

Gilson H. M. Dias

Instituto de Química - UNICAMP - CP 6154 - 13083-970 -Campinas - SP

Recebido em 28/12/94; aceito em 23/3/95

A review of fullerenes is given, focusing exohedral modifications of fullerene-60 by metal addition reactions and the developments of its preparative and purification chemistry.

Keywords: fullerenes; fullerene-60; platinum.

INTRODUÇÃO

A mais nova e a terceira forma alotrópica do carbono é a família de gaiolas carbônicas com uma cavidade central que foi denominada de fulereno¹, em homenagem ao arquiteto Richard Buckminster Fuller, famoso por seus projetos com os domos de geodésias². A descoberta em 1985 do buckminsterfulereno C₆₀, - o primeiro e o mais importante fulereno - foi acidental, e fruto de experimentos associados a processos envolvendo carbono nas estrelas e no espaço^{3,4}. Ao contrário do grafite e do diamante - as outras duas formas alotrópicas do carbono-, os dois fulerenos mais representativos, C₆₀ e C₇₀, destacam-se também pelas suas propriedades, em particular pelas eletrônicas e reacionais.

O C₆₀ tem uma estrutura de um icosaedro truncado de 32 faces (20 hexágonos e 12 pentágonos) com uma cavidade esférica vazia perfeita de 7 Å de diâmetro⁵. Aliás, coincidentemente, C₆₀ tem a mesma geometria da bola de futebol.

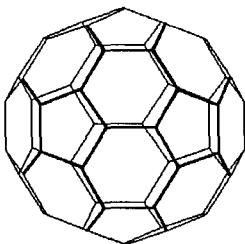


Figura 1. Estrutura localizada do fulereno-C₆₀.

SÍNTESE, PURIFICAÇÃO, E PROPRIEDADES DO FULERENO-60

A preparação de fulerenos em escala sintética realiza-se em um reator autoclave resfriado externamente à água, esquematizado por um exemplar de aço inoxidável na figura 2. O procedimento de síntese é simples: o reator é inicialmente evacuado com uma bomba de alto vácuo, e o hélio admitido até a pressão de 100 Torr. Depois de repetida várias vezes a operação anterior, sucessivas descargas elétricas de uma corrente contínua (150-200A, e 25-35V) são aplicadas para induzir a formação de radicais de carbono pela vaporização lenta da superfície dos eletrodos de grafite⁶ e para manter um grau alto de ionização do vapor de carbono entre os eletrodos^{7,8}. Antes da abertura do reator, ele é resfriado a temperatura ambiente, e a pressão interna de hélio equalizada à atmosférica. Da fuligem resultante da condensação do vapor de carbono que foi escovada das paredes internas do reator e da superfície dos eletrodos,

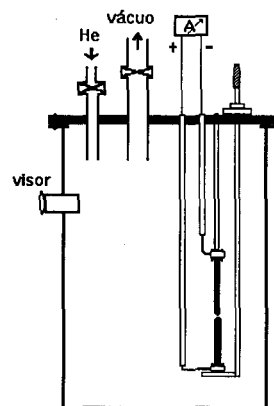


Figura 2. Reator para a síntese de fulerenos.

extrai-se em tolueno, usando uma peça de vidro do tipo Soxhlet, uma mistura de fulerenos solúveis, constituída principalmente de C₆₀ e C₇₀ (≈4:1). Fulerenos maiores na faixa de C₇₆ a C₉₄, podem também ser isolados em quantidades residuais^{2,7c,9}.

A cromatografia é o método mais efetivo de separação do C₆₀. Com a cromatografia pressurizada usa-se uma fase estacionária de sílica gel/Norit-A¹⁰ e o tolueno sob uma pressão de 7,5psi de N₂ para eluir a mistura C₆₀/C₇₀¹¹. Através da cromatografia normal, elui-se com tolueno sobre Elorit puro¹² ou sobre uma mistura sílica gel/Elorit (2:1)¹³. A separação ocorre em virtude da forte adsorção do C₇₀ no carvão ativo. Quando há interesse na obtenção do C₇₀ utiliza-se a cromatografia pressurizada sobre a fase estacionária de sílica gel/Norit-A e 1,2-diclorobenzeno como eluente^{11b}, ou recristalizações sucessivas de soluções saturadas em benzeno¹². Diga-se de passagem que C₆₀ e C₇₀ são produtos comerciais caros, portanto eles são utilizados somente numa escala pequena^{14,15}.

