi féssim sortir el futbolà.

Anomenar el futbolà d’acord amb les regles de la IUPAC fou tot un repte... per al dr. Serratosa!, que era l’expert en aquest tema. Es pot trobar informació detallada sobre el nom als articles que publicarem al *Journal of Chemical Education* [1]; “òbviament”, el futbolà és un *hentriacontaciclohexacontà*, però allò que no és gens fàcil és indicar tots els “ponts” de l’hidrocarbur policíclic amb la numeració que els correspon: de fet, ara sabem que cap dels dos noms publicats per nosaltres és totalment correcte.

Amb motiu dels articles ens escriviren diversos autors, entre ells, el dr. William J. Wiswesser, creador de la “Wiswesser Linear Notation” (W.L.N.) que ens deia que “ever since soccer balls with pentagonal and hexagonal faces became popular, I have been wandering when some chemist would see the “Goal!” challenge, so I am delighted that you called a goal in the November issue of the *J. Chem. Ed.* 1983, 60, 941”. Dos dels corresponals, els drs. Christoph Rücker i Peter Röse, ens comunicaren que havien emprat programes informàtics (els programes POLCYC i BAEYER, respectivament) especialment dissenyats per a generar noms sistemàtics d’acord amb les regles de la IUPAC i que estaven en condicions d’afirmar que el nom correcte del futbolà era el següent:

hentriacontaciclo [29.29.0.0<sup>2,14</sup>.0<sup>3,12</sup>.0<sup>4,59</sup>.0<sup>5,10</sup>.0<sup>6,58</sup>.0<sup>7,55</sup>.0<sup>8,53</sup>.0<sup>9,21</sup>.0<sup>11,20</sup>.0<sup>13,18</sup>.0<sup>15,30</sup>.0<sup>16,28</sup>.0<sup>17,25</sup>.0<sup>19,24</sup>.0<sup>22,52</sup>.0<sup>23,50</sup>.0<sup>26,49</sup>.0<sup>27,47</sup>.0<sup>29,45</sup>.0<sup>32,44</sup>.0<sup>33,60</sup>.0<sup>34,57</sup>.0<sup>35,43</sup>.0<sup>36,56</sup>.0<sup>37,41</sup>.0<sup>38,54</sup>.0<sup>39,51</sup>.0<sup>40,48</sup>.0<sup>42,46</sup>] hexacontà.

A part del nom, al nostre primer article fèiem una observació que ha resultat premonitòria: “Footballane is ... especially suited to accommodate ions or atoms inside of its huge cavity”.

Un darrer comentari per a posar de relleu els valors estètics lligats amb la química, el futbolà... i la pilota de futbol: el políedre corresponent (és a dir, la

mateixa figura geomètrica però amb les cares planes, no bombades) és un dels “poliedres buits” que Leonardo da Vinci dibuixà, el 1509, per al llibre *Divina proportione* de Luca Pacioli!

## DESCOBRIMENT I PREPARACIÓ MACROSCÒPICA DEL $C_{60}$

### CAU A LA TERRA UNA ESFERA CELESTIAL

Cap al final de 1985, H. W. Kroto, R. E. Smalley *et al.* publicaren a la revista *Nature* [2] un article titulat “ $C_{60}$ : Buckminsterfullerene” que ha esdevinut un clàssic. Tradueixo el resum de l'article:

“Al llarg d'experiments dissenyats amb la finalitat d'entendre el mecanisme pel qual es formen molècules de carboni de cadena llarga als espais interstel·lars i a les capes circumstel·lars, es vaporitzà grafit per irradiació amb làser, i es produí un *cluster* particularment estable consistent en 60 àtoms de carboni”; “... suggerim [com a estructura] un icosaèdre truncat, és a dir un polígon amb 60 vèrtexs i 32 cares, de les quals 12 són pentagonals i 20 hexagonals. Un objecte d'aquestes característiques molt freqüent és la pilota de futbol,. La molècula  $C_{60}$  que resulta quan es posa un àtom de carboni en cada vèrtex d'aquesta estructura [vegeu la fig. 2] té totes les valències satisfetes per dos enllaços senzills i un enllaç doble, té moltes estructures ressonants, i sembla que és aromàtica”.

