

FULLERENOS: LA TERCERA FORMA ALOTROPICA DEL CARBONO

Alfredo Bracamonte C., Ada Mayorga C.*

INTRODUCCION

Si nos preguntan cuáles son las formas de carbono puro que se conocen, muchos contestaríamos que son dos: el carbono grafito y el carbono diamante. Esta respuesta es hoy en día errónea, pues existe una tercera forma de carbono, la conformada por la familia de los fullerenos, que poseen la forma de cúpula geodésica. Los domos geodésicos están formados por un número de átomos de carbono que varía desde 32 hasta 600 [1].

ANTECEDENTES HISTORICOS

La historia de los fullerenos comienza en 1984 [2] con el estudio de los clusters de carbono producidos mediante bombardeo de grafito con una fuente de láser y un análisis posterior de los fragmentos producidos con un espectrómetro de masas (Fig. 1).

* Pontificia Universidad Católica del Perú. Departamento de Ciencias. Sección Química.

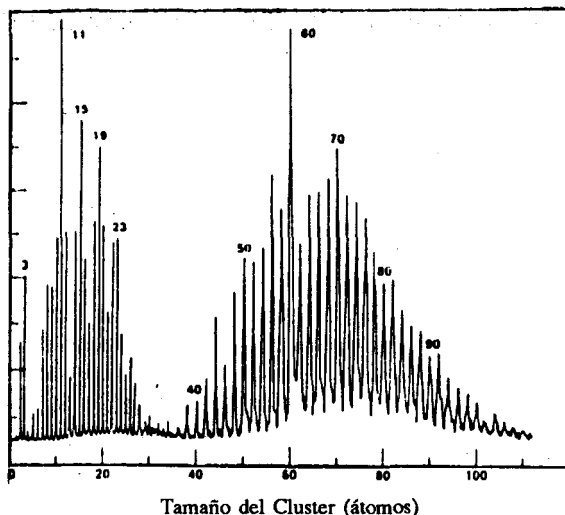


Fig. 1 Espectro de masas de clusters de carbono obtenido mediante vaporización con láser

Los resultados de estos estudios muestran lo siguiente:

- A partir de un número de átomos de carbono mayor de 40 sólo se detectan señales con un número par de carbonos.
- El pico con 60 átomos de carbonos era el de mayor abundancia.

Posteriormente, en setiembre de 1985 un grupo de investigadores de las Universidades de Rice y Sussex conformado por Robert F. Curl, Richard E. Smalley, O'Brien, J. R. Heath y W. Kroto, realizaron estudios sobre reacciones en clusters de carbono. Este grupo utilizó un aparato que consistía en un haz de láser pulsante que vaporizaba carbono grafito, luego transportaban el vapor con una corriente de hielo hasta un haz supersónico, cuya expansión enfriaba los átomos produciendo su condensación. Los clusters así obtenidos se pasaban a continuación por un espectrómetro de masas de tiempo de vuelo. Los primeros resultados de estos estudios coincidieron con los resultados obtenidos en 1984, pero además observaron que:

- Bajo ciertas condiciones, el pico de masa 720 (C_{60}) aparecía con extraordinaria abundancia.

- Los clusters pequeños (con un número de átomos de C menor de 40) eran altamente reactivos frente a moléculas de NO, SO₂ y CO, mientras que los clusters mayores (con un número de átomos de C entre 40 y 80), además de poseer un número par de átomos de carbono, eran relativamente inertes a estas moléculas y sobre todo, la molécula con 60 átomos de C era extraordinariamente inerte.

Los clusters pequeños con un número de átomos de C menor a 10 son unidimensionales y tienen forma de cadena o de anillos monocíclicos [3]; su alta reactividad se debe a la existencia de pares de electrones libres en los carbonos. Para los clusters mayores con un número de átomos de carbono entre 10 y 40 se proponen estructuras [4] de anillos monocíclicos y anillos fusionados (Fig. 2).