A cor das soluções pode servir para a rápida identificação qualitativa dos dois principais fulerenos. Soluções diluídas da mistura C₆₀/C₇₀ são marrons-avermelhada, enquanto que as soluções do C₇₀ puro são vermelhas-alaranjada, e do C₆₀ magentas (resultado visual de uma combinação de bandas nas regiões azul e vermelha, <635nm)^{7b}. Todavia, uma solução de C₆₀ que contém perto de 30% de C₇₀ não se distingue visualmente de uma solução de C₇₀ puro, em consequência do maior coeficiente de extinção do C₇₀ para a banda larga centrada em torno de 468nm¹⁶.

A determinação da pureza do C₆₀ procede-se através do espectro eletrônico [213, 257, 329 (ε_{max} = 135000, 175000, 51000) 404 (fraca) 440-670 (largas) (max. 500, 540, 570, 600, 625) nm], das 4 absorções fracas no espectro infravermelho

(527,1; 570,3; 1169,1; e 1406,9 cm^{-1}), do sinal do espectro de RMN de ^{13}C em benzeno (δ 142,68) e do pico no espectro de massa (íon molecular $\text{C}_{60}^+ = 720$)^{5,17}.

O empecilho para um trabalho de rotina com fulerenos, principalmente quando se pretende usar uma grande quantidade de reagentes, está na sua solubilidade restrita em solventes orgânicos usuais. Acredita-se que os empacotamentos cerrados e simetrias altas do C_{60} e de alguns de seus derivados metálicos sejam responsáveis por esta baixa solubilidade. As solubilidades (mg/ml) do C_{60} são: *n*-hexano = 0,043; diclorometano = 0,26; benzeno = 1,7; tolueno = 2,8; CS_2 = 7,9; 1,2-diclorobenzeno = 27¹⁸. O solvente mais utilizado nos primeiros experimentos foi o dissulfeto de carbono, em que o C_{60} é razoavelmente solúvel. Atualmente, no entanto, evita-se o uso deste solvente, por causa de seu cheiro incômodo e da sua tendência para se coordenar com centros metálicos. O melhor solvente seria o viscoso diclorobenzeno, mas como ele tem um ponto de ebulição alto (170 °C), a sua eliminação posterior, a vácuo, do meio reacional ocorre lentamente. Um bom solvente alternativo é o tolueno, mesmo sendo o C_{60} neste caso menos solúvel do que no diclorobenzeno.

CARACTERÍSTICAS ELETRÔNICAS DO FULERENO-60

Todos os fulerenos têm um número fixo de 12 pentágonos, enquanto o número de hexágonos, *m*, varia pela equação do teorema de Euler: $m = (\text{C}_n - 20)/2$. A curvatura e as propriedades especiais do C_{60} devem-se muito à presença dos pentágonos. O C_{60} tem 30 ligações carbono-carbono (6-6) situadas nos vértices das fusões entre os anéis de 6 membros, mais curtas do que as ligações (5-6) entre os anéis de 5 e 6 membros (1,388Å e 1,432Å, respectivamente)¹⁹. Portanto, as ligações (6-6), situadas entre os pares de carbonos que unem dois diferentes pentágonos, têm características de ligações $\pi(\text{C}-\text{C})$, em contraste com as outras (5-6) mais longas localizadas na junção dos anéis com cinco e seis membros, melhores descritas como ligações simples²⁰.

Há dois tipos de ligações C-C no fulereno-60 e uma única espécie de átomo de carbono quimicamente equivalente presente no seu extremo grupo pontual I_h . Por conseguinte, o espectro de ressonância magnética nuclear de ^{13}C do C_{60} mostra uma única ressonância fina em campo baixo (δ 142,68 em benzeno), sendo que os acoplamentos correspondentes não se revelam discerníveis nos dois tipos de ligações²¹. A posição da ressonância está em excelente concordância com os sinais para carbonos quaternários e tensos, por exemplo, azuleno (140,2 ppm), fluoreno (141,6 e 143,2 ppm) e indano (143,9 ppm)^{21a,22}.

Entre os vários modelos de poliolefinas cíclicas com orbitais π em carbonos parcialmente não-localizados sugeridos para o C_{60} , destaca-se o sistema $4n\pi$ construído de seis fragmentos piraciclenos, octaedricamente organizados. Cada unidade pode capturar até dois elétrons, ou pela transferência direta com a formação de um diânion ($4n\pi + 2\pi$) elétrons, ou por um par de elétrons livres resultando num aduto "ciclopentadieneto"²³.