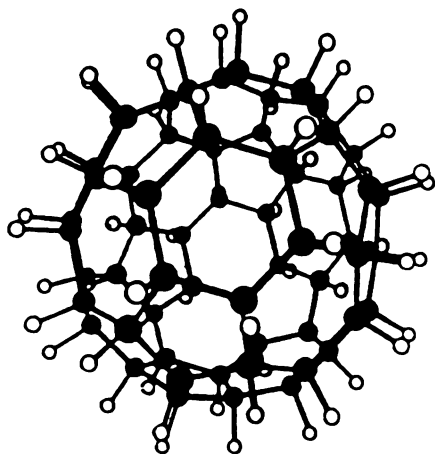


FIGURA 1

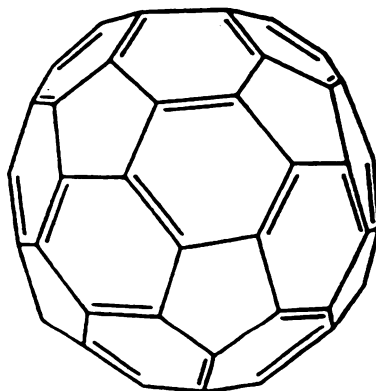


FIGURA 2

En aquest treball, s'apuntava també la notable estabilitat d'un altre *cluster*, el  $C_{70}$  (la molècula “pilota de rugbi”). En honor a Buckminster Fuller,

arquitecte capdavanter en construccions geodèsiques, el *cluster*  $C_{60}$  identificat (en principi, són possibles *clusters*  $C_{60}$  amb diferent estructura) fou anomenat *buckminsterfullerene*. El *cluster*  $C_{60}$  aïllat i altres compostos relacionats es coneixen ara, genèricament, com a *ful·lerens*: ful·lere-60, ful·lerè-70, etc.

L'article despertà curiositat i fins al 1990 fou seguit d'un nombre prudent de publicacions científiques, pràcticament totes elles de tipus teòric, i fins i tot de comentaris de premsa: la possibilitat (encara no confirmada, però elevada) que tot l'univers estigui ple de molècules-pilota de futbol i molècules-pilota de rugbi és, realment, una notícia amb ganxo!

#### APAREIX LA CLAU PER A OBRIR ELS FUL·LERENS A L'EXPERIMENTACIÓ

Una vegada més, un descobriment serendípic –és a dir, fet per sort per uns científics que se l'han guanyada per tenir l'hàbit d'analitzar amb tota cura els resultats dels seus treballs, siguin quins siguin aquests resultats– obria un nou capítol de la ciència, en aquest cas de la química, però l'estudi no podia avançar ja que les quantitats de productes resultants de la irradiació amb làser eran mínimes i no permetien cap altre tipus d'experimentació que la ja feta per espectrometria de masses.

La clau per a obrir de bat a bat els ful·lerens a l'experimentació química la publicaren W. Krätschmer *et al.* el setembre de 1990, també a *Nature*; [3] en l'article titulat "Solid  $C_{60}$ : a new form of carbon" es descriu una manera fàcil de preparar  $C_{60}$  i  $C_{70}$  en quantitats "macroscòpiques" (uns quants mil·ligrams!).

De moment, el ful·lerè més ben estudiat és el  $C_{60}$ , seguit a distància del  $C_{70}$ , però també s'han aïllat i caracteritzat els *clusters*  $C_{76}$ ,  $C_{78}$ ,  $C_{84}$ ,  $C_{90}$ ,  $C_{94}$  i s'han identificat per espectrometria de masses els entre  $C_{60}$  i  $C_{266}$ . La "família ful·lerènica" promet ésser nombrosa: un vertader *Fullerene Zoo!*, com diu el *Scientific American* d'octubre del 1991.