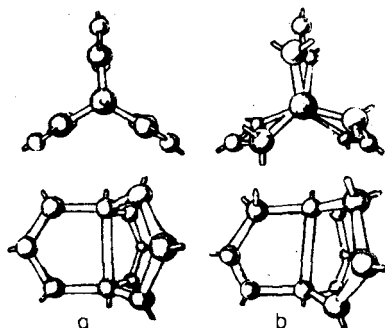


Fig. 2 Estructuras propuestas para el cluster de 11 átomos (a) todos los átomos poseen hibridización sp^2 (b) los tres átomos unidos a uno de los átomos centrales poseen hibridización sp^3 ; los demás, sp^2 .

Aunque todavía no se sabe con certeza la estructura que poseen estos clusters, su alta reactividad se debe a los electrones libres que también poseen los carbonos periféricos. La inercia química de los clusters con un número de átomos de C mayor que 40 llevó a pensar al grupo de investigadores que en estas moléculas no existían pares de electrones libres, pero aún no estaba del todo clara la estructura de estos clusters.

Para la molécula de C₆₀ el grupo propuso una estructura de perfecta simetría, por la gran estabilidad y abundancia de esta molécula [5]. Esta

estructura de pelota de fútbol (Fig. 3) poseía el mismo principio arquitectónico que el domo geodésico creado por el ingeniero y filósofo norteamericano R. Buckminster Fuller, por lo que decidieron llamarla Buckminsterfullereno. En una extensión de esta estructura se propuso que los clusters con C_n ($n > 40$) deberían también poseer estructuras cerradas y huecas, las cuales explicarían la ausencia de electrones libres en estas moléculas.



Fig. 3 Estructura propuesta para el cluster de C_{60}

Estas estructuras en forma de cúpulas geodésicas deberían estar formadas por una red de pentágonos y hexágonos. Según el teorema de Euler, tales estructuras deberían poseer exactamente 12 pentágonos y un número variable de hexágonos. Con un razonamiento matemático simple y aplicando el teorema de Euler [6] se demuestra que el número de hexágonos está dado por la siguiente fórmula:

$$h = n/2 - 10,$$

donde h: número de hexágonos

n: número de carbonos

Esta fórmula explicaría el por qué sólo puede existir un número par de carbonos para esta familia de moléculas que se denominaron fullerenos.

BUCKMINSTERFULLERENO

Debido a la importancia del Buckminsterfullereno es conveniente conocer alguno de los estudios teóricos preliminares acerca de su estructura.

Si bien el grupo de Kroto y Smalley propuso la estructura de pelota de fútbol para el cluster C_{60} , esta molécula fue imaginada por primera vez por Osawa en 1970 [7] y discutida luego en un capítulo de "Superaromaticidad" en un libro de Yoshida y Osawa en 1971. Los estudios teóricos predecían que en esta molécula los átomos de carbono deben presentar una hibridización sp^2 y los orbitales p formarían enlaces dobles. También se hicieron cálculos acerca de su energía de resonancia y, si bien los resultados variaban, todos coincidían en la existencia de aromaticidad y por lo tanto, una alta energía de resonancia [8]. De los 174 modos de vibración de esta molécula, habría sólo 46 diferentes y cuatro de éstos serían activos en el IR y 10 activos en el Raman [1]. También se predijo su absorción en el UV lejano. En esta molécula además, habría dos distancias diferentes, una que correspondería a la unión de dos anillos de seis y la otra a la unión de un anillo de seis con otro de cinco. El tamaño de la molécula sería de aproximadamente 7\AA . Los anillos de 5 estarían dirigidos hacia los vértices de un icosaedro.

Con todos los estudios teóricos realizados sólo era necesario poseer cantidades macroscópicas de C_{60} para someterla a las pruebas y así confirmar o rechazar las hipótesis que se tenían sobre su estructura. Pero hasta ese momento nadie había podido lograr tal objetivo. La solución a este problema vino de un campo diferente a la química.

SINTESIS, AISLAMIENTO Y CARACTERIZACION DE LOS FULLERENOS

A lo largo de varias décadas Huffman y Krätschmer y sus alumnos se habían centrado en el estudio del polvo interestelar, constituido fundamentalmente por partículas de carbono. En su estudio vaporizaban y condensaban carbono de todas las maneras posibles. En 1983 evaporaron una barra de grafito, calentándola mediante el paso de una corriente en una atmósfera de helio. El polvo obtenido absorbía fuertemente en el UV lejano.

