C₆₀ E A SUA QUÍMICA: UM EXEMPLO TRANSVERSAL AOS VÁRIOS TÓPICOS DA LIGAÇÃO QUÍMICA**

ALBERTO ROMÃO DIAS*

O estudo dos princípios básicos da Ligação Química é fundamental para a compreensão moderna da Química nas suas múltiplas vertentes. Fazer uma viagem pedagógica através das várias facetas da ligação química com base na química de uma única molécula, neste caso o fullereno, C₆₀, é o exercício a que nos propusemos na escrita deste artigo.

INTRODUÇÃO

Existem muito poucos livros dedicados exclusivamente à temática da ligação química e, de um modo geral, privilegiam um determinado aspecto, frequentemente a ligação química em moléculas através da Teoria das Orbitais Moleculares. Um estudo introdutório à ligação química aparece, com níveis e ênfases diferentes, na maioria dos livros de Química Geral e de Química Inorgânica.

Um texto que pretenda apresentar, a nível introdutório, os vários aspectos da ligação química deve, necessariamente, abordar os seguintes tópicos:

- Estrutura electrónica dos átomos e modelos atómicos com referência às experiências e hipóteses que levaram à formulação do modelo quântico de Schrödinger (por exemplo, o problema da dualidade onda-partícula).
- Propriedades periódicas.
- Ligação química em moléculas, descrição através da Teoria do Enlace de Valência (TEV) e da Teoria das Orbitais Moleculares (TOM).
- Forças intermoleculares.
- Ligação química no estado sólido, versando os seguintes aspectos: cristais covalentes, estruturas compactas, cristais moleculares, cristais iónicos, cristais metálicos, propriedades eléctricas (isolantes, condutores, semicondutores, supercondutores).
- Ligação química em compostos de coordenação.

Pareceu-nos interessante fazer um percurso transversal ao longo de todos os tópicos referidos, através da química de uma dada substância e para isso escolhemos o fullereno C₆₀ pela originalidade, beleza e modernidade desta molécula.

De facto, a descoberta, por serendipidade, em 1985 do C₆₀ e a de outros fullerenos, veio revolucionar a nossa compreensão da química do carbono e não só, e veio “colocar o nano na nanoquímica”, para usar o título de um artigo recente, comemorativo da descoberta do fullereno [1]. A atribuição do título de “molécula do ano” em 1991 ao C₆₀ pela prestigiada revista *Science* e a atribuição do Prémio Nobel da Química, em 1996, aos três investigadores seniores que descobriram a molécula C₆₀ e para ela propuseram uma estrutura, exemplificam bem a importância dos fullerenos. O interesse que os fullerenos e seus derivados despertaram não só nos químicos, mas também nos físicos e nos cientistas de materiais, é bem patente no número de livros que sobre eles se escrevem, nas revistas que lhes são inteiramente dedicadas e nos inúmeros artigos publicados nas melhores revistas de várias áreas científicas.

FULERENOS

A DESCOBERTA DO C₆₀ E A SUA CARACTERIZAÇÃO

Até 1985 só eram conhecidas duas formas alotrópicas cristalinas de carbono puro: o diamante e a grafite. Naquele ano foi descoberta outra for-

ma alotrópica, o C₆₀. A história dessa descoberta merece ser contada rapidamente.

Os interesses científicos de Harold Kroto,¹ químico inglês de origem alemã, Professor na Universidade de Sussex, Reino Unido, centravam-se, principalmente, na área da espectroscopia. A partir de meados dos anos setenta envolveu-se num projecto para estudar moléculas constituídas por cadeias longas de átomos de carbono e, também, a hipótese de essas moléculas existirem no meio interestelar, o que veio a ser confirmado por radioastronomia em colaboração com colegas canadianos.

Numa visita aos Estados Unidos em 1984, Kroto encontrou-se com o seu colega Bob Curl da Universidade de Rice, em Houston, com quem discutiu o seu interesse nas moléculas grandes de carbono, o qual lhe sugeriu um contacto com Rick Smalley, também da Universidade de Rice. Smalley tinha desenvolvido um aparelho “fantástico” para vaporizar metais refractários. O método baseava-se em focar um raio laser sobre o metal. Localmente, a superfície do metal pode atingir temperaturas de 5000 a 10000 °C e o metal vaporiza-se naquele ponto. Analisando, por espectrometria de massa, o material que condensa do plasma formado numa atmosfera de hélio, verifica-se que se formam agregados (*clusters*) com um número apreciável de átomos metálicos.

Kroto iniciou então uma colaboração com Smalley para evaporar, não um metal, mas sim uma vara de grafite, para ver se obtinha moléculas lineares de carbono mais compridas. E assim

** Adaptado do Apêndice N do livro *Ligação Química*, A. Romão Dias e colaboradores, ISTPress, 2006.

* Centro de Química Estrutural, Complexo I, Instituto Superior Técnico, Av. Rovisco Pais 1, 1049-001 Lisboa, Portugal; Tel.: +351-218 419 264, Fax: +351-218 464 457.

aconteceu. Mas, para além disso, no espectro de massa aparecia também um pico para a massa ca. 720, que corresponde a uma espécie com 60 átomos de carbono (e aparecia também um pico, mais pequeno, para a massa ca. 840, que corresponde a 70 átomos de carbono, mas ao qual inicialmente não foi dada grande importância). A experiência foi repetida várias vezes e a presença constante, e com intensidade crescente com o aperfeiçoamento das condições experimentais, do pico de C_{60} foi amplamente confirmada.

Surgia agora um desafio apaixonante: qual seria a forma da molécula C_{60} ?

Dada a grande estabilidade desta espécie, estes cientistas foram levados a concluir que devia ter uma forma fechada, altamente simétrica. Todos sabemos que a grafite é constituída por folhas, isto é, monocamadas, de hexágonos de carbono (a estas monocamadas foi dado o nome de *grafeno* [2]) e com a existência de três ligações π em cada hexágono (carbono sp_2), e que essas ligações π estão deslocadas ao longo da folha da grafite (Figura 1).

Figura 1 Estrutura da grafite

Podemos, então, como modelo, pensar numa folha de grafite e dobrá-la de forma a obter uma estrutura fechada e altamente simétrica, e “bela” (a beleza, tal como a simplicidade, têm sido ao longo dos tempos bons princípios orientadores para chegar à “melhor solução” de um problema). O problema é que não se consegue uma estrutura fechada só à base dos hexágonos da grafite. Este era um desafio que se impunha enfrentar. Dado que as quantidades de C_{60} obtidas pelo recurso ao aparelho de Smalley eram insuficientes para qualquer caracterização estrutural, Kroto e os seus dois colaboradores americanos lançaram-

-se nesta tarefa. Fazendo inúmeros modelos em papel e com palitos e, ao mesmo tempo, inspirando-se também nas cúpulas geodésicas do arquitecto americano Buckminster Fuller,² chegaram à conclusão que uma molécula C_{60} fechada tinha de ser constituída por 20 hexágonos e 12 pentágonos (cada pentágono tem arestas comuns com 5 hexágonos e os pentágonos nunca têm arestas comuns).³ A estrutura proposta para o C_{60} está representada na Figura 2. É um icosaedro truncado, grupo de simetria I_h .

Figura 2 Estrutura proposta por Kroto, Curl e Smalley para o C_{60}

Em homenagem ao arquitecto Buckminster Fuller, Kroto propôs para a molécula C_{60} o nome de “Buckminsterfullerene”. A terminação *ene* pretende enfatizar existência de ligações duplas conjugadas, à semelhança do *benzene*. Dado que o nome era muito comprido, na gíria o C_{60} é conhecido por “Buckyball”, dada a sua semelhança com uma bola de futebol. Em português é por vezes usada a expressão “futeboleno”.

Figura 3 Cúpula geodésica de Fuller para a Exposição Mundial de Montreal em 1967

Embora não tendo a certeza de que o modelo proposto era a única solução possível, a sua beleza levou Kroto e associados a publicarem em 1985 um artigo na *Nature* (C_{60} : *Buckminsterfullerene*) [3] em que se propunha que, na vaporização por laser eram arrancadas folhas de grafite com os seus anéis de 6 membros, e que no meio de hélio haveria uma reorganização para formar espécies mais estáveis.

Dada a falta de evidência estrutural que suportasse a estrutura proposta na *Nature*, apareceram na literatura científica vários artigos a criticar e a pôr em dúvida esta proposta.

Um avanço muito significativo para a química dos fulerenos foi dado em 1990 [4] quando os astrofísicos Donald Huffman (Universidade de Arizona, EUA) e Wolfgang Krätschmer, (Universidade de Heidelberg, Alemanha) desenvolveram um método relativamente simples de produzir fulerenos em quantidades apreciáveis: uma descarga eléctrica por arco entre barras de grafite vaporiza-as e da fuligem produzida podem extrair-se os fulerenos. Os fulerenos podem ser dissolvidos num hidrocarboneto ou hidrocarboneto halogenado (para o C_{60} , o melhor solvente é, aliás, o dissulfeto de carbono), separados por cromatografia numa coluna de alumina e, depois, cristalizados. Os cristais obtidos têm, frequentemente, moléculas de solvente de cristalização e, para obter o fullereno puro, recorre-se à sublimação. Com quantidades apreciáveis de C_{60} foi possível começar a estudar a sua estrutura e a sua reactividade química.

A estrutura do C_{60} foi determinada em 1991 por cristalografia de raios X no estado sólido (ver adiante) e por difracção electrónica na fase gasosa. A molécula é formada por anéis de carbono com 5 e 6 membros e a geometria global é icosaédrica na fase gasosa. A proposta apresentada por Kroto e colaboradores estava finalmente confirmada!

A descoberta da molécula C_{60} excitou de tal forma a comunidade científica que a prestigiada revista *Science* a considerou como a molécula do ano em 1991.

Mas o entusiasmo por esta descoberta totalmente inesperada e que viria a abrir novos aspectos da química do carbono e, de certa forma, o início da nanoquímica, extravasou a comunidade científica: muitos jornais e revistas generalistas dedicaram-lhe longos artigos e a sua estrutura foi mesmo capa de revistas. Um episódio picaresco revela bem o grau do entusias-

mo referido: o assunto chegou mesmo à Câmara dos Lordes do Reino Unido. Foi feita uma apresentação por Lorde Reay e houve várias perguntas sobre quais seriam as aplicações deste novo material, as quais, na altura, só podiam ser muito especulativas. Após uma resposta muito curta e seca de Lorde Reay sobre este assunto, Lorde Russell perguntou, sarcasticamente: “Podemos dizer que não faz nada em particular e que o faz muito bem?”, à qual Lorde Reay apenas respondeu: “Pode muito bem ser que seja esse o caso”.

Como reconhecimento do valor da descoberta do buckminsterfulereno foi atribuído o Prémio Nobel da Química em 1996 a Kroto, Curl e Smalley.

É bom referir, nesta fase, que o C_{60} é o membro mais estável de um grupo de moléculas a que se dá o nome colectivo de fulerenos. Já anteriormente tínhamos referido o C_{70} , o segundo membro mais estável deste grupo. Foram também isolados e caracterizados por difracção de raios X ou ^{13}C RMN, as moléculas C_{76} , C_{78} , C_{82} e C_{84} , não estando completamente caracterizadas as espécies C_{72} , C_{74} , C_{80} e C_{90} . De notar que, a partir de C_{60} , o número de átomos de carbono nas moléculas aumenta de 2 ou de um múltiplo inteiro de 2. O número de faces pentagonais mantém-se sempre igual (12) aumentando o número de faces hexagonais: C_{60} (20), C_{70} (25), C_{72} (26), C_{74} (27), C_{76} (28), C_{78} (29), C_{80} (30), C_{82} (31), C_{84} (32), C_{90} (35), com a consequente diminuição de simetria. Por exemplo, a molécula C_{70} assemelha-se, vagamente, a uma bola de *Rugby*.

Pode definir-se [5] uma molécula de fulereno como sendo uma gaiola poliédrica de átomos de carbono na qual todos os vértices têm grau 3, 4 e em que todas as faces são pentágonos ou hexágonos.

A molécula C_{60} é, de facto, espectacular em muitos aspectos. Um, particularmente interessante, é o seguinte: C_{60} está na fronteira entre o mundo clássico e o mundo quântico: por um lado é suficientemente grande para ser vista por espectroscopia electrónica, mas,

em 1999, descobriu-se que o C_{60} possui, também, verdadeiramente, propriedades ondulatórias – ao fazer incidir um feixe de moléculas C_{60} numa rede de difracção, observou-se a formação de imagens de interferência, tal como para a luz ou para os electrões.

Acabámos de descrever a descoberta accidental dos fulerenos em 1985, em experiências realizadas em laboratório. É natural que tenha então surgido a curiosidade em descobrir se os fulerenos existiam também, em alguns minerais e, principalmente, em vestígios de meteoritos onde dada a atmosfera interestelar seria mais provável a sua formação. Vários cientistas dedicaram-se a esta tarefa. Após vários resultados negativos, cientistas americanos, usando várias técnicas analíticas sofisticadas, demonstraram, inequivocamente, a existência de fulerenos numa rocha chamada Shunguite. A Shunguite (o nome deriva da região *Shunga*, no nordeste da Rússia) é uma variedade rara de uma rocha rica em carbono, que se pensa ter sido formada entre 600 e 4000 milhões de anos atrás. Dada a sua cor preta intensa, foi muito utilizada como pigmento por pintores russos.

Mais recentemente, C_{60} e C_{70} foram também encontrados numa amostra de rocha vítrea das montanhas do Colorado, EUA, chamada Fulgurite: este tipo de estrutura rochosa é formada quando os raios eléctricos de uma trovoadas atingem o solo. Como é que estes fulerenos se formam na Natureza, continua a ser um mistério. Nas palavras de um dos cientistas envolvidos, “este tipo de descoberta levanta mais perguntas do que dá respostas”.

LIGAÇÃO QUÍMICA NA MOLÉCULA C_{60}

a) Descrição pela TEV

Tal como na grafite, cada um dos 60 átomos de carbono na molécula C_{60} terá uma hibridação sp_2 , em que cada uma destas três orbitais assegurará a formação do esqueleto σ , sobrando em cada uma delas uma orbital p que será usada na formação das ligações π .

Para contabilizar o número de liga-

ções simples C–C e o número de ligações duplas C=C que existem numa molécula de C_{60} , consideremos o arranjo mais intuitivo que é aquele em que cada hexágono tem a estrutura electrónica de uma forma de Kekulé do benzeno, isto é, com três ligações duplas e três ligações simples, alternadas. Desta forma garantimos que cada átomo de carbono estabelece quatro ligações com os seus vizinhos. Se olharmos para uma porção planificada da molécula C_{60} (Figura 4), é fácil constatar que todas as ligações simples são estabelecidas entre dois átomos do mesmo pentágono; como existem 12 pentágonos no C_{60} isto dá $12 \times 5 = 60$ ligações simples. As ligações duplas ficam confinadas às três arestas que cada hexágono partilha com os seus três hexágonos vizinhos. Como cada uma das ligações duplas é partilhada por dois hexágonos, o resultado é, em média, 1,5 ligações duplas por hexágono (donde $20 \times 1,5 = 30$ ligações duplas). Resumindo, podemos dizer que na molécula de C_{60} há 60 ligações simples e 30 ligações duplas.

Figura 4 Porção planificada da molécula C_{60} com indicação das ligações simples e das ligações duplas

Referimos, anteriormente, que Harold Kroto decidiu pôr a terminação eno no nome do C_{60} , Buckminsterfulereno, por analogia com *benzeno* (C_6H_6), dada a existência de ligações π alternadas, poderiam conferir ao C_{60} algum carácter aromático. É evidente que, dada a esfericidade do C_{60} , as orbitais p não envolvidas na hibridação sp_2 não serão exactamente paralelas (como acontece no benzeno), o que não propicia uma boa coalescência para dar ligações π fortes e também não propicia uma deslocalização eficiente, o que se deve reflectir no facto de, no C_{60} , existir uma fraca aromaticidade. Isto pode ser confirmado pelas distâncias internucleares entre os átomos de carbono: enquanto que, numa camada de grafite, em que a deslocalização é perfeita, todas as ligações

têm o mesmo comprimento (1,42 Å), no C_{60} existem dois valores para o comprimento da ligação carbono-carbono: 1,455 Å, para as ligações C–C, e 1,391 Å para as ligações C=C.

As características da estrutura das ligações π no C_{60} reflectem-se, naturalmente, entre outros aspectos, na forma como actua como ligando em relação a metais de transição, como discutiremos posteriormente.

b) Descrição pela TOM (ligações π)

É evidente que, dada a complexidade relativa da molécula C_{60} , não iremos fazer um tratamento detalhado, mesmo que qualitativo, das ligações π nesta molécula.

Dado que estamos a combinar 60 orbitais atômicos iremos obter 60 orbitais moleculares, das quais as trinta com menos energia irão acomodar os sessenta electrões (Figura 5).

Figura 5 Diagrama qualitativo dos níveis de energia das orbitais moleculares π no C_{60} . [6]
De notar a elevada complexidade deste diagrama no que se refere aos graus de degenerescência nos níveis energéticos. Os símbolos indicados correspondem à simetria das várias orbitais de acordo com a nomenclatura do grupo I_h . A diferença de energia entre a HOMO e a LUMO, ⁵ obtida por cálculos, é de cerca de 1,7 eV.

O C_{60} NO ESTADO SÓLIDO

Referimos anteriormente que a estrutura do C_{60} no estado sólido foi determinada por cristalografia de raios X. Sendo o C_{60} uma molécula neutra e praticamente esférica, no estado cristalino ele adopta uma estrutura compacta. De facto, os estudos de difracção de raios X mostram que o C_{60} cristaliza com a estrutura cúbica de faces centradas (Figura 6).

Figura 6 Duas representações da estrutura cúbica de faces centradas do C_{60}

Trata-se, pois, de um cristal molecular em que as forças de ligação entre as moléculas são do tipo de forças de London, tal como, por exemplo, no iodo. Como é conhecido, as forças de London dependem fortemente da polarizabilidade das moléculas, grandeza que tem as dimensões do volume. O volume molar do C_{60} é cerca de duas vezes o volume molar do iodo e a polarizabilidade do C_{60} é cerca de sete vezes e meia superior à do iodo (provavelmente devido à deslocalização dos electrões π no C_{60}). Daí concluirmos que as forças de London serão mais elevadas no cristal de C_{60} do que no cristal de I_2 , o que se reflecte, por exemplo, nas seguintes propriedades macroscópicas: enquanto que o iodo tem um ponto de fusão de 114 °C e um ponto de ebulição de 185 °C, o C_{60} não funde e sublima a 527 °C.

O diâmetro da molécula C_{60} é 7,11 Å e na estrutura cúbica de faces centradas (CFC) do estado sólido a distância mínima entre as moléculas é de 3,1 Å, muito próxima da distância entre duas folhas adjacentes na grafite (3,4 Å).

À temperatura ambiente as moléculas de C_{60} podem rodar livremente

nas suas posições na rede cristalina. Arrefecendo o cristal, param aquelas rotações e as moléculas adjacentes alinham-se de forma a que uma porção electronicamente rica de uma molécula fique próxima de porções electronicamente pobres da sua vizinhança.

Na Figura 5 apresentámos um diagrama das orbitais moleculares qualitativo para a molécula do C_{60} . No estado sólido aquelas orbitais irão dar origem a bandas de energia. Assim as orbitais h_u (HOMO)⁵ irão dar origem a uma banda completamente preenchida (banda de valência) e as orbitais t_{1u} (LUMO)⁵ irão dar origem a uma banda vazia (banda de condução). O valor do “energy gap” (ou hiato de energia), ΔE , entre as duas bandas é de 1,8 eV, pelo que o sólido é um semiconductor. Comparemos os valores de ΔE para as substâncias elementares do grupo 14:

	C (diamante)	Si	Ge	Sn (cinzento)
ΔE / eV	5,2 (isolante)	1,09	0,60	0,08

FULERETOS METÁLICOS

O C_{60} pode ser reduzido para dar os aniões C_{60}^{-n} ($n = 1$ a 12). Olhando para o diagrama representado na Figura 5, vemos que os primeiros 6 electrões irão ocupar as orbitais triplamente degeneradas t_{1u} , que eram a LUMO no C_{60} e que os seis seguintes irão ocupar as também triplamente degeneradas orbitais t_{1g} , que se situam acima das t_{1u} . Esta capacidade de o C_{60} exibir estes graus de redução indicia que a energia destas orbitais t_{1u} e t_{1g} é suficientemente baixa para que o seu preenchimento não desestabilize a molécula de modo significativo; de facto, a diferença de energia entre as orbitais h_u (HOMO) e as orbitais t_{1u} (LUMO) é 1,7 eV. Já para o estado de oxidação -13, o décimo terceiro electrão teria de ir para uma orbital seguinte, uma orbital h_g , que tem uma energia muito maior (como se pode depreender do diagrama da Figura 5, que, embora não seja quantitativo, no sentido de não ter valores numéricos para as energias dos vários níveis, revela as diferenças de energia entre os níveis através das respectivas distâncias) o que desestabilizaria bastante o sistema.

São conhecidos fullerets metálicos com várias espécies cationicas, mas vamos centrar a nossa atenção nos fullerets com iões alcalinos.

A reacção do C_{60} sólido com vapor de um metal alcalino, M, dá origem a fullerets de estequiometria M_xC_{60} , em que x depende da composição da mistura reaccional.

As estequiometrias mais frequentes são M_3C_{60} e M_6C_{60} . Podemos encontrar uma possível explicação para este facto recorrendo novamente à Figura 5. No ião C_{60}^{3-} , as três orbitais degeneradas t_{1u} ficam todas semipreenchidas e no ião C_{60}^{6-} essas orbitais ficam todas completamente preenchidas. É sabido que estas duas situações conferem uma estabilidade adicional ao sistema. De referir, no entanto, que no composto iónico $Ba_3K_3C_{60}$, o anião é

C_{60}^{9-} , e, portanto, as orbitais t_{1u} ficam completamente preenchidas e as orbitais t_{1g} ficam semipreenchidas.

É possível racionalizar as estruturas dos compostos iónicos a partir de estruturas compactas, dos aniões (que em geral têm maior raio), ocupando os cationes, em percentagens variáveis, as cavidades tetraédricas e octaédricas existentes nessas estruturas. É bom notar que, em alguns casos, as estruturas iónicas podem ser racionalizadas a partir de estruturas compactas dos cationes, ocupando os aniões as cavidades daquelas estruturas compactas [7]. Assim, por exemplo, a estrutura do cloreto de sódio (NaCl) pode ser obtida a partir de uma estrutura compacta cúbica de faces centradas (CFC) de iões cloreto em que os iões Na^+ ocupam todas as cavidades octaédricas (embora a descrição inversa também seja possível) e a estrutura da fluorite (CaF_2) pode ser obtida a partir de uma estrutura compacta CFC de iões Ca^{2+} , em que os iões fluoreto ocupam todas as cavidades tetraédricas.

Face a isto, e sabendo nós que o C_{60} cristaliza na estrutura cúbica de faces centradas, não surpreende que, na maioria dos fullerets, simples ou mistos, de metais alcalinos de composição M_3C_{60} , os cationes ocupem todas as cavidades octaédricas e todas

as cavidades tetraédricas da estrutura compacta CFC dos aniões C_{60}^{3-} . É o que acontece, por exemplo, nas estruturas de K_3C_{60} , Rb_3C_{60} e $CsRb_2C_{60}$. Dado o elevado raio do ião Cs^+ , os aniões C_{60}^{3-} no sal Cs_3C_{60} não adoptam a estrutura cúbica de faces centradas mas sim a estrutura cúbica de corpo centrado, menos compacta.

Figura 7 Representação esquemática da estrutura do K_3C_{60}

Quando o C_{60} sólido reage com excesso de vapor de metal alcalino, formam-se os fullerets M_6C_{60} ($M = K, Rb, Cs$). Nestes fullerets, os iões C_{60}^{6-} adoptam uma estrutura cúbica de corpo centrado. Na Figura 8 apresenta-se a estrutura do Cs_6C_{60} .

Figura 8 Estrutura do Cs_6C_{60}

PROPRIEDADES ELÉCTRICAS DOS FULERETOS DE METAIS ALCALINOS

Os sais de estequiometria M_3C_{60} apresentam carácter metálico, o que pode ser facilmente explicado se nos reportarmos à Figura 5. No ião C_{60}^{3-} , a HOMO passa a ser constituída pelas orbitais t_{1u} que estão semipreenchidas, donde a banda de níveis de energia que resulta destas orbitais no cristal estará também semipreenchida, o que é uma das características de um condutor metálico. Se houver sobreposição entre a banda originada pelas orbitais t_{1g} (vazia) e a banda resultante das orbitais t_{1u} (semipreenchida), o que o diagrama qualitativo leva a pensar que será possível, haverá ainda um

aumento da condutividade eléctrica.

Além de apresentarem carácter metálico, os sais de estequiometria M_3C_{60} comportam-se também como supercondutores a baixa temperatura. Para K_3C_{60} a temperatura crítica, T_c , é 19 K, para Rb_3C_{60} , $T_c = 29$ K e para $CsRb_2C_{60}$, $T_c = 33$ K, constituindo este último um verdadeiro recorde entre os supercondutores de base orgânica, apenas ultrapassado pelos valores da temperatura crítica das cerâmicas supercondutoras à base de óxido de cobre, descobertas na década de 1980.

Os sais derivados do hexanião C_{60}^{6-} como, por exemplo K_6C_{60} (estrutura cúbica de corpo centrado – CCC) exibem propriedades de semicondutores. Estamos numa situação análoga à que já descrevemos para o C_{60} . Neste caso a banda de valência, totalmente preenchida, resultará das orbitais t_{1u} e a banda de condução, vazia, resultará das orbitais t_{1g} . O valor de ΔE entre estas duas bandas é suficientemente baixo para que a substância seja semicondutora, por exemplo, para K_6C_{60} o valor de ΔE (0,48 eV) é inferior ao do germânio.

Os sais M_6C_{60} não exibem propriedades de supercondutores à pressão normal; contudo, tem sido relatado que podem tornar-se supercondutores a pressões muito elevadas.

ENERGÉTICA DE FORMAÇÃO DE FULERETOS METÁLICOS

A estabilidade termodinâmica do composto iónico K_3C_{60} em relação aos reagentes que lhe dão origem pode ser aferida a partir da entalpia da reacção, $\Delta_f H^\circ$ (e estamos a ignorar o factor entrópico):

Desde que se disponha dos dados necessários podemos calcular aquela entalpia de reacção através de um ciclo de Born-Haber construído com base nos valores das várias grandezas envolvidas (Figura 9). Deve ser referido que, enquanto que os dados para o potássio estão bem estabelecidos (isto

é, com uma baixa incerteza associada) e encontram-se em múltiplas tabelas, os dados referentes ao C_{60} ainda são muito recentes e encontram-se em alguma literatura primária não estando a sua fiabilidade totalmente testada; para estes apresentamos as referências de onde foram retirados. Consideramos que, mesmo nestas circunstâncias, a ordem de grandeza do resultado final, $\Delta_f H^\circ$, é significativa.

Os dados referidos em 5. e 6. permitem-nos calcular a energia reticular do cristal iónico K_3C_{60} usando a equação de Kapustinskii, sendo que $v = 4$, $z_1 = 1$ e $z_2 = 3$.

$$U_{ret} = \frac{1,241 \times 10^5 \times v \times z_1 \times z_2}{r_c + r_a} \left(1 - \frac{34,5}{r_c + r_a} \right) \text{ kJ mol}^{-1}$$

será pois

$$U_{ret} = \frac{1,241 \times 10^5 \times 4 \times 1 \times 3}{643} \left(1 - \frac{34,5}{643} \right) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$U_{ret}(K_3C_{60}) = 2191,75 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Figura 9 Ciclo de Born-Haber para o cálculo da entalpia da reacção de formação de K_3C_{60} a partir de C_{60} e de potássio

Os dados necessários para a construção deste ciclo são:

1. Entalpia de sublimação do potássio
 $\Delta_{sub} H^\circ(K) = 89,24 \text{ kJ mol}^{-1}$
 $3 \times \Delta_{sub} H^\circ(K) = 267,72 \text{ kJ mol}^{-1}$
2. Entalpia de sublimação do C_{60} [8,9]
 $\Delta_{sub} H^\circ(C_{60}) = 228,7 \text{ kJ mol}^{-1}$
3. Entalpia de ionização do potássio
 $EI(K) = 418,714 \text{ kJ mol}^{-1}$
 $3 \times EI(K) = 1256,1 \text{ kJ mol}^{-1}$
4. 1ª, 2ª e 3ª electroafinidades do C_{60} [10]
 $EA_1(C_{60}) = 250,4 \text{ kJ mol}^{-1}$
 $EA_2(C_{60}) = -42,52 \text{ kJ mol}^{-1}$
 $EA_3(C_{60}) = -301,14 \text{ kJ mol}^{-1}$
 $-[EA_1(C_{60}) + EA_2(C_{60}) + EA_3(C_{60})] = 93,26 \text{ kJ mol}^{-1}$

Não esquecer que a escala tradicional de electroafinidades (EA) não segue a convenção termodinâmica do sinal das grandezas, ao contrário da escala de energia de captura electrónica (ECE).

5. Raio iónico do K^+
 $r(K^+) = 133 \text{ pm}$
6. Raio iónico do C_{60}^{3-}
 $r(C_{60}^{3-}) = 510 \text{ pm}$ (valor estimado a partir da estrutura de raios-X de K_3C_{60})

Temos agora os dados necessários para calcular $\Delta_f H^\circ\{C_{60}(cr) + 3 K(cr) \rightarrow K_3C_{60}(cr)\}$ usando para isso o ciclo de Born-Haber apresentado na Figura 9.

$$\Delta_f H^\circ = \Delta_{sub} H^\circ(C_{60}) + 3 \Delta_{sub} H^\circ(K) + 3 EI(K) - [EA_1(C_{60}) + EA_2(C_{60}) + EA_3(C_{60})] - U_{ret}(K_3C_{60})$$

Substituindo os valores das grandezas $\Delta_f H^\circ = 228,7 + 267,72 + 1256,1 + 93,26 - 2191,75 = -345,97 \text{ kJ mol}^{-1}$

Verificamos, pois, que o produto K_3C_{60} é termodinamicamente estável ($\Delta_f H^\circ < 0$) em relação aos reagentes, $C_{60}(cr) + 3 K(cr)$, como era de esperar com base na evidência experimental da síntese daquele composto iónico.

Com uma ligeira adaptação do ciclo de Born-Haber da Figura 9 poderíamos calcular a entalpia de formação de K_3C_{60} . O estado inicial passaria a ser $3 K + C(\text{grafite})$, dado que a grafite α é o estado padrão do carbono ($\Delta_f H^\circ = 0$, por convenção), e teríamos de incluir no ciclo mais um passo, a entalpia de formação do $C_{60}(cr)$ que é $2278,1 \text{ kJ mol}^{-1}$ [6]. Neste caso, calcularíamos que $\Delta_f H^\circ(K_3C_{60}) = 1932,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ o que

mostra que este composto é termodinamicamente muito instável em relação à grafite.

Parece haver uma incompatibilidade entre os dois resultados obtidos que será interessante discutir. O problema centra-se na entalpia de formação do C_{60} cristalino, $\Delta_f H^\circ = 2278,1 \text{ kJ mol}^{-1}$, que mostra que esta forma alotrópica de carbono é termodinamicamente muito instável, embora seja considerada uma espécie “muito estável”. Não será discipienda a comparação com a outra forma alotrópica do carbono puro, o diamante, também termodinamicamente instável ($\Delta_f H^\circ = 1,90 \text{ kJ mol}^{-1}$).

O diamante pode ser obtido a partir da grafite usando pressões elevadas (~100 bar), temperaturas também elevadas (1200 – 1800 °C) e na presença de catalisadores (Cr, Fe, Ni fundidos). Os diamantes também se encontram na natureza em veios vulcânicos primordiais e em zonas aluviais para as quais foram transportados ao longo das eras geológicas após a erosão daqueles veios. O modo original de formação natural dos cristais de diamante ainda não é bem conhecido e continua a ser uma área actual de investigação.

Embora termodinamicamente menos estável do que a grafite α , o diamante tem uma enorme estabilidade cinética que resulta da sua estrutura muito compacta (o volume molar do diamante é $3,418 \text{ cm}^3$ e o da grafite é $5,301 \text{ cm}^3$) consequência da sua estrutura tridimensional em que cada átomo de carbono, com hibridação sp_3 , está ligado a quatro outros átomos de carbono (Figura 10). Nestas condições, o diamante é muito menos reactivo do que a grafite, sendo mesmo a substância natural de maior dureza.

Figura 10 Estrutura tridimensional do diamante

Por outro lado, os fulerenos só são sintetizados em laboratório sob condições extremas: descargas eléctricas entre duas barras de grafite em atmosfera inerte. Em contrapartida na natureza, como vimos anteriormente, a sua presença foi inequivocamente estabelecida na rocha Shunguite que se pensa ter sido formada entre 600 e 4000 milhões de anos atrás, e na rocha Fulgurite, formada quando os raios eléctricos de uma trovoadas atingem o solo. Novamente, continua a ser um mistério como é que os fulerenos se formaram na natureza.

Uma vez formadas, nas “condições extremas” descritas, as moléculas de C_{60} apresentam uma notável estabilidade em condições normais de pressão e de temperatura. Esta estabilidade, não podendo ser termodinâmica, dado o valor positivo e muito elevado da entalpia de formação, será necessariamente uma estabilidade cinética.

Podemos, pois, considerar que para os compostos derivados do C_{60} haverá um “pseudo estado de referência” que é o C_{60} e não a grafite α . Neste sentido, a entalpia da reacção $C_{60}(\text{cr}) + 3 \text{ K}(\text{cr}) \rightarrow \text{K}_3\text{C}_{60}(\text{cr})$, calculada anteriormente, poderá ser considerada a “pseudo entalpia de formação, $p\text{-}\Delta_f H^\circ$ ”, de $\text{K}_3\text{C}_{60}(\text{cr})$.

OUTROS COMPOSTOS DERIVADOS DO FULERENO

Estes compostos podem dividir-se em duas categorias: *compostos endoédricos* e *compostos exoédricos*. No primeiro caso, existem um ou mais átomos no interior do poliedro e, no segundo caso, as espécies ligadas ao C_{60} ficam no exterior do poliedro.

Os derivados endoédricos representam-se por $\text{M}@\text{C}_{60}$, para indicar que M está no interior do C_{60} . Estes compostos podem obter-se de duas formas: “empurrando” pequenos átomos ou moléculas inertes para dentro da gaiola a temperaturas elevadas (superiores a 600 °C) e a pressões elevadas (superiores a 2000 atm); ou dopando a barra de grafite com um metal antes de formar o fulereno por descarga eléctrica. Neste tipo de compostos, os átomos metálicos “encostam-se” à face endoédrica do fulereno com

graus variáveis de ligação química. São conhecidos compostos com átomos de gases nobres, de hidrogénio, de pequenas moléculas encapsuladas e, também, uma grande variedade de fulerenos endoédricos metálicos. Estão descritos na literatura como tendo sido isolados numa forma pura fulerenos endoédricos metálicos com Ca, Sr, Ba, Sc, Y, La, Ti, Fe e todos os lantanídeos, excepto Pm.

Nos compostos exoédricos, as várias espécies ligam-se ao C_{60} formando ligações covalentes com os átomos de carbono do fulereno. Assim, na reacção com halogéneos podem ligar-se ao C_{60} um número muito razoável e, por vezes, muito elevado, de átomos de halogéneo, ao ponto de algumas espécies parecerem um porco-espinho, ou uma almofada de costura para alfinetes (Figura 11).

Figura 11 Diagrama esquemático de $\text{C}_{60}\text{F}_{48}$

Existe, também, um número apreciável de derivados orgânicos do fulereno como se exemplifica na Figura 12.

Figura 12 Diagrama esquemático de $\text{C}_{68}\text{H}_{16}\text{N}_4$

Se considerarmos os fulerenos como ligandos, coordenando-se a metais de transição, que é o aspecto que iremos desenvolver agora, eles podem, em princípio, estabelecer entre uma e seis

ligações metal-C, isto é, podem coordenar-se desde η^1 a η^6 .⁶ Seguidamente discutiremos, brevemente, os problemas associados a cada uma destas formas de coordenação.

O primeiro composto organometálico de C_{60} , publicado em 1991, foi o $C_{60}Pt(PPh_3)_2$, no qual o C_{60} funciona como um ligando η^2 (Figura 13).

Figura 13 Diagrama esquemático de $C_{60}Pt(PPh_3)_2$

Posteriormente foram sintetizados e caracterizados por difracção de raios X muitos mais complexos metálicos em que o C_{60} se coordena η^2 . Num caso curioso temos o C_{60} coordenado η^2 (por faces opostas) a dois complexos de irídio (Figura 14).

Noutro caso curioso temos um complexo de molibdénio que actua em ponte entre dois C_{60} que se coordenam η^2 ao metal (Figura 15).

Figura 14 Diagrama esquemático de $[C_{60}Ir(CO)Cl(PMe_2Ph)_2]_2$

Figura 15 Diagrama esquemático de $[Mo(C_{60})_2(CO)_2bipy']$
(bipy' = bipyridilo substituído)

Em agregados metálicos com três átomos de metal, ou em faces triangulares de agregados com um número superior de átomos, encontramos muitos casos em que o C_{60} se coordena $3 \times \eta^2$, como no caso de $Ru_3(CO)_9$ (Figura 16).

Figura 16 Diagrama esquemático de $[C_{60}Ru(CO)_3]_3$

Ou $2 \times \eta^2$ como no caso do complexo de ósmio representado na Figura 17.

Figura 17 Diagrama esquemático de um agregado de Os_3 com C_{60} coordenado $2 \times \eta^2$

Ou mesmo $\eta^2 + 2 \eta^1$, como no complexo também de ósmio, representado na Figura 18.

Figura 18 Diagrama esquemático de um agregado de Os_3 com C_{60} coordenado $\eta^2 + 2 \times \eta^1$

É também conhecido um complexo com uma porfina de cobalto, em que o C_{60} se coordena η^1 (Figura 19).

Figura 19 Diagrama esquemático de um complexo de Co com C_{60} coordenado η^1

As estruturas publicadas dos compostos organometálicos de C_{60} , das quais apresentámos alguns exemplos, demonstram que esta molécula tem facilidade em se coordenar η^2 mas não existem estruturas que demonstrem a coordenação η^6 , e no caso da coordenação η^5 , só se verifica no fulereno modificado (ver adiante). Esta situação merece alguma discussão. A coordenação η^2 é equivalente à coordenação de um alceno, neste caso um alceno substituído e, devido a uma certa deslocalização da nuvem π que existe no C_{60} , podemos dizer que se trata de um alceno electronicamente deficiente. É bem conhecida a descrição da ligação do etileno à platina no sal de Zeise (Modelo de Dewar-Chatt-Duncanson). Esta ligação tem essencialmente duas componentes: uma componente σ que resulta da coalescência das orbitais de fronteira do fragmento metálico de simetria adequada (que serão diferentes consoante o metal e os outros ligandos a ele coordenados) com a combinação simétrica das orbitais p_π dos carbonos:

e uma componente π que resulta das seguintes combinações:

Após a coordenação, a hibridação dos átomos de carbono adquire um certo carácter sp_3 . No caso do C_{60} , dada a sua curvatura, a hibridação do carbono não é cem por cento sp_2 , tendo algum carácter sp_3 , pelo que as orbitais p_π não são paralelas, como se mostra na Figura 20.

Figura 20 Representação esquemática da orientação espacial da parte exterior das orbitais p_π dos carbonos numa face hexagonal do C_{60}

Em termos da coordenação η^2 , e considerando apenas a componente π , teremos esquematicamente a seguinte situação:

Tal como na coordenação do etileno, a retrodoação da orbital d preenchida do metal para a π antiligante vazia da ligação $C=C$, vai reforçar o carácter sp_3 da hibridação do carbono e, consequentemente, diminuir o constrangimento geométrico nos átomos de carbono envolvidos. Este será, talvez, o factor que facilita esta coordenação η^2 .

O facto de não serem conhecidos complexos metálicos em que o C_{60} se coordena η^5 ou η^6 poderá ter uma explicação na conjugação de dois factores: por um lado a orientação pouco favorável das orbitais p_π do carbono

(cf. Figura 20), que dá origem a uma sobreposição fraca com as orbitais de fronteira do fragmento metálico. Existem estudos teóricos que sugerem formas de modificar fragmentos metálicos, de maneira a que as suas orbitais de fronteira estejam mais direccionadas para uma melhor coalescência com as orbitais p_π dos carbonos do C_{60} ou do C_{70} e assim formar complexos η^5 ou η^6 ; até agora ainda não houve uma concretização desses estudos teóricos na prática sintética. Por outro lado, a deslocalização, embora relativamente fraca, da nuvem π no C_{60} , faz com que a densidade electrónica em cada átomo seja mais reduzida, o que enfraquece o grau de coalescência com as orbitais do metal, com a consequente diminuição da estabilidade do complexo formado.

No entanto, estão bem caracterizados por difracção de raios X vários complexos em que o C_{60} modificado na forma de R_5C_{60} (R = alquilo ou arilo) se coordena η^5 , como, por exemplo, no caso do complexo de $(CH_3)_5C_{60}$ com o ciclopentadienilo de ferro (Figura 21).

Figura 21 Diagrama esquemático de $[FeCp(C_{60}Me_5)]$

Porque é que 5 grupos R ligados a 5 átomos de carbono nas espécies R_5C_{60} promovem a capacidade de estas espécies se coordenarem η^5 ?

Para melhor compreendermos o que se passa, vamos começar por rever a Figura 4 em que se representou um fragmento planificado do C_{60} . A partir daí, concluímos que, em cada pentágono, as ligações carbono-carbono são simples e que cada um desses cinco átomos formava uma ligação dupla, através de dois hexágonos adjacentes com um átomo de carbono

de outro pentágono. Ora, nas espécies R_5C_{60} , os grupos R estão ligados precisamente aos átomos de carbono destes últimos pentágonos que, passando a formar 4 ligações, passam da hibridação sp_2 à hibridação sp_3 , quebrando-se a ligação π entre estes átomos de carbono e os cinco átomos de carbono do pentágono “central”, tornando-se essas ligações simples, só σ , e consequentemente, formam-se duas ligações π no pentágono central (Figura 22).

Figura 22 Representação esquemática da face pentagonal rodeada por cinco carbonos sp_3 em R_5C_{60}

Nestas condições, cada átomo de carbono do pentágono central fica com um electrão não emparelhado, podendo, pois, formar duas ligações duplas e restando um átomo de carbono com um electrão, um radical, que é a situação que encontramos no radical ciclopentadienilo, $C_5H_5\cdot$.

Uma forma de descrever o que acabámos de dizer é que a formação das cinco ligações $C-R$, obrigando estes carbonos a adoptar uma hibridação sp_3 , “isolam” o pentágono central em relação ao resto da molécula de C_{60} .

Provavelmente, a melhor forma de estabilizar a espécie R_5C_{60} , tal como no caso do $C_5H_5\cdot$, é a formação de um composto iónico do tipo $M^+R_5C_{60}^-$ (M = tálio ou metal alcalino) em que o pentágono central fica com 6 electrões π , o que dá uma configuração electrónica deslocalizada com carácter aromático, tal como acontece no ião ciclopentadienilo $C_5H_5^-$. Assim, aquele anel pentagonal “central” pode

considerar-se como um anel ciclopentadienilo pentasubstituído, tal como, por exemplo, $C_5Me_5^-$, que, na nomenclatura da química organometálica, é normalmente representado por Cp^* .

Nesta lógica, o complexo de ferro representado na Figura 21 é um análogo do ferroceno mas que, em vez de ser Cp_2Fe é $CpCp'Fe$, em que Cp' representa $C_{60}Me_5^-$.

Para explicar a estabilidade destes complexos η^5 , MR_5C_{60} , podemos considerar dois factores: por um lado, temos uma concentração da nuvem electrónica, o que dá uma melhor coalescência, no pentágono central que está “isolado” do sistema π do resto da molécula de C_{60} pelas hibridações sp_3 que referimos. Por outro lado, e precisamente pela existência duma hibridação sp_3 nos átomos de carbono adjacentes ao “pentágono central”, as orbitais p_π dos átomos de carbono deste pentágono têm uma orientação mais favorável para a sobreposição com as orbitais de fronteira do fragmento metálico. De facto, no C_{60} não modificado, o desvio, em relação ao plano do pentágono, das cinco ligações C–C que ligam cada pentágono aos átomos adjacentes é de 32° , enquanto que, no caso do pentágono rodeado pelos cinco substituintes (R) em R_5C_{60} esse mesmo desvio é de 16° .

Isto quer dizer que a geometria à volta do pentágono central está menos distorcida no R_5C_{60} do que no C_{60} , o que implica que as orbitais p_π dos átomos de carbono daquele pentágono apresentam um ângulo de abertura menor do que no C_{60} e, portanto, têm uma orientação mais conveniente para coalescer com as orbitais de fronteira do fragmento metálico.

Também não são conhecidos complexos em que o C_{60} se coordene η^3 ou η^4 . A coordenação η^3 é típica dos ligandos alílicos e a coordenação η^4 é típica do ciclobutadieno. Estes tipos de coordenação verificam-se também com outros ligandos, mas são mais raros e ocorrem, em geral, em situações muito específicas. À partida, não se vêem razões para que estes tipos de coordenação não sejam exibidos pela molécula C_{60} .

APLICAÇÕES DO C_{60} E DOS SEUS DERIVADOS

Após todas as expectativas de eventuais aplicações da “supermolécula” C_{60} , cerca de 22 anos após a sua descoberta ainda não está suficientemente desenvolvida e consolidada qualquer aplicação prática. Citando a propósito as palavras do próprio Harold Kroto numa entrevista recente[11]: “Nesta fase não há aplicações que tenham de facto tido sucesso: penso que ainda é demasiado cedo e que demorará bastante tempo antes que uma molécula com um comportamento tão peculiar e tão novo encontre aplicações. Há muitas ideias mas, nesta fase, penso que ninguém ainda fez dinheiro com o C_{60} . Penso que o C_{60} começará a mostrar em breve aplicações porque há aspectos interessantes de supercondutividade e de uma vasta gama de propriedades electrónicas e ópticas”.

Figura 23 Harold Kroto

Alguns dos projectos em curso incluem, por exemplo, I) o uso do C_{60} em painéis solares, dada a sua grande facilidade de captar electrões; II) usos biomédicos em que fármacos activos podem ser ligados à molécula C_{60} para, após introduzidos no corpo humano, serem lentamente libertados; III) propriedades lubrificantes em líquidos; IV) revestimento de bolas de “bowling”, em que a pouca compressibilidade do C_{60} as torna mais resistentes (duram mais) – já comercializado no Japão; V) tacos de golfe Ti- C_{60} (provavelmente pela mesma razão do referido em IV), etc.

Uma curiosidade que, eventualmente, poderá vir a ter aplicações práticas é a seguinte: já foi referido que submetendo a grafite a pressões e temperaturas elevadas na presença de um catalisador, ela se transforma em diamante. Muitos dos diamantes para uso indus-

trial são obtidos desta forma. Em 2005, cientistas da Universidade de Bayreuth, na Alemanha, descreveram que, quando submeteram cristais de C_{60} a 200000 atmosferas e a 2500K se produziu uma substância semelhante ao diamante, composta de muitos cristais, com a forma de arames finos, a que chamaram nanoarames de diamante. Esta é a substância mais dura conhecida, mais dura que o diamante e pode riscar a superfície deste.

AGRADECIMENTOS

Agradece-se à ISTPress a autorização para usar neste texto material constante do livro *Ligação Química*, publicado por aquela editora em 2006.

Agradecimentos são devidos também a Luís F. Veiros, M. Margarida Salema e Hermínio P. Diogo sem cujas contribuições este texto seria muito mais incompleto e teria muito mais incorrecções.

NOTAS

¹ Kroto foi conferencista plenário no 13º Encontro Nacional da Sociedade Portuguesa de Química, em 1992.

² Buckminster Fuller, o “arquitecto das cidades” era reputado pelas suas construções arquitectónicas baseadas em cúpulas geodésicas (Figura 3). A atracção de Kroto pela arquitectura de Buckminster Fuller tinha antecedentes. Kroto sempre teve grande interesse pelas artes plásticas. Mesmo após o seu doutoramento em Inglaterra, dois anos de *post-doc* no Canadá e um ano na Bell Company, EUA, ele estava indeciso entre fazer carreira como químico ou ir trabalhar com Buckminster Fuller para estudar a forma como as cidades se desenvolvem. A oferta de uma posição permanente, como químico, na Universidade de Sussex, RU, fez pender a balança a favor da Química. Na visita que realizou à Feira Mundial de 1967 em Montreal, Canadá, Kroto ficou fascinado pela cúpula geodésica de Buckminster Fuller (Figura 3) que, como já referimos, influenciou muito o seu modelo do C_{60} .

³ É interessante referir que, já em 1970, um

investigador japonês sugeriu pela primeira vez a possibilidade da existência de uma molécula C_{60} com a geometria de um icosaedro truncado. Dado que a publicação foi feita em japonês, passou largamente despercebida. Em 1973 e 1981, também foram publicados cálculos, com métodos tipo Hückel, para um icosaedro truncado como o C_{60} .

⁴ Vértice de grau 3 é aquele em que confluem 3 arestas.

⁵ HOMO – Orbital molecular preenchida de maior energia (*Highest Occupied Molecular Orbital*); LUMO – Orbital molecular vazia de menor energia (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*).

⁶ O símbolo η define a *hapticidade* de um ligando que se coordena a um metal através do seu sistema π , isto é, quando as ligações metal–ligando resultam da interacção entre orbitais atômicas do metal e orbitais π do ligando. A hapticidade de um ligando corresponde ao número de átomos desse

ligando que estão directamente ligados ao metal. Assim, se apenas um átomo do ligando estiver ligado ao metal, diz-se que a hapticidade desse ligando é um, ou que ele está coordenado de modo η^1 ; caso sejam duas as ligações estabelecidas entre átomos do ligando e o metal, então o modo de coordenação do ligando será η^2 , e assim sucessivamente.

REFERÊNCIAS

- [1] P. Ball, "Putting the nano into the nano-chemistry", *Chemistry World*, RSC, Dezembro 2005.
- [2] Chamamos a atenção para um excelente artigo de revisão, "The rise of graphene", A.K. Geim, K.S. Novoselov, *Nature Materials* **6**(2007) 183.
- [3] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brian, R.F. Curl, R.E. Smalley, *Nature* **318** (1985) 162.
- [4] W. Krätschmer, L.D. Lamb, K. Fostiropoulos, D.R. Huffman, *Nature* **347**

(1990) 354.

- [5] R.B. King, *Journal of Mathematical Chemistry* **23** (1998) 197.
- [6] Baseado na referência 4.
- [7] W.E. Addison, "Structural Principles in Inorganic Compounds", Longman 1961, pp 55, 61.
- [8] H.P. Diogo, M.E. Minas da Piedade, T.J.S. Dennis, J.P. Hare, H.W. Kroto, R. Taylor, D.R.M. Walton, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **89** (1993) 3541.
- [9] Valor corrigido para 298,15 K a partir do valor publicado para 700 K por: C.K. Mathews, M.S. Baba, T.S.L. Narasimham, R. Balasubramanian, N. Sivaraman, T.G. Srinivasan, P.R.V. Rao, *Journal of Physical Chemistry* **96** (1992) 3566.
- [10] R.L. Martin, J.P. Ritchie, *Physical Review B* **48** (1993) 4845.
- [11] L. Cordellini, "Chemistry, Creativity, Collaboration and C_{60} , An Interview with Harold W. Kroto", *Journal of Chemical Education* **82** (2005) 751.

ACTUALIDADES CIENTÍFICAS

INDÚSTRIA MICROQUÍMICA

Em meados dos anos noventa, foi criado o conceito de microquímica com a pretensão de revolucionar a indústria química. No entanto, a indústria química demorou a reagir ao potencial do novo conceito e até recentemente poucas iniciativas foram tomadas no sentido de tornar a microquímica numa alternativa viável às vias tradicionais de produção industrial de compostos químicos. Este fracasso relativo deveu-se, em parte, ao facto de a maioria dos processos industriais de síntese ocorrer ao longo de vários passos reaccionais, separados por estágios de separação e purificação intermédios. Tal limitava a aplicação do conceito de microquímica porque este só era aplicável a processos de passo reaccional único ou caracterizados por sequências de reacções que não requeressem estágios de purificação intermédios. No entanto, Klavs Jensen e a sua equipa do MIT desenvolveram agora uma linha de produção em microescala integrada e com passos reac-

cionais múltiplos que pode contribuir para a generalização da aplicação da microquímica no campo da síntese química à escala industrial. O processo envolve três passos reaccionais e dois estágios de separação (gás-líquido e líquido-líquido) e o facto de ser concebido como uma rede de reacção em microescala torna possível a configuração do processo de forma a produzir vários compostos do mesmo tipo em paralelo.

Como caso de teste, os investigadores optaram pela síntese de carbamatos, compostos normalmente usados como pesticidas e como matérias primas na síntese de outros compostos. O processo em três passos reaccionais utilizado na produção de carbamatos (rearranjo de Curtius) envolve a formação de produtos intermediários (azidas, isocianatos) potencialmente perigosos, já que estes tipos de compostos representam riscos quer de explosão quer para a saúde dos operadores. Deste modo, a vantagem da aplicação de um sistema reactivo em microescala consiste na possibilidade

daqueles intermediários serem formados *in situ*, sendo consumidos de seguida. Desta forma, dispensa-se a necessidade do seu isolamento e armazenamento, diminuindo significativamente as preocupações de segurança comparativamente a um reactor químico convencional de grande escala. Após o segundo estágio de separação, a corrente de produto é alimentada a um sistema múltiplo de microreactores, de modo a tornar possível a síntese de diversos carbamatos em paralelo, dependendo dos diferentes reagentes introduzidos em cada microreactor.

A fábrica microquímica possibilita uma abordagem mais segura e dimensionável à produção de materiais, aplicável quer para quantidades muito reduzidas quer para grandes quantidades industriais. Neste contexto, o trabalho mais recente de Jensen abre o caminho para a entrada da miniaturização no campo da síntese química industrial. (adaptado de *webzine Reactive Reports* **67**, 2007).

Paulo Brito

UTILIZAÇÃO DOS FULERENOS EM CÉLULAS SOLARES

Pode encontrar, neste número, um artigo sobre fulerenos da autoria do Prof. Alberto Romão Dias. Tal como é referido nesse artigo, uma das aplicações dos fulerenos muito em voga actualmente é no fabrico de células solares ou células fotovoltaicas. Estamos a ficar habituados à presença de painéis solares nos telhados dos edifícios, seja para aquecimento de água, seja para a produção de electricidade. Quando se generaliza uma “consciência ecológica” e, neste contexto, o “efeito de estufa” é um dos temas incontornáveis, surge a discussão sobre as alternativas energéticas aos combustíveis fósseis (carvão e petróleo), agora mais premente, uma vez que os preços do petróleo batem recordes nos mercados financeiros. A energia nuclear (de fissão), apesar de ser uma fonte de energia com importância muito significativa, levanta problemas de segurança, quer em termos do funcionamento das centrais quer do destino a dar aos resíduos radioactivos. A fusão nuclear, cujo desenvolvimento concentra em si um substancial investimento, ainda não constