

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE FÍSICA  
CAIXA POSTAL 20516  
01452-990 SÃO PAULO - SP  
BRASIL

# PUBLICAÇÕES

IFUSP/P-1109

SYSNO: 867516

**C<sub>60</sub>: ORIGEM E PERSPECTIVAS DOS FULLERENOS**

**Sylvio Canuto**

Instituto de Física, Universidade de São Paulo

Maio/1994

## $C_{60}$ : Origem e Perspectivas dos Fullerenos

Sylvio Canuto

*Instituto de Física  
Universidade de São Paulo  
CxP 20516  
01452-990 São Paulo, SP*

Nos últimos três anos a física e a química foram agitadas pela confirmação da descoberta de uma molécula,  $C_{60}$ , formada por sessenta átomos de carbono numa estrutura esférica como uma bola de futebol, com 12 pentágonos e 20 hexágonos. Centenas e centenas de artigos têm sido publicados sobre o tema e novas formas de agregados de átomos de carbono são descobertas numa velocidade surpreendente. Esta família passou a ter o nome genérico de *fullerenos*, sendo o  $C_{60}$  o membro mais ilustre cuja existência foi proposta em 1985 e confirmada experimentalmente em 1990. Este artigo relata um pouco da história de sua descoberta e apresenta membros da família descobertos recentemente.

Exageradamente se poderia dizer que tudo começou com a fascinação por objetos simétricos de Arquimedes e Leonardo da Vinci (*Vcosedron Abscisus Vacuus*). Menos exageradamente

grandes bolas de carbono, como icosaedros truncados, foram antecipadas por um visionário inglês em 1966 e um cientista japonês em 1970. Em 1966, David Jones escreveu um artigo na revista *New Scientist* (vol. 32 p. 245) em que discutia a possibilidade da existência de grandes balões de grafite em estruturas geodésicas, na forma que viria mais tarde a ser conhecida como os fullerenos. No caso específico, fullerenos gigantes como descobertos mais de 20 anos após. Curiosamente, neste artigo o autor não usa seu nome mas o pseudônimo *Daedalus*. Do lado japonês Eiji Osawa conjecturou a possível existência do  $C_{60}$  e até estudou alguns de seus aspectos químicos como estabilidade e aromaticidade. A curiosidade neste caso fica por conta da razão que este estudo permaneceu desconhecido até poucos anos atrás: foi escrito em japonês. O fascínio provocado por estas estruturas simétricas encantou outros teóricos e algumas propriedades da molécula de  $C_{60}$  foram estudadas teoricamente antes mesmo de sua descoberta. Os teóricos estudaram suas propriedades de simetria associadas aos movimentos de vibração dos átomos e até sua estrutura eletrônica. A história que culminou com a descoberta concreta do  $C_{60}$  e

sua comprovação experimental ocorrida no período de 1985 a 1990 começou, no entanto, bem longe disto, numa área onde resultados experimentais são mais indiretos e cujos impactos no cotidiano são bem menores: astrofísica. Dois problemas distintos em astrofísica levaram duas equipes distintas à mesma descoberta, cada uma por uma via separada da outra. São dois lados complementares que se encontram em 1990 e têm como principais personagens Krätschmer e Huffman (lado A) e Kroto e Smalley (lado B).

O lado A começa com as chamadas poeiras interestelares. Desde 1920, e mais marcadamente a partir de 1970, que os astrofísicos procuram entender a existência de picos de absorção, na região do infra-vermelho ao ultra-violeta do espectro, observados nas chamadas curvas de extinção interestelar. Estas curvas são obtidas observando-se a luz espalhada ou absorvida pelas poeiras interestelares. Mais de quarenta picos de absorção são observados na região em torno de 2 eV correspondendo à absorção de radiação com comprimentos de onda de aproximadamente 620 nanômetros (1 metro =  $10^9$  nanômetros). Estas bandas ficaram conhecidas como bandas intereste-