Tres años después, a finales de 1985 Huffman leyó el artículo de Smalley y colaboradores publicado en la revista *Nature* acerca de la C_{60} . Pensaron que la fuerte absorción en el UV lejano se podría deber a esta molécula. En 1989 repiten el experimento y sometieron a la muestra a la absorción IR; los resultados fueron las cuatro bandas predichas por la teoría. Posteriormente separaron la C_{60} y C_{70} del hollín mediante extracción con benceno, seguida de una sublimación a 400°C . Los cristales así obtenidos consistían en arreglos

de moléculas esféricas de 7 Å de diámetro, separadas por una distancia de 3,1 Å en una red cúbica centrada en las caras.

Una vez que los estudios de Huffman, Krästcher y alumnos fue publicado, por todo el mundo se empezó a sintetizar fullerenos. Uno de estos estudios logró obtener el espectro de RMN de ^{13}C del Buckminsterfullereno [3] y tal como se esperaba, presentaba una sola señal a 142,68 ppm. En estos experimentos se lograron separar diferentes fullerenos mediante cromatografía líquida sobre alúmina de muestras de hollín obtenidas por el método anterior.

Para probar que los demás fullerenos eran huecos, Smalley y colaboradores lograron encerrar un átomo de potasio en el fullereno 60; luego, mediante bombardeo con láser, esta molécula iba perdiendo pares de carbonos para dar fullerenos de menor tamaño hasta llegar al fullereno 44, el cual poseía la cavidad más pequeña que podía contener al átomo de potasio. La siguiente explosión de láser rompía el fullereno 44 en varias cadenas.

Respecto al mecanismo de formación de los fullerenos aún no hay nada demostrado. Se cree que al evaporar el grafito persisten en fase vapor láminas de carbonos; estas láminas pueden reordenar sus enlaces y formar pentágonos que provocarían una curvatura de la misma y un crecimiento de ésta aumentaría la probabilidad de que la lámina se cierre. A temperaturas muy altas existirían cadenas muy reactivas que impedirían el reordenamiento de las láminas, disminuyendo así la probabilidad de que las estructuras se cierren. Esto explicaría la causa por la cual el equipo de Smalley generaba cantidades microscópicas de fullerenos, ya que éste enfriaba y calentaba la muestra demasiado rápido no dejando suficiente tiempo para el reordenamiento de las láminas.

CONSIDERACIONES FINALES

– Con el descubrimiento y síntesis de los fullerenos se abre un nuevo campo en la química con grandes aplicaciones sobre todo en ciencias de los materiales.

– El uso del Buckminsterfullereno en superconductores, semiconductores y aislantes se encuentra en pleno estudio.

– Es importante resaltar también que el Buckminsterfullereno posee un LUMO de baja energía, por lo que puede actuar como un electrófilo débil y

que el interior de los fullerenos podría ser un lugar propicio para cualquier átomo metálico debido a la abundante densidad electrónica.

– Finalmente, con la confirmación de las estructuras de los fullerenos, se comprobó la existencia de deslocalización electrónica en moléculas no planas, por lo que nuestros conceptos de aromaticidad pronto se verán renovados.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

1. Curl, R., Smalley, R. (1991) *Scientific American*, **256**, 54-63.
2. Rohlfing, E.A., Cox, D. M., Kaldor, A. (1984) *J. Chem. Phys.* **81**, 3322-3330.
3. Welter, W. Jr., Van Zee, R. (1989) *J. Chem. Rev.* **89**, 1713-1747.
4. Van Vechten, J.A., Keszler, D.A. (1987) *Phys. Rev.* **B36**, 4570-4573.
5. Kroto, H. W., Heath, J. R., O'Brien, S. C., Curl, R. F., Smalley, R. E. (1985) *Nature (London)*, **318**, 162-163.
6. Haymet, A. D. J. (1986) *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 319-321.
7. Osawa E. (1971) *Chem. Abstr.*, **74**, 75698v.
8. Kroto, H. W., Allaf, A. W., Balm, S.P. (1991) *Chem. Rev.*, **91**, 1213-1235.