Através de cálculos teóricos, estabeleceu-se um caráter eletrônico nitidamente deficitário no C_{60} , atribuído aos orbitais moleculares LUMO não-ligantes que estão num patamar de energia bastante baixo^{5,24}. Esta conclusão tem sido experimentalmente

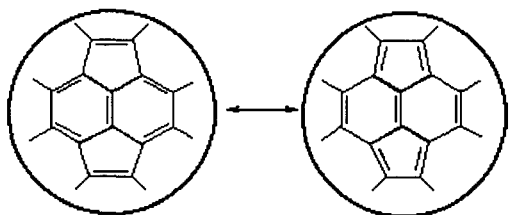


Figura 3. "Piracicleno- C_{60} ".

confirmada. Pelas medidas de voltametria cíclica, o C_{60} é reduzido, reversivelmente, por até seis elétrons em solução, gerando a espécie diamagnética C_{60}^{6-25} . Em situações onde o metal encontra-se coordenado, o processo redox está mais localizado no C_{60} . As adições de ligantes metálicos ao C_{60} produzem um decréscimo no número de ondas reversíveis na redução e o potencial da primeira etapa de redução relaciona-se com o caráter eletrônico doador desses ligantes²⁶. No estado sólido, a exploração das propriedades eletrônicas do C_{60} , como material supercondutor, tem também merecida especial atenção. Por técnicas de sublimação obtém-se sais de metais alcalinos A_xC_{60} dopando filmes de C_{60} . A condutividade é máxima quando os orbitais triplamente degenerados t_{1u} do LUMO estão semi-ocupados (C_{60}^{3-}), e as espécies resultantes A_3C_{60} ($\text{A} = \text{K}$, e Rb) agem como supercondutores. Porém, o preenchimento total destes orbitais com a formação do ânion C_{60}^{6-} , resulta no retorno à condição de isolante do $\text{C}_{60}^{24,27}$.

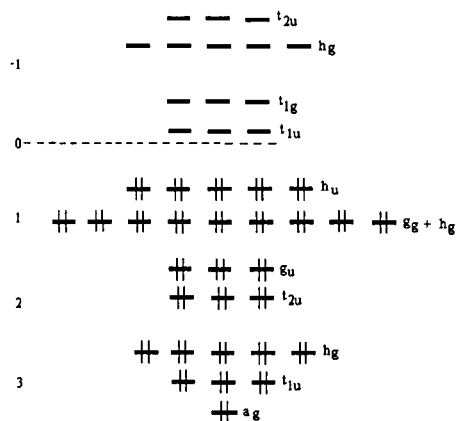


Figura 4. Diagrama parcial dos níveis de energia dos orbitais do C_{60} (grupo de ponto I_h e em unidades de β)⁵.

ESTUDOS REACIONAIS DO FULERENO-60 COM COMPOSTOS DE PLATINA(0)

Modificações exoédricas do C_{60} por metais, através de ligações covalentes do tipo η^2 , são facilmente conduzidas, uma vez que o C_{60} pode aceitar densidade eletrônica de metais de transição ricos em elétrons em seus orbitais carbono-carbono π^* antiligantes. A adição de fragmentos metálicos ao esqueleto do fulereno-60 é seletivamente localizada e não depende do fragmento ou nucleófilo usado, em virtude de uma deslocalização eletrônica pobre. Ocorre sempre sobre o par de átomos de carbonos presente nos vértices da fusão dos anéis de seis membros (ligação dupla 6-6), que é o mais energeticamente susceptível a uma interação forte²⁸. Portanto, o caráter olefínico do fulereno C_{60} , em vez de um caráter aromático que requereria uma coordenação η^6 , é ainda mais reforçado pela ligação metálica. Em termos comparativos, levando-se em conta a sua natureza receptiva eletrônica, a melhor descrição para o C_{60} seria a de uma olefina pobre em elétrons, mas com uma afinidade eletrônica alta. Esta habilidade do C_{60} é superior à do etileno e está mais próxima do O_2 do que de alquenos deficientes em elétrons como C_2F_4 e TCNE. Entre os centros metálicos ricos em elétrons que formam ligações fortes com o C_{60} , atenção especial tem sido dada à platina com valência zero.