lares difusas e têm preocupado astrofísicos do mundo inteiro. Entre os anos de 1970 e 1980 cresceram fortes as evidências que estas poeiras interestelares seriam fragmentos de grafite e, portanto, repleta de átomos de carbono. Os chamados policíclicos aromáticos (grandes moléculas formadas por átomos de carbono, com hidrogênio ligados aos átomos da periferia, sendo formadas por camadas paralelas como fragmentos de grafite) passaram a ser os candidatos mais prováveis para se responsabilizar pelas bandas interestelares difusas. Além destas bandas uma outra, muito pronunciada, é observada no espectro, na região do ultravioleta em torno de 5.7 eV correspondendo a absorção forte de radiação com comprimento de onda de 217 nm. Esta absorção ficou conhecida como "217 hump" e algo parecido foi observado em experiências de absorção de luz por pequenas partículas de grafite, feitas em laboratório. Em 1982 Krätschmer e Huffman decidiram estudar este problema em laboratório e acabaram produzindo pela primeira vez grandes quantidades de  $C_{60}$ , mas que só reconheceriam alguns anos depois. Na tentativa de produzir em laboratório poeira de grafite para se estudar a origem das poeiras interestelares e suas ban-

das de absorção, Krätschmer e Huffman evaporaram carbono usando correntes elétricas em barras de grafite e depois esfriaram o produto obtido usando-se atmosferas de hélio. Isto produzia uma nucleação e agregação de átomos de carbono em pequenas partículas sólidas. Esta fuligem era examinada espectroscopicamente analisando-se a absorção de radiação na região do visível e ultra-violeta em busca de uma identificação com as curvas de extinção interestelar. Nesta experiência há vários detalhes que são de interesse geral e causam satisfação histórica. No entanto, duas são mais marcantes para os fullerenos. Com pressões elevadas na atmosfera de hélio, Krätschmer e Huffman observaram que fortes picos de absorção ocorriam na região de 230 nm; não em 217 nm. A absorção forte em torno de 230 nm aparece como sendo dupla, (em 213 nm e 257 nm) de intensidades pouco distintas, quando vistas em melhor resolução, e foram apelidadas de “corcunda de camelo”. No lado de menor energia apenas quatro bandas de absorção apareciam; não as cerca de quarenta, que caracterizam as bandas interestelares difusas. Em retrospectiva,  $C_{60}$  possui 60 átomos de carbono simetricamente equivalentes entre si. Por isto, dos possíveis 174

modos vibracionais, apenas 46 são distintos. Destes 46 apenas 4 são ativos, pois apenas vibrações que ocasionam uma variação do dipolo elétrico da molécula podem absorver luz. São exatamente 4 absorções observadas no espectro de Huffman e Krätschmer. Não reconhecendo o  $C_{60}$  e não conseguindo identificar a poeira interestelar Huffman e Krätschmer relataram seus estudos em dois artigos: o primeiro serviu de tese para o estudante N. Sorg e foi publicado na revista *Surface Science* (vol. 156 p. 195) em 1985 e descrevia o trabalho de isolar partículas de carbono. O segundo, aquele que relatava a corcunda do camelo foi rejeitado para publicação. Os dois admitem que pensavam que os picos de absorção eram artefatos experimentais originados por impurezas como vapores de óleo da bomba de difusão usada nos experimentos.