En aquest punt, convé ja posar de relleu que els ful·lerens són els únics al·lòtrops de carboni estrictament pur, ja que en els altres al·lòtrops (entre els quals destaquen, com és ben sabut, el diamant i el grafit) el carboni té "valències residuals" saturades per elements que no són carboni.

#### L'ESTUDI DELS FUL·LERENS

A partir del treball de W. Krätschmer *et al.*, hi ha hagut una vertadera allau de publicacions "ful·lerèniques": unes 2000 l'any 1992. Fins i tot, equips complets d'investigadors (onze o més!) han abandonat les seves línies de treball per a posar-se a estudiar les molècules-pilota de futbol. Quins són els motius d'aquest interès aparentment desproporcionat?

Un camp nou, totalment verge, sempre és atractiu per als científics, en particular si es veu que la seva extensió en el vessant químic pot ésser quasi

il·limitada; que cal estudiar i aclarir aspectes mecànic-quàntics, topològics, físics, astronòmics;... i que el resultat de la investigació pot ésser molt important des del punt de vista econòmic.

Les investigacions més àmplies i homogènies sobre els ful·lerens segueixen dues línies molt diferents: una tracta els ful·lerens com a *materials* i pertany al camp de la ciència dels materials (preparació de materials superconductors a temperatures relativament altes: ful·lerens dopats amb metalls alcalins); l'altra tracta els ful·lerens com a *substàncies de partida per a la preparació de composts orgànics* i, per tant, pertany al camp de la química orgànica.

Com a químic orgànic, no em resisteixo a avançar un tast dels problemes que es plantegen en l'estrenada "química ful·lerènica": s'ha preparat un hidrocarbur de fórmula molecular  $C_{60}H_{36}$  i, com és lògic, l'aclariment de la seva estructura és ja un repte plantejat; el problema és, emperò, que d'acord amb un treball molt recent [4] aquest hidrocarbur té exactament 600 873 146 368 170 isòmers, estructurals... sense tenir en compte (cosa que els estudis teòrics fan molt probable) que alguns o alguns dels enllaços C-H en lloc "d'anar cap a fora" podrien "anar cap a dins"!

L'estudi dels ful·lerens que s'ha portat i es continua portant a terme es pot prendre com a paradigma d'una investigació química moderna i completa; en aquesta, s'han emprat des dels mètodes teòrics més complexos fins a les reaccions químiques més clàssiques, passant per l'ús de totes les tècniques auxiliars disponibles, en particular –com sempre– les espectroscòpiques i les cromatogràfiques.

Atesa la limitació d'espai, a continuació tracto amb un cert detall només dos aspectes dels ful·lerens que m'han semblat apropiats per a una audiència científicament heterogènia com la previsible per al present recull [5].

## PREPARACIONS MACROSCÒPIQUES I CARACTERITZACIÓ DELS FUL·LERENS 60 I 70

En el nostre context, el terme "preparació macroscòpica" comporta la idea d'una preparació que subministra una quantitat de substància suficient per a "actuar-hi" químicament, en el sentit actual d'aquest terme, és a dir, efectuant reaccions químiques o aplicant les tècniques físiques a l'ús (difracció de raigs X, espectroscòpies RMN, IR, UV, etc.).

El *break-through* en la preparació macroscòpica de ful·lerens es produeix amb el treball de Krätschmer, Huffman *et al.* [3] en què es descriu que per vaporització –en atmosfera d'heli– de les barres de grafit emprades com a electrodos d'un arc elèctric s'obté un sutge ric en  $C_{60}$  (acompanyat de  $C_{70}$ ). Subsegüentment han anat apareixent mètodes més afinats de producció i separació de ful·lerens, però, fins ara, el fonament de tots els mètodes preparatius continua essent el mateix: obtenció a partir de grafit (*via* atomització i condensació) d'un sutge el més ric possible en ful·lerens: extracció dels ful·lerens amb dissolvents i separació cromatogràfica tan afinada com es pugui de la mescla obtinguda.