Compostos metálicos com ligantes fracamente coordenados - habituais precursores de 'metais pelados' no meio reacional - e metais sob a forma de vapor podem ligar-se a várias moléculas de C_{60} , sob condições experimentais apropriadas, para constituir polímeros $[\text{M}_m(\text{C}_{60})]_n$. O primeiro passo nesta direção foi dado pela reação do complexo $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3].\text{CHCl}_3$ (dba = dibenzilidenoacetona) com C_{60} ,

obtendo-se uma série de compostos poliméricos $[Pd_m(C_{60})]_n$, em que a magnitude dos valores de (m) depende da razão Pd:C₆₀ usada²⁹. Outro exemplo desta classe de compostos é o $[PtC_{60}]_n$ obtido pela reação do composto $[Pt(\eta^4\text{-cod})_2]$ (cod = 1,5-ciclooctadieno) com C₆₀. Esses polímeros são materiais pretos ou marrons-escuro insolúveis e estudos complementares mostraram que (m) pode ser também alterado pelo desproporcionamento térmico. Um importante aspecto reacional do $[PtC_{60}]_n$ é a sua fragmentação por difosfinas L-L, em condições amenas, que produz espécies solúveis, verdes-oliva e monoméricas $[(L-L)Pt(\eta^2\text{-C}_{60})]$ $[L-L = PPh_2(CH_2)_n PPh_2]$ ³⁰.

Reações de compostos da platina com fulereno-60, que resultam na formação de monoplatafulerenos verdes-oliva, são:

- 1- a substituição do etileno em complexos $[Pt(PR_3)_2(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]^{31}$; $[Pt(PR_3)_2(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)] + C_{60} \rightarrow [Pt(PR_3)_2(\eta^2\text{-C}_{60})] + C_2H_4$
- 2- a retroinserção promovida por C₆₀, com a quebra das duas ligações σ de compostos heterometálicos binucleados (Pt-Hg)³², $[R^1Hg-Pt(PPh_3)_2R^2] + C_{60} \rightarrow [Pt(PPh_3)_2(\eta^2\text{-C}_{60})] + R^1HgR^2$
- 3- a fragmentação do composto polimérico $[PtC_{60}]_n$ por difosfinas quelantes³⁰; $[PtC_{60}]_n + L-L \rightarrow [Pt(L-L)(\eta^2\text{-C}_{60})]$ $[L-L = PPh_2(CH_2)_n PPh_2]$

Adições múltiplas de metais sobre o fulereno são também susceptíveis, sendo o número de unidades metálicas na maioria da vezes estabelecido pela estequiometria dos reagentes. No entanto, a polifuncionalidade do C₆₀ pode ser problemática, porque leva a vários produtos difíceis de serem separados³³. Experimentos têm selecionado $[Pt(PR_3)_2(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ e os compostos de Vaska $[Ir(CO)Cl(PR_3)_2]$ como os melhores precursores para essas reações^{31,34}. A adição dupla de centros metálicos, com a formação de composto do tipo $[M_2(C_{60})]$, é preferencialmente transequatorial, ou seja, no hemisfério oposto ao da primeira. Embora oito isômeros regionais sejam passíveis de se formarem, a baixa solubilidade e o processo de crescimento do cristal influem determinadamente para a sobrevida da forma isomérica 'para' de polaridade menor^{34b}.

O número máximo de fragmentos ML_2 que podem ligar-se aos segmentos da fusão 6-6 (ligações C-C assinaladas por a na figura 5) é seis, obtido para a série de compostos $[(M(PR_3)_2)_6(C_{60})]$ (M = Ni, Pd, e Pt)³¹, dentre os quais o composto alaranjado $[(Pt(PEt_3)_2)_6(C_{60})]$ mostrou-se o mais resistente à decomposição pelo ar, o que possibilitou a sua caracterização completa. Para cada ligação M-C₆₀ constituída, o fragmento metálico bloqueia as outras ligações vizinhas (6-6), que pertencem aos 8 átomos de carbono dos dois pentágonos envolvidos. Além do fator estérico, a outra explicação para um total de 24 ligações inacessíveis à complexação no C₆₀ (marcadas por c) é que o aumento de unidades ML_2 coordenadas leva à diminuição da afinidade eletrônica e ao aumento da labilidade do C₆₀. Portanto, o processo de coordenação interrompe quando se equilibram a entrada e a saída dos fragmentos. Esta dissociação reversível de fragmentos ML_2 , que se observa