O lado B da história começa em torno de 1975 quando radioastrônomos descobriram cadeias lineares de átomos de carbono ligados alternadamente por ligações simples e triplas, os cianopolíenios  $NC_nH$  ( $N \cdots C \equiv C - C \equiv C \cdots H$ ). Cadeias de cinco e até nove átomos foram descobertas. Kroto e sua equipe em Sussex acreditavam que cadeias bem maiores com

cerca de vinte ou trinta átomos poderiam ser estáveis quimicamente, mas acreditavam que isto seria mais fácil de se produzir e estudar em laboratório. A questão era como produzir aglomerados de átomos de carbono. Em 1984, Kroto procurou Smalley da Universidade de Rice em Houston, conhecido por suas experiências de vaporização por laser. Vaporização por laser é uma técnica moderna onde um feixe de laser intenso incide sobre um material gerando temperaturas altíssimas (superior a  $10000^{\circ}\text{C}$ ) e vaporizando o material. O material vaporizado forma um plasma quente e é submetido a uma atmosfera de um gás inerte se condensando e formando agregados que são então resfriados por expansão supersônica. Para se analisar o material obtido, é necessário utilizar um espectrômetro de massa. Experiências anteriores a de Kroto e Smalley mostraram que a distribuição obtida no espectrômetro de massa é composta de duas partes. Na primeira distribuição números pares e ímpares de átomos são obtidos até aproximadamente 30 átomos; ou seja, são produzidos  $C_2, C_3, C_4, \dots, C_{19}, C_{20}$  etc. Na segunda distribuição, que começa com aproximadamente  $C_{40}$ , apenas agregados com um número par de átomos de carbono são obti-

dos ( $C_{40}, C_{42}$ , etc) . Como a preocupação centrava em cadeias de até 20 ou 30 átomos, pouca atenção tinha sido dada à segunda distribuição. Nas cercanias de agregados de 60 átomos, Kroto e Smalley notaram, no entanto, que havia um pico que às vezes aparecia bem mais intenso que os outros. Foi então dada atenção à segunda distribuição e as condições de formação de aglomerados foram melhoradas e o espectro de massa resultante mostrou um pico correspondendo a  $C_{60}$  dominando o espectro quase isoladamente, com apenas algum resquício em  $C_{70}$ : os dois mais abundantes fullerenos. Não havia dúvidas que os resultados indicavam a existência de um sistema com 60 átomos de carbono,  $C_{60}$ , muito estável e abundante. Como seria sua estrutura? Inicialmente pensou-se numa estrutura tipo sanduiche com várias camadas paralelas de anéis de carbono em formatos hexagonais similar ao grafite. Esta idéia foi descartada pois os átomos de carbono da periferia seriam muito reativos (dando origem ao que se chama *dangling bonds*) e não explicaria a grande estabilidade de  $C_{60}$ . Para eliminar os *dangling bonds* pensou-se então numa estrutura fechada em si própria como uma gaiola esférica. Neste estágio, o principal in-

strumento científico da equipe passou a ser cartolina, tesoura e cola. Kroto, Smalley e o restante do grupo descobriram, após várias tentativas com hexágonos de cartolina, que não conseguiriam formar uma esfera. No século XVIII o famoso matemático Leonhard Euler mostrou que era topologicamente impossível formar uma estrutura esférica fechada apenas com hexágonos. Desconhecendo este importante teorema de Euler a equipe demorou para reconhecer a necessidade de se introduzir pentágonos para fechar a estrutura esférica perfeitamente. Foi então que Kroto se lembrou do famoso pavilhão americano na feira de Montreal Expo 67. Neste pavilhão, projetado pelo arquiteto Buckminster Fuller, cúpulas esféricas eram formadas por hexágonos e pentágonos. O grupo descobriu, então, que com 20 hexágonos e 12 pentágonos os 60 átomos de carbono se fechariam numa estrutura esférica perfeita, sem *dangling bonds* e satisfazendo o caráter químico das ligações carbono-carbono. Nasceu aí não somente uma proposta concreta para a estrutura do  $C_{60}$  como também o seu nome: buckminsterfullerene, hoje mais conhecido como *buckyball* (veja a figura 1a). Conta a história que excitado pela descoberta, Smalley

telefonou para o chefe do Departamento de Matemática de sua universidade para conversar sobre sua estrutura topológica, de 60 vértices, formada por 20 hexágonos e 12 pentágonos. A resposta: vocês descobriram a bola de futebol! O artigo escrito por Smalley, Kroto e sua equipe, Heath, O'Brien e Curl foi publicado na revista *Nature* (vol. 318, p. 162) em 1985. O artigo ilustra a estrutura do  $C_{60}$  com uma foto de uma bola de futebol com 12 gomos pretos (os pentágonos) e 20 gomos brancos (os hexágonos) tal e qual uma bola de futebol oficial da época. Já o  $C_{70}$ , o segundo membro mais abundante, mais se parece com uma bola de futebol americano com seu formato ovalado (veja a figura 1b).