Emprant dispositius relativament senzills, el ful·lerè-60 es pot obtenir en quantitats superiors al gram per dia. D'altra banda, es descriuen també protocols detallats per a la separació dels ful·lerens superiors. Alguns d'aquests treballs [6] són de molt interès pràctic però el seu contingut detallístic no permet comentar-los aquí.

Encara que, com diu un autor, "The greatest preparative challenge in organic chemistry today is the "classical" total synthesis of  $C_{60}$ ", el cert és que aquesta síntesi, i no diguem la síntesi total dels ful·lerens en general, de moment és molt llunyana, tot i que van apareixent treballs amb aquest objectiu.

Fins fa no molts anys, en química orgànica, una estructura no es considerava establerta *definitivament* fins que se n'havia aconseguit la síntesi total, però a l'actualitat és la difracció de raigs X la que d'ordinari aporta la prova definitiva en permetre la parametrització de la molècula (la difracció neutrònica i l'electrònica són menys emprades). La informació espectral d'ultraviolat, infraroig, ressonància magnètica nuclear, etc. no té la "jerarquia" de la difracció de raigs X, però en molts casos, a efectes pràctics, és totalment definitiva.

Tota la informació ja recollida el 1990 sobre el ful·lerè-60 confirma l'estructura molecular representada a la fig. 2: la molècula és un icosaèdre truncat consistent en dotze pentàgons i vint hexàgons; tots els pentàgons estan aïllats (és a dir, no hi ha arestes comunes a dos pentàgons); i tots els carbonis són equivalents i pertanyen a dos hexàgons i un pentàgon. Així, per exemple, en l'espectre de ressonància magnètica nuclear de carboni-13, hom observa un únic senyal a 142,68 ppm. Com calia esperar de les consideracions teòriques, l'espectre IR del  $C_{60}$  dona quatre bandes més intenses: 1429, 1183, 577 i 528  $cm^{-1}$ , i no hi ha senyal a l'entorn de 3100  $cm^{-1}$ , corresponent a C-H st.

Inicialment, la parametrització de la molècula de  $C_{60}$  per difracció de raigs X no fou possible, perquè (a temperatura ambient) les molècules situades als nusos de la xarxa cristal·lina giren amb gran rapidesa: la primera parametrització es féu sobre el derivat monoosmilat. Més endavant es pogueren fer mesures directes a baixes temperatures (fins i tot a 5K) i algunes de les dades determinades [7-9] s'indiquen a continuació: Longitud dels enllaços comuns a anells de cinc i de sis membres (un pentàgon i un hexàgon), enllaços quasi senzills: 145.8 (0.6); 145.5 (1.2); 146.7 (2.1) pm. Longitud dels enllaços comuns a dos hexàgons, enllaços quasi dobles: 140.1 (1.0); 139.1 (1.8); 135.5 (0.9) pm. Diàmetre de l'esfera icosaèdrica: 711.3 (1.0); 706.5 (0.3) pm. En el cristall (a 5K), un enllaç comú a dos hexàgons d'una molècula de  $C_{60}$  (regió rica en densitat electrònica) s'enfronta amb el centre d'un pentàgon (regió pobra en densitat electrònica) d'una altra molècula. Les distàncies intermoleculares carboni-carboni poden arribar a ésser molt petites: 313.1 (0.7) pm.

En el cas del ful·lerè-70, les consideracions espectrals i teòriques han fet centrar l'atenció en l'estructura de simetria  $D_{5h}$ , consistent en dotze cares pentagonals fusionades a vint-i-cinc cares hexagonals; és a dir, d'acord amb la norma general, no hi ha arestes 5/5. Aquesta estructura ha estat confirmada experimentalment [10].

En aquesta molècula hi ha *cinc tipus* d'àtoms de carboni i experimentalment es troba que en l'espectre RMN de carboni-13 el  $C_{70}$  dona, en efecte, cinc senyals: 150.07 (intensitat 10); 147.52 (20); 146.82 (10); 144.77 (20); i 130.28 (10) ppm. La teoria prediu que l'espectre IR del  $C_{70}$  tindrà vint-i-sis bandes, és a dir, serà molt més complicat que el del  $C_{60}$  i, efectivament, ho és.