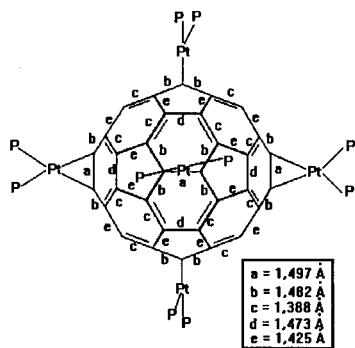


Figura 5. Comprimentos das ligações e a estrutura de ressonância eletrônica favorita para o composto $[(Pt(PEt_3)_2)_6(C_{60})]$.³¹

nos complexos $[(Pt(PEt_3)_2)_n(C_{60})]$, provavelmente favorece a cristalização da forma altamente simétrica do $[(Pt(PEt_3)_2)_6(C_{60})]$. O complexo 'octaédrico' $[(Pt(PEt_3)_2)_6(C_{60})]$, com a exclusão dos grupos etilas, tem a incomum simetria do grupo pontual T_h . Há uma inversão do papel visual estabelecido para o metal e os ligantes na química de coordenação: fragmentos PtL_2 assumem o papel dos 'ligantes', enquanto o C₆₀ funciona como centro 'metálico'.

Distorções geométricas no C₆₀, resultando em piramidalizações estruturais localizadas, refletem o estabelecimento de ligações M-C no vértice da fusão 6-6. Os carbonos ligados aos metais emergem da esfera do C₆₀, alterando o ângulo do plano formado pelos átomos de carbono coordenados e os átomos de carbono vizinhos de 31° para uma média de 41°^{28,31}. Alterações análogas observam-se também em sistemas mais simples, quando o etileno coordenado nos complexos $[Pt(PR_3)_2(C_2H_4)]$ está submetido a uma retrodoação pronunciada de densidade eletrônica dos orbitais $d\pi$ da platina para seus orbitais π^* . As ligações C-C na figura 5 (marcadas por a) envolvidas com as unidades metálicas $Pt(PEt_3)_2$ aumentam cerca de 0,15 Å, aproximando-se do valor de 1,50 Å³¹. Para o produto de adição dupla $[(Ir(CO)Cl(PR_3)_2)_2(C_{60})]$ a magnitude do alongamento no eixo Ir...Ir é de 0,4 Å^{34b}.

CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

A descoberta dos fulerenos estabeleceu um novo marco para a química com a introdução de um sistema π de topologia esférica, proporcionando um salto na arquitetura das moléculas: das aromáticas policíclicas planas (2D) às tridimensionais (3D) dos fulerenos.

Uma das mais importantes propriedades do fulereno-60 está na sua grande habilidade em aceitar elétrons, comportando-se como um alqueno eletronicamente deficiente no meio reacional. Portanto, os fulerenos são um campo de estudo vibrante e promissor, com ampla aplicação em muitos ramos da ciência.

Neste artigo foram abordados as principais propriedades e os avanços recentes da química dos fulerenos, em particular a do fulereno-60 e de seus derivados metalofulerenos exoédricos. Entretanto, a química dos fulerenos é bastante rica e outros temas importantes merecem registros:

- As investigações da reatividade do fulereno-60 com reagentes orgânicos mostraram que este composto é distintamente eletrófilo e dieno/dipolarófilo³⁵ e pode ser usado como esponjas de radicais livres, por exemplo, em adições múltiplas de radicais alquila³⁶. Recentemente, muitas pesquisas foram direcionadas para a funcionalização do C₆₀, objetivando a preparação de polímeros-fulerenos. Excelentes precursores para as reações de funcionalização são os adutos do fulereno-60 com derivados do ácido malônico e os poli-hidroxiolatos $C_{60}(OH)_x$, solúveis em água^{37,38}. Reações do C₆₀ com polímeros contendo grupos amino³⁹, diazo⁴⁰, ou azido⁴¹ na cadeia são também uma boa alternativa na síntese de polímeros-fulerenos. Polímeros [60]fulerenos modificados, com possíveis potenciais terapêuticos, exibem atividades biológicas em células vivas, enzimas, víruses, e DNA⁴². Duas propriedades do C₆₀, quando combinadas com as propriedades das biomoléculas, são de especial significância para a sua atividade biológica^{37,40}. A primeira é a sua estrutura esférica, que pode ser usada para a reconhecimento molecular na inibição de enzimas. A segunda é a sua fotossensibilidade para a conversão do tripleto do oxigênio para o singleto, que pode ser usufruída para a ruptura do DNA.
- A química molecular e do estado sólido do C₆₀ continua avançando na produção de uma nova classe de derivados moleculares condutores, supercondutores, e ferromagnéticos^{24,43}. São precursores nesse campo de pesquisa os compostos de intercalação de metais alcalinos M_xC_{60} , que podem alojar-se na rede sem o rompimento do contato entre

as moléculas esféricas do C₆₀, condição necessária para a interpenetração e o transporte eletrônico⁴⁴. Sais M₃C₆₀ exibem também interessantes propriedades ópticas não-lineares⁴⁵. Outro enfoque relevante é o uso do C₆₀ como material de partida na obtenção de diamante na temperatura ambiente⁴⁶.