Os anos de 1985 a 1990 foram gastos procurando-se evidências experimentais para se comprovar a estrutura proposta para  $C_{60}$ . A maior dificuldade era que a técnica experimental de Smalley e seu grupo não conseguia produzir quantidade suficiente de  $C_{60}$  para submeter uma amostra a análise.

Para os teóricos, uma "amostra" consiste apenas no conhecimento do tipo de átomos e de sua estrutura geométrica para alimentar o computador que pode dar as informações necessárias.

Assim, o espectro de absorção de luz na região do ultra-violeta foi calculado em 1987. Ao ser publicado, Krätschmer e Huffman, do lado A, notaram que os resultados teóricos indicavam uma forte absorção na região em torno de 230 nm. Esta “coincidência” no espectro e, agora, o conhecimento dos trabalhos de Kroto e Smalley indicaram que os resultados que eles tinham obtido 5 anos antes, devia ser ocasionado por  $C_{60}$ . Antes de se lamentar eles perceberam que isto também significava que sua técnica antiga de produção de aglomerados de carbono era mais eficiente pois produzia quantidade suficiente para eles terem feito o registro espectroscópico da “corcunda do camelo”.

No ano seguinte, em 1988, durante um simpósio sobre poeiras interestelares na Califórnia, Krätschmer e Huffman decidiram retomar o projeto de produção de aglomerados de carbono e iniciar um estudo detalhado de suas propriedades espectroscópicas. Na região de baixa energia do espectro visível se situam as absorções provocadas pelas vibrações moleculares. Assumindo-se que de fato  $C_{60}$  fosse esférico deveriam ocorrer quatro absorções nesta região do espectro, como discutido anteriormente. Excitados Huffman e Krätschmer obtiveram quatro absorções

nítidas na região do infra-vermelho. Era uma confirmação extraordinária que de fato eles tinham bastante  $C_{60}$  na amostra. Mas o azar ainda agia contra eles. Cuidadosos, eles mediram o espectro no infra-vermelho do óleo da bomba de difusão e observaram uma forte absorção quase coincidente com uma das quatro absorções da amostra. A possibilidade de que tudo se tratava de uma sujeira de óleo na amostra não podia ser descartada e a precaução dominou. Somente no ano seguinte, com equipamentos mais limpos, eles verificaram que a “corcunda do camelo” não era afetada por estas condições e um artigo foi submetido num *workshop* sobre “Dusty Objects in the Universe” e fazia parte da tese de K. Fostiropoulos, trabalhando com o grupo em Heidelberg. O artigo saiu publicado no ano seguinte, 1990, nos anais da conferência, publicado pela *Kluwer Academic Press*.

Dois sucessos brindariam os esforços da equipe de Krätschmer e Huffman além da confirmação de que a “corcunda do camelo” era de fato devido as absorções pelo  $C_{60}$ , como apresentado em 1990 na revista *Chemical Physics Letters* (vol. 170 p. 167). A primeira se refere a que eles foram os primeiros a separar