La molècula de  $C_{70}$  ha estat parametritzada en un interessant estudi de difracció electrònica [11] que confirma la forma de "pilota de rugbi" però amb una "lleugera compressió a la cintura"; d'altra banda, les longituds d'enllaç segueixen una norma senzilla determinada per llur relació (la dels enllaços) amb els anells de cinc i sis membres.

És satisfactori que un estudi del  $C_{70}$  mitjançant àtoms de muoni [12] confirmi l'existència de la "lleugera compressió a la cintura". El àtoms de muoni penetren dins la molècula de  $C_{70}$  i, en cert sentit, es pot dir que "la veuen des de dins".

Que l'autor sàpiga, encara no hi ha una bona anàlisi per raigs X del  $C_{70}$ .

#### MECANISMES DE FORMACIÓ DELS FUL·LERENS

La formació "massiva" del  $C_{60}$  i  $C_{70}$  i la formació en quantitats no gens negligibles dels ful·lerens superiors, en condicions realment poc sofisticades, han agafat totalment de sorpresa la comunitat científica i, en particular, la química. A l'actualitat (juliol 1993) el mecanisme de formació dels ful·lerens no es coneix però el que sí que sembla fermament establert és que, directament o indirectament, es formen a partir d'àtoms de carboni aïllats existents al vapor de carboni, no a partir de *clusters*  $C_n$  generats en la vaporització del material de partida. Com es pot suposar, s'està treballant intensament en el tema [13].

#### ASPECTES PREDOMINANTMENT GEOMÈTRICS I TOPOLÒGICS DELS FUL·LERENS

Ja que les dues formes prototípiques del carboni –el diamant i el grafit– *no són ni poden ésser carboni químicament pur*, hom pot formular-se la pregunta: existeixen formes al·lotròpiques de carboni pur? La resposta ara ja és experimentalment afirmativa: els *ful·lerens* constitueixen una família de *formes al·lotròpiques de carboni pur*.

Dins la teoria estructural en què tan satisfactòriament ens movem els químics, la condició *sine qua non* per a l'existència de molècules discretes formades exclusivament de carboni (molècules de fórmula  $C_n$ , també anomenades *clusters* de carboni), és que els àtoms de carboni saturin la seva tetravalència unint-se a altres àtoms de carboni i, com veurem a continuació, almenys teòricament, això és fàcilment factible, com demostra l'aplicació a la química orgànica del teorema o llei d'Euler.

Comencem per recordar que la llei d'Euler diu que en un políedre es compleix la relació següent:

$$\text{nombre de vèrtex} + \text{nombre de cares} = \text{nombre d'arestes} + 2$$

En un *cluster*  $C_n$ , els vèrtexs són els àtoms de carboni, les arestes els enllaços carboni-carboni i les cares, els anells; per tant, si designem per  $n$  el nombre total d'àtoms de carboni; per  $e$ , el nombre total d'enllaços; i per  $a$ , el nombre total d'anells, l'expressió del teorema d'Euler "aplicat a la química orgànica", serà

$$n + a = e + 2$$

Tenint en compte que de cada carboni ("vèrtex") surten tres enllaços ("arestes") a altres carbonis, podem formular la igualtat

$$e = 3n/2 \text{ (ja que cada enllaç uneix dos carbonis)} \quad (1)$$

i, en conseqüència:

$$n + a = 3n/2 + 2; \quad 2n + 2a = 3n + 4 \quad a = n/2 + 2 \quad (2)$$

La relació (2) ens diu que el nombre total d'anells és igual a la meitat del nombre d'àtoms més dos: el  $C_{60}$  ha de tenir 32 anells.