- c) Sínteses do C₆₀, realizadas na presença de metais em aparelhos do tipo forno-laser, resultam em espécies metálicas engaioladas M@C₆₀ (M = La, Y; e o símbolo @ é usado para designar a localização do átomo M dentro da gaiola do C₆₀)⁴⁷. Uma meta a ser alcançada ainda nesta área é o desenvolvimento de métodos para a obtenção de espécies genéricas M_x@C_n, talvez pela abertura do fulereno e o seu fechamento após a inserção do metal no interior da gaiola. Provavelmente, esta meta englobe também a síntese de endo- e exoédricos fulerenos mistos, contendo diferentes átomos metálicos.
- d) Foi necessário uma década, após as descobertas dos C₆₀ e C₇₀, para que a árdua etapa de preparação e purificação destes fulerenos numa boa escala fosse finalmente otimizada. Atualmente, a técnica cromatográfica^{11-13,48} e a química hospedeiro-hóspede⁴⁹ oferecem métodos baratos e convenientes para o rápido isolamento de fulerenos altamente puros. Há previsões otimistas quanto ao surgimento de técnicas novas e eficientes equivalentes para os pós-buckminsterfulerenos gigantes⁵⁰.

AGRADECIMENTOS

O autor agradece à FAPESP pela bolsa de estudo no exterior (processo 94/0851-8) e ao PADCT/CNPq pelo auxílio financeiro (processo 62.0023/91).

REFERÊNCIAS E NOTAS

1. O vocábulo inglês "fullerene", que se originou de uma homenagem ao Fuller, foi aportuguesado para fulereno em vez de fullereno, de acordo com a grafia já estabelecida no artigo: Regueiro, M. N.; *Ciência Hoje*, (1993), **15**, 15.
2. Diederich, F.; e Whetten, R. L.; *Acc. Chem. Res.*, (1992), **25**, 119.
3. Kroto, H. W.; Health, J. R.; O'Brien, S. C.; Curl R. F.; e Smalley R. E.; *Nature*, (1985), **318**, 162. Veja também a descrição cronológica da descoberta do C₆₀: Baggott, J.; *New Scientist*, (1991) **131**, 34.
4. Hare, J. P.; e Kroto, H. W.; *Acc. Chem. Res.*; (1992), **25**, 106.
5. Kroto, H. W.; Allaf, A. W.; e Balm S. P.; *Chem. Rev.*, (1991), **19**, 1213.
6. Os grafites comumente usados são dos tipos DFP-2 da Poco Graphite, Inc., e E430 da Agar Aids Ltd.
7. a) Krätschmer, W.; Lamb, L. D.; Fostiropoulos, K.; e Huffman, D. R.; *Nature*, (1990), **347**, 354; b) Ajie, H.; Alvarez, M. M.; Anz, S. J.; Beck, R. D.; Diederich, F.; Fostiropoulos, K.; Huffman, D. R.; Krätschmer, W.; Rubin, Y.; Schriver, K. E.; Sensharma, D.; e Whetten, R. L.; *J. Phys. Chem.*, (1990), **94**, 8630. c) Bunshah, R. F.; Jou, S.; Doerr, H. J.; Isaacs, L.; Wehrsigs, A.; Cynn, C. Y.; e Diederich, F.; *J. Phys. Chem.*, (1992), **96**, 6866. d) Cai, F-X.; *Fullerene Sci. and Tech.*, (1994), **2**, 223. e) Ando, Y.; *Fullerene Sci. and Tech.*, (1994), **2**, 173. f) Yu, T.; Li, J-C.; Fan, X-J.; Chen, M-S. Y. R.; Xiao, N.; Tian, D-C.; Zao, W-K.; Fang, Y-L.; e Kuang, A-Y.; *Fullerene Sci. and Tech.*, (1994), **2**, 223.
8. Um kit completo (reator + colunas) é vendido pela bagatela de 20 mil dólares pela firma Bucky USA, P.O. Box 2441, Bellaire TX.
9. Gillan, E. G.; Yerezian, C.; Min, K. S.; Alvarez, M. M.; Whetten, R. L.; e Kaner, R. B.; *J. Phys. Chem.*, (1992), **96**, 6866.

10. Norit-A e a sua forma granulada Elorit são carvão-ativos produzidos pela American Norit Company INC, USA.
11. a) Scrivens, W. A.; Bedworth, P. V.; e Tour, J. M.; *J. Am. Chem. Soc.*, (1992), **114**, 7917. b) Scrivens, W. A.; Cassell, A. M.; North, J. M.; e Tour, J. M.; *J. Am. Chem. Soc.*, (1994), **116**, 6939.
12. Darwish, A. D.; Kroto, H. W.; Taylor, R. T.; e Walton, D. R. M.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1994), 15.
13. Dias, G. H. M.; e West, R., trabalho não publicado. Esse procedimento é muito útil para uma escala de 100 mg da mistura C₆₀/C₇₀ extraída da fuligem, quando são obtidos 40 mg de C₆₀ puro em apenas 20 minutos.
14. Aldrich (USA), 25 mg = 50.-U\$; Mer Corporation (USA), 500 mg = 165.-U\$; Hoechst (Alemanha), 550.-U\$/g (99.9%) e 110.-U\$/g (>96%).
15. Hoechst, 950.-U\$/g
16. Hare, J. P.; Kroto, H. W.; e Taylor, R.; *Chem. Phys. Lett.*, (1991), **177**, 394.
17. Frum, C. I.; Engleman, R.; Hedderich, H. G.; Bernath, P. F.; Lamb, L. D.; e Huffman, D. R.; *Chem. Phys. Lett.*, (1991), **176**, 504.
18. a) Sivaraman, N.; Dhamodaram, R.; Kaliappan, I.; Srinivasan, T. G.; Vasudeva Rao, P. R.; e Mathews, C. K.; *J. Org. Chem.*, (1992), **57**, 6077. b) Sivaraman, N.; Dhamodaram, R.; Kaliappan, I.; Srinivasan, T. G.; Vasudeva Rao, P. R.; e Mathews, C. K.; *Fullerene Sci. and Tech.*, (1994), **2**, 233.
19. Hawkins, J. M.; Meyer, A.; Lewis, T. A.; Loren, S. D.; e Holander, F.; *Science*, (1991), **252**, 312.
20. Liu, J.; Li, C-W.; e Lu J-X.; *Fullerene Sci. and Tech.*, (1994), **2**, 35.
21. a) Taylor, R.; Hare, J. P.; Abdul-Sada, K. A.; e Kroto, H. W.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1990), 1423. b) Johnson, R. D.; Meijer, G.; e Bethune, D. S.; *J. Am. Chem. Soc.*, (1990), **112**, 8983.
22. Johnson, R. D.; Bethune, D. S.; e Yannoni, C. S.; *Acc. Chem. Res.*, (1992), **25**, 169.
23. a) Wudl, F.; *Acc. Chem. Res.*, (1992), **25**, 157. b) Taylor, R.; *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, (1992), **2**, 1667.
24. a) Haddon, R. C.; *Acc. Chem. Res.*, (1992), **25**, 127. b) Berberan-Santos, M. N.; *Quím. Nova*, (1994), **17**, 293.
25. a) Ohsawa, Y.; e Saji, T.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1992), 781. b) Xie, Q.; Pérez-Cordeiro, E.; e Echegoyen, L.; *J. Am. Chem. Soc.*, (1992), **114**, 7978.
26. a) Lerke, S. A.; Parkinson, B. A.; Evans, D. H.; e Fagan, P. J.; *J. Am. Chem. Soc.*, (1992), **114**, 7807. b) Koefod, R. S.; Xu, C.; Lu, W.; Shapley, J. R.; Hill, M. G.; e Mann, K. R.; *J. Phys. Chem.*, (1992), **96**, 2928.
27. Rosseinsky, M. J.; e Murphy, D. W.; *Chem. Brit.*, (1994), **9**, 146.
28. Lichtenberger, D. L.; Wright, L. L.; Gruhn, N. E.; e Rempe, M. E.; *J. Organomet. Chem.*, (1994), **478**, 213.
29. Nagashima, H.; Nakaoka, A.; Saito, Y.; Kato, M.; Kawanishi, T.; e Itoh, K.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1992) 377.
30. Dias, G. H. M.; e West, R.; trabalho não publicado
31. Fagan, P. J.; Calabrese, J. C.; e Malone, B.; *Acc. Chem. Res.*, (1992), **25**, 134.
32. Bashilov, V.V.; Tumanskii, B. L.; e Sokolov, V. I.; *XVIIth International Conference Organometallic Chemistry*, Sussex, Inglaterra, (1994), p.16.
33. a) Schwarz H.; *Ang. Chem. Int. Ed. Engl.*, (1992), **31**, 293. b) Hirsch H.; *Ang. Chem. Int. Ed. Engl.*, (1993), **32**, 1138. c) Hawkins, J. M.; Loren, S.; Meyer, A.; e Nunlist, R.; *J. Am. Chem. Soc.*, (1991), **113**, 7770.
34. a) Balch, A. L.; Lee, J. W.; Noll, B. C.; e Olmstead, M. M.; *J. Am. Chem. Soc.*, (1992), **114**, 10985. b) Balch, A. L.; Lee, J. W.; Noll, B. C.; e Olmstead, M. M.; *Inorg. Chem.*, (1994), **33**, 5238.

35. a) Wudl, F.; "Fullerenes: Synthesis, Properties, and Chemistry of Large Clusters", *ACS Symp. Ser.*, (1992) **481**, 161. b) Taylor, R.; e Walton, D. R. M.; *Nature*, (1993), **363**, 685.
36. a) Morton, J. R.; Preston, K. F.; Krusic, P. J.; Hill, S. A.; e Wasserman, E.; *J. Am. Chem. Soc.*, (1992), **114**, 5454. b) Krusic, P. J.; Roe, D. C.; Johnston, E.; Morton, J. R.; e Preston, K. F.; *J. Phys. Chem.*, (1993), **97**, 1736.
37. Lamparth, I.; e Hirsch, A.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1994) 1727.
38. a) Chiang, L. Y.; Upasani, R. B.; Swirczewski, J. W.; e Soled, S.; E.; *J. Am. Chem. Soc.*, (1993), **115**, 5453. b) Chiang, L. Y.; Wang, L. J.; Tseng, S-M.; Wu, J-S.; e Hsieh, K-H.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1994) 2675.
39. a) Geckeler, K. E.; e Hirsch, A.; *J. Am. Chem. Soc.*, (1993), **115**, 3850. b) Patil, A. O.; Schriver, G. W.; Carstensen, B.; e Lundberg, R. D.; *Polym. Bull.*, (1993), **30**, 187.
40. Diederich, F.; Isaacs, L.; e Philp, D.; *Chem. Soc.Revs.*, (1994), 243.
41. Hawker, C. J.; Wooley, K. L.; e Fréchet, J. M.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1994) 925.
42. a) Tokuyama, H.; Yamago, S.; Nakamura, E.; e Shiraki, T.; *J. Am. Chem. Soc.*, (1993), **115**, 7918. b) Friedman, S. M.; DeCamp, D.L.; Sijbesma, R. P.; Sranov, G.; Wudl, F.; e Kenyon, G. L.; *J. Am. Chem. Soc.*, (1993), **115**, 6506. c) Sijbesma, R. P.; Sranov, G.; Wudl, F.; Castoro, J. A.; Wilkins, C.; Friedman, S. M.; DeCamp, D.L.; e Kenyon, G. L.; *J. Am. Chem. Soc.*, (1993), **115**, 6510.
43. Fisher, J. E.; Heiney, P. A.; e Smith III, A. B.; *Acc. Chem. Res.*, (1992), **25**, 112.
44. Hebard, A. F.; Rosseinsky, M. J.; Haddon, R. C.; Murphy, D. W.; Glarum, S. H.; Palstra, T. T. M.; Ramirez, A. P.; e Kortan, A. R.; *Nature*, (1991), **350**, 660.
45. Nalwa, H. S.; *Adv. Mater.*, (1993) 341.
46. Regueiro, M. N.; *Ciência Hoje*, (1993), **15**, 15.
47. Chai, Y.; Guo, T.; Jin, C.; Haufler, R. E.; Chibante, L. P. F.; Fure, J.; Alford, M. J.; e Smalley, R. E.; *J. Phys. Chem.*, (1991), **95**, 7564.
48. Isaacs, L.; Welrsig, A.; e Diederich, F.; *Helv. Chim. Acta*, (1993), **76**, 1231.
49. Constable, E. C.; *Ang. Chem. Int. Ed. Engl.*, (1994), **33**, 2269.
50. Smalley, R. E.; *Acc. Chem. Res.*, (1992), **25**, 98.

Publicação financiada pela FAPESP.