$C_{60}$  do resto da fuligem produzida. Eles descobriram que se aquecendo a fuligem até cerca de 500 °C em vácuo ou em uma atmosfera inerte resultaria em películas sublimadas com as mesmas características no espectro de absorção incluindo a “corcunda” mas sem nenhuma indicação de fuligem. Notaram também que estas películas são dissolvidas em solventes não polares como benzeno e tolueno. Mistura de benzeno com estas películas dá origem a uma solução vermelha. Portanto, em maio de 1990, Krätschmer e seu estudante Fostiropoulos, pela primeira vez, “viram”  $C_{60}$ . Quando esta solução concentrada é secada pequenos cristais são formados. Ao se analisar estes cristais utilizando-se difração de raio-X nota-se uma estrutura cristalina formada por esferas de  $C_{60}$  num ordenamento conhecido como fcc. Esta estrutura fcc (face-centred-cubic) pode ser visualizada como um cubo onde o centro de cada face e os vértices abrigam uma esfera, o que resulta em 6 esferas nas faces e 8 nos vértices. No total, 14 esferas ( $C_{60}$ ) são abrigadas pelo cubo. A repetição destes cubos um ao lado do outro nas 3 direções dá a estrutura cristalina total. Cada esfera de  $C_{60}$  dista da sua vizinha mais próxima cerca de 1.00 nm medindo-se

do centro de cada esfera, correspondendo ao parâmetro de rede (lado do cubo) de 1.42 nm. Os cristais formados por fullerenos foram então chamados *fulleritos*. Este foi o segundo e, talvez, mais importante sucesso do grupo e foi publicado em 1990 na revista *Nature* (vol. 347, p. 354).

Neste período de 5 anos, Kroto e Smalley esperavam uma chance de confirmar a estrutura esférica perfeita que eles haviam proposto para o  $C_{60}$ . Agora, com a técnica de produção e separação disponíveis eles poderiam realizar a experiência que mais desejavam: obter o espectro de  $^{13}C$  NMR. Ressonância Magnética Nuclear (NMR) é uma técnica bastante conhecida em laboratórios de física e química e se baseia em que os núcleos atômicos possuem momentos magnéticos e se comportam como pequenos ímãs que podem ser orientados por um campo magnético externo. Ao se aplicar uma radiação de radio-freqüência, cujo valor específico varia para cada núcleo, os ímãs podem ser invertidos como o Norte-Sul de uma bússola, e diz-se que esta freqüência é ressonante. Isto depende de como o núcleo do átomo é protegido do campo magnético pelos elétrons dos vários átomos e, portanto, depende do am-



biente físico-químico em torno dos átomos. No caso do  $C_{60}$  (onde todos os átomos de carbono são simetricamente equivalentes) qualquer átomo tem exatamente a mesma vizinhança, não sendo possível distinguir nenhum deles de qualquer outro. Isto significa, portanto, que o espectro  $^{13}C$  NMR do  $C_{60}$  deve exibir apenas uma única linha. No caso do  $C_{70}$  os 10 átomos adicionais produzem um ovalamento e a perfeita simetria esférica é quebrada. Isto resulta na existência de 5 diferentes tipos de carbono (diferentes pela vizinhança). Estes tipos estão presentes na proporção 10:10:20:20:10. O espectro  $^{13}C$  NMR do  $C_{70}$  deve portanto exibir 5 linhas e suas intensidades respectivas devem ocorrer nesta proporção acima. Isto foi exatamente o que Kroto e seus colaboradores viram: uma única linha no caso do  $C_{60}$  e cinco linhas cujas intensidades tinham as proporções acima, no caso do  $C_{70}$ . Isto confirmava de forma categórica a estrutura do  $C_{60}$  e  $C_{70}$ , membros mais ilustres e pioneiros da família dos fullerenos. Estes resultados foram publicados ainda em 1990. Fullerenos são então a única forma finita, pura, de carbono pois não necessitam de outros átomos para satisfazer os requisitos de ligação química. Na forma finita, tanto grafite

quanto diamante precisam de outros átomos para saturar as ligações químicas dos átomos periféricos, ou seja, eliminar os *dangling bonds*.

Em geral, os fullerenos puros são formados por cadeias de átomos de carbono com  $n$  vértices,  $\frac{3n}{2}$  arestas, 12 faces pentagonais e  $\frac{n}{2} - 10$  faces hexagonais. Além dos casos com  $n = 60$  e  $n = 70$  fullerenos com grandes valores de  $n$  foram obtidos.  $n = 1500$  ou  $2000$  são previstos existirem em forma de camadas, como discutiremos mais adiante.

Nos anos subseqüentes à produção macroscópica e caracterização ocorrida em 1990, houve uma tempestade de trabalhos publicados onde se procurava estudar as propriedades dos fullerenos e talvez, expandir a família. Descobriram-se os nanotubos como uma nova forma estrutural para o carbono e, marcadamente, já em 1991 descobriu-se que os fulleritos dopados com átomos alcalinos tinham propriedades supercondutoras (conduzem corrente elétrica sem resistência) quando, na estequiometria  $K_3C_{60}$  e  $Rb_3C_{60}$ , eram resfriados a temperaturas inferiores a aproximadamente  $-254^\circ C$  e  $-244^\circ C$ , respectivamente. O estudo de supercondutores (e a possível obtenção de super-

condutores a temperaturas mais altas, idealmente supercondutores a temperatura ambiente) é uma das mais importantes áreas de pesquisa em física, pela extraordinária aplicação tecnológica que teriam estes materiais. Em 1986, foram descobertas as cerâmicas supercondutoras que exibiam uma temperatura de transição em torno de  $-153^{\circ}\text{C}$ . Nestes últimos anos pouco se avançou com as cerâmicas supercondutoras no sentido de se obter cerâmicas com temperaturas de transição mais altas. Os fullerenos dopados com alcalinos, com uma temperatura de transição em torno de  $-250^{\circ}\text{C}$  ainda estão abaixo das cerâmicas, mas mostram uma nova possibilidade a se explorar na tentativa de se atingir materiais que exibam propriedades supercondutoras a temperaturas altas. Os mecanismos que provocam a transição para uma fase supercondutora ainda são pouco conhecidos.

Ainda em 1991, S. Iijima (*Nature* vol. 354 p. 56) sintetizou os nanotubos: uma nova forma de carbono, consistindo de tubos concêntricos e alongados, podendo atingir o comprimento de até 700 nm e diâmetros variando de 0.7 nm a 2.0 nm. Em 1992 quantidades macroscópicas destes tubos foram produzi-

das. Notou-se inclusive, que em certas condições, na presença de um campo elétrico, os átomos de carbono preferem formar estruturas gigantes em forma tubular, em detrimento das configurações esféricas. Estudos teóricos destes longos tubos, conhecidos como nanotubos, sugerem que suas propriedades eletrônicas são variáveis podendo mudar de um semicondutor típico para um bom metal dependendo de seu tamanho, do seu diâmetro e de seu ordenamento helicoidal ao se crescer o tubo (veja a figura 2). Uma das dificuldades de se estudar teoricamente os nanotubos ocorre pela grande diversidade de tubos produzidos, com variados tamanhos e consistindo de vários tubos concêntricos com diâmetros crescentes. Muito recentemente, em junho de 1993, foi possível se construir um tubo simples consistindo de um único diâmetro e se espera que hajam grandes progressos no estudo das propriedades dos nanotubos como decorrência da parceria entre teóricos e experimentais.

Um outro membro ilustre da família dos fullerenos fez sua aparição em 1992, quando D. Ugarte (*Nature* vol. 359 p. 707) usando forte bombardeio eletrônico na fuligem obteve camadas

concêntricas, uma interna à outra, de fullerenos “esféricos” formando estruturas gigantescas (veja a figura 3). Estas “cebolas”, conhecidas como hiperfullerenos, variam desde uma estrutura como  $C_{60} @ C_{240}$  onde um  $C_{60}$  é interno a um fullereno maior,  $C_{240}$ , até estruturas gigantescas.  $C_{1500}$  seria a quinta camada de uma destas estruturas. Microscopia eletrônica de alta resolução já mostrou a existência de várias estruturas adicionais como  $C_{50} @ C_{230}$ ;  $C_{120} @ C_{390} @ C_{760}$ ;  $C_{60} @ C_{240} @ C_{540} @ C_{930}$ ;  $C_{70} @ C_{290} @ C_{680} @ C_{1200} @ C_{2000}$  etc. Segundo Ugarte, cebolas com até 70 camadas foram observadas. Os resultados obtidos por Ugarte são interessantes também do ponto de vista que impõem a necessidade da compreensão do mecanismo pelo qual os átomos de carbono se rearranjam em um ordenamento onde camadas sucessivas aprisionam camadas internas, como as famosas bonecas russas. Adicionalmente, é possível que estas estruturas concêntricas sejam a forma canônica dos fullerenos com um número grande de átomos.

Diversos membros da família dos fullerenos têm aparecido recentemente junto com propostas para outros possíveis membros. Em abril de 1993, Castleman e seu grupo (*Science* vol. 260

p. ) produziram quantidades macroscópicas de um novo elemento com substituintes envolvendo metais de transição, como  $Ti_8C_{12}$  que se relacionaria com o  $C_{20}$ , de baixa estabilidade comparado com o  $C_{60}$ , onde oito átomos de carbono são substituídos por átomos de titânio (ou vanádio em  $V_8C_{12}$ ). A estrutura é interessante, com cada átomo do metal se ligando a três átomos de carbono e cada átomo de carbono se ligando a um metal e a dois átomos de carbono.

São muitas as possíveis aplicações previstas para os fullerenos desde lubrificantes até, especula-se, possíveis condutores unidimensionais (no caso dos tubos). Estudo da capilaridade dos nanotubos indica que eles poderiam ser utilizados como moldes na fabricação de fios metálicos com diâmetros inferiores a 2 nm. Do lado acadêmico, há uma enorme interesse na compreensão das propriedades supercondutoras dos cristais  $K_3C_{60}$  e  $Rb_3C_{60}$  e na imensa química envolvida em processos orgânicos e que pode dar origem a novas fenomenologias analisadas recentemente por Taylor e Walton (*Nature* vol. 363 p. 685, 1993). Algumas propostas arrojadas foram feitas recentemente. Em particular, Sevov e Corbelt propuseram em novembro de 1993 a

existência de fullerenos intermetálicos sem um único átomo de carbono sequer (*Science* vol. 262 p. 880). Alguns exemplos seriam  $In_{74}$  e  $Na_{96}In_{97}Z_2$ , onde  $Z$  pode ser um átomo de níquel, paládio ou platina, e até estruturas cebolas do tipo  $Z @ In_{10} @ Na_{39} @ In_{74}$  etc. Estudos recentes realizados por Huffman e colaboradores indicam a existência de fullerenos formados por um número ímpar de átomos de carbono tais como  $C_{119}$ ,  $C_{129}$  e  $C_{139}$ . Estas espécies corresponderiam a dímeros siameses de  $C_{60}$ ,  $C_{60}/C_{70}$  e  $C_{70}$ , respectivamente, como discutido pelos autores em junho de 1993 na revista *Science* (vol. 260 p. 1632). Suas estruturas ainda não são conhecidas, ou seja, não é claro como  $C_{60}$  se liga a um  $C_{59}$  para formar  $C_{119}$ .

A quantidade de trabalhos produzidos sobre os fullerenos e suas propriedades é gigantesca. Novos membros da família têm sido descobertos ou propostos com uma velocidade extraordinária. Neste sentido, é irônico observar que uma nova área de pesquisa surgiu e progride aceleradamente sem nenhuma referência a motivação inicial que, no entanto, permanece um mistério: ainda não se sabe a origem das bandas interestelares difusas.