D'altra banda, si  $a_k$  és el nombre d'anells amb  $k$  enllaços o vèrtexs (els anells són de tres o més enllaços; per tant,  $k$  ha d'ésser igual o superior a 3), com que cada enllaç es comú a dos anells, hom pot també escriure la relació (3) i, evidentment, també és vàlida la relació (4). De les relacions (1) i (3), hom dedueix la (5) i emprant les relacions (3), (4) i (5) a l'expressió del teorema d'Euler, hom arriba –passant per les relacions (6), (7), i (8)– a l'expressió (9).

$$e = \frac{1}{2} \sum_k k a_k \quad (3)$$

$$a = \sum_k a_k \quad (4)$$

$$n = \frac{1}{3} \sum_k k a_k \quad (5)$$



$$\frac{1}{3} \sum_k k a_k + \sum_k a_k = \frac{1}{2} \sum_k k a_k + 2 \quad (6)$$

$$2 \sum_k k a_k + 6 \sum_k a_k = 3 \sum_k k a_k + 12 \quad (7)$$

$$6 \sum_k a_k - \sum_k k a_k = 12 \quad (8)$$

$$\sum_k (6-k) a_k = 12 \quad (9)$$

L'expressió (9) és general però aquí la comentarem per a un cas especialment important en química orgànica: que el políedre estigui *format exclusivament per pentàgons i hexàgons*. Llavors tindrem, tot recordant que  $a_5$  és el nombre de pentàgons i  $a_6$  és el nombre d'hexàgons:

$$(6-5) a_5 + (6-6) a_6 = 12 \quad (10)$$

$$\left. \begin{array}{l} a_5 = 12 \\ a_6 = \text{indefinit} \end{array} \right\} \quad (11)$$

La conclusió final expressada en les relacions (11) és *molt important* tant des del punt de vista teòric com pràctic: en principi, a base que cada carboni s'uneixi a uns altres tres, poden existir tots els políedres imaginables consistents en pentàgons i hexàgons... sempre que *hi hagi dotze pentàgons!* El nombre d'hexàgons pot ésser qualsevol!

Observem, emperò, que de moment els "nostres" àtoms de carboni només "han fet servir" tres valències i la condició *sine qua non* que hem indicat per a formar una entitat estable és que en "facin servir" quatre; als *clusters*  $C_n$ , això es pot satisfer a base que cada carboni "empri" la seva quarta valència compartint *un segon enllaç* amb un altre carboni. Resumint: en un *cluster*  $C_n$ , estable cada carboni haurà d'estar unit a tres carbonis; a dos d'ells, mitjançant enllaç senzill i, a l'altre, mitjançant enllaç doble. Els *fullerens* són espècies químiques reals en què es compleixen aquestes exigències.

En els derivats dels fullerens, els carbonis (tots o alguns) empenen la seva quarta valència en unions amb altres àtoms. En el futbolà,  $C_{60}H_{60}$ , *compost*

*encara no descrit experimentalment*, cada un dels àtoms de carboni està unit a un àtom d'hidrogen.

Amb referència específica al ful·lerè prototípic, és a dir, al ful·lerè-60 o buckminsterful·lerè, de fórmula  $C_{60}$ , les relacions establertes ens diuen que la molècula ha de constar de 32 anells, dels quals 12 seran pentàgons i 20 hexàgons, i que hi haurà 90 enllaços, dels quals 60 seran senzills i 30 seran dobles.

Es pot dir que les consideracions geomètriques fetes fins ara [14] només són la base, el punt de partida, de profunds i innovadors estudis topològics desenvolupats (i que es van desenvolupant) amb motiu del descobriment dels ful·lerens. En aquest camp, els autors més importants són P. W. Fowler i D. E. Manolopoulos [15], els quals, entre d'altres nombroses aportacions, han posat a punt l'anomenat *spiral search algorithm*.

Els comentaris següents pretenen només insinuar els tipus de problemes tractats.

Donat un *cluster*  $C_n$ , els 12 pentàgons i els  $n/2 - 10$  ( $= n/2 + 2 - 12$ ) hexàgons presents poden, en principi, combinar-se de

$$\frac{(n/2 + 2)!}{12! (n/2 - 10)!}$$

maneres diferents ( $32!/12!20!$  en el cas del  $C_{60}$ ). Encara que el *nombre d'isòmers realment diferents* queda molt reduït per motius de simetria, aquest nombre continua essent gran i és una funció d' $n$  ràpidament creixent. En el cas del  $C_{60}$ , el nombre d'isòmers possible s'ha calculat que és de 1812, però en l'intens treball experimental que ja es porta fet sempre s'obté un únic isòmer. L'isòmer obtingut (fig. 2) és precisament l'únic isòmer dels 1812 possibles en què no hi ha cap aresta comuna entre dos pentàgons; la mateixa característica la presenten tots els ful·lerens estudiats experimentalment fins ara. Químicament, aquest fet és raonable.

En un dels treballs teòrics de Fowler i Manolopoulos es diu: "The requirement for isolated pentagons is easily built into the spiral search algorithm" "... only a small fraction of the myriad of possible fullerene isomers belong to the isolated pentagon class. In fact, one can prove formally, using combinatorial relations, that there are *no* isolates [isòmers de la classe "pentàgons aïllats"] in the  $C_{20}$  to  $C_{70}$  range other than ( $I_h$ )  $C_{60}$  and ( $D_{5h}$ )  $C_{70}$ ".

A partir del *cluster*  $C_{76}$ , és més correcte parlar de "subfamília del ful·lerè-76", "subfamília del ful·lerè-78", etc. que no pas parlar del "ful·lerè-76", el "ful·lerè-78", etc., ja que sempre hi ha més d'un "isolate" possible: en la subfamília del ful·lerè-76 n'hi ha dos; en la del ful·lerè-78, cinc; en la del ful·lerè-80, set; en la del ful·lerè-82, nou; en la del ful·lerè-84, vint-i-quatre; etc.

El càlcul dels isòmers possibles i dels "isolates" possibles, la predicció de l'estabilitat i de les propietats espectrals, en particular de l'espectre de ressonància de carboni-13, etc., constitueixen ja en el moment present una aportació

teòrica important i completament nova, interessant en ella mateixa i de gran utilitat per a la interpretació de les dades experimentals que es van reunint. Comento l'exemple més senzill:

A la subfamília del ful·lerè-76, la teoria prediu que hi ha dos "isolates" designables, per la seva simetria, per  $D_2-C_{76}$  i  $T_d-C_{76}$ ; dels dos, el primer es prediu més estable i a l'espectre de ressonància magnètica nuclear de carboni-13 hauria de donar 19 senyals tots d'igual intensitat. Experimentalment, s'ha aïllat un ful·lerè-76 i té les característiques esperades per a l'isòmer  $D_2-C_{76}$ .

## REFERÈNCIES

1. CASTELLS, J. i SERRATOSA, F. "Goal! An Exercise in IUPAC Nomenclature". *J. Chem. Ed.* 1983, **60**, 941; CASTELLS, J. i SERRATOSA, F. "Replaying the Ball: Soccerane Revisited". *J. Chem. Ed.* 1986, **63**, 630.
2. KROTO, H., W.; HEATH, J. R., O'BRIEN, S. C., CURL, R. F. i SMALLEY, R. E. " $C_{60}$ : Buckminsterfullerene". *Nature* 1985, **318**, 162-163.
3. KRÄTSCHMER, W., LAMB, L. D., FOSTIROPOULOS, K. i HUFFMAN, D. R. "Solid  $C_{60}$ : a new form of carbon". *Nature* 1990, **347**, 354-358.
4. BALASUBSAMARIAN, K. "Combinatorics of Cluster Enumeration". *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* 1992, **32**, 47-54.
5. Com a treballs de revisió, *satisfactoris en el moment de publicar-se*, poden consultar-se, entre d'altres: "Fullerenes", *ACS Symp. Ser.* 1992, **481** i *Acc. Chem. Res.* 1992, **25** (número dedicat monogràficament als fullerenes).
6. a) GÜGEL, A., BECKER, M., HAMMEL, D., MINDACH, L., RÄDER, J., SIMON, T., WAGNER, M. i MÜLLEN, K. "Preparative-Scale Separation of  $C_{60}$  and  $C_{70}$  on Polystyrene Gel". *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1992, **31**, 644-645; b) SCRIVENS, W. A. i TOUR, J. M. "Synthesis of Gram Quantities of  $C_{60}$  by Plasma Discharge in a modified Round-Bottomed Flask. Key Parameters for Yield Optimization and Purification". *J. Org. Chem.* 1992, **57**, 6932-6936; c) SCRIVENS, W. A., BEDWORTH, P. V. i TOUR, J. M. "Purification of Gram Quantities of  $C_{60}$ . A New Inexpensive and Facile Method". *J. Am. Chem. Soc.* 1992, **114**, 7917-7919; d) ISAACS, L., WEHRIG, A. i DIEDERICH, F. "Improved Purification of  $C_{60}$  and Formation of  $\sigma$ - and  $\pi$ -Homoaromatic Methano-Bridged Fullerenes by Reaction with Alkyl Diazoacetates". *Helv. Chim. Acta* 1993, **76**, 1231-1250; e) referències donades en els treballs esmentats.
7. HEDBERG, K., HEDBERG, L., BETHUNE, D., BROWN, C. A., DORN, H. C., JOHNSON, R. D. i DE VRIES, M. "Bond Lengths in Free Molecules of Buckminsterfullerene,  $C_{60}$ , from Gas-Phase Electron Diffraction". *Science* 1991, **254**, 410-412. *Science* 1991, **254**, 410-412

8. DAVID, W. I. F., IBBERSON, R. M., MATTHEWMAN, J. C., PRASSIDES, K., DENNIS, T. J. S., HARE, J. P., KROTO, H. W., TAYLOR, R. i WALTON, D. R. M. "Crystal structure and bonding of ordered  $C_{60}$ ". *Nature* 1991, **353**, 147-149.
9. LIU, S., LU, Y.-J., KAPPES, M. M. i IBERS, J. A. "The Structure of the  $C_{60}$  Molecule: X-Ray Crystal Structure Determination of a Twin at 110 K". *Science* 1991, **254**, 408-410.
10. BALCH, A. L., CATALANO, V. C., LEE, J. W., OLMSTEAD, M. M. i PARKIN, S. R. " $(\eta^2-C_{70})Ir(CO)Cl(PPh_3)_2$ : The Synthesis and Structure of an Organometallic Derivative of a Higher Fullerene". *J. Am. Chem. Soc.* 1991, **113**, 8953-8955.
11. MCKENZIE, D. R., DAVIS, C. A., COCKAYNE, D. J. H., MULLER, D. A. i VASSALLO, A. M. "The structure of the  $C_{70}$  molecule". *Nature* 1992, **355**, 622-624.
12. PRASSIDES, K., DENNIS, T. J. S., CHRISTIDES, C., RODUNER, E., KROTO, H. W., TAYLOR, R. i WALTON, D. R. M. " $\mu C_{70}$ : Monitoring the Dynamics of Fullerenes from inside the Cage". *J. Phys. Chem.* 1992, **96**, 10600-10602.
13. VON HELDEN, G., GOTTS, N. G. i BOWERS, M. T. "Annealing of Carbon Cluster Cations: Rings to Rings and Rings to Fullerenes". *J. Am. Chem. Soc.* 1993, **115**, 4363-4364; i referències donades en el treball.
14. La forma de presentació dels aspectes geomètrics pot considerar-se una aportació original de l'autor.
15. Per a introduir-se en els aspectes topològics són recomanables els treballs: 1) MANOLOPOULOS, D. E. i FOWLER, P. W. "Molecular graphs, point groups, and fullerenes". *J. Chem. Phys.* 1992, **96**, 7603-7614; 2) FOWLER, P. W., MANOLOPOULOS, D. E., REDMOND, D. B. i RYAN, R. P. "Possible Symmetries of Fullerene Structures". *Chem. Phys. Lett.* 1993, **202**, 371-378.

(Original rebut per a publicació  
el dia 4 de setembre de 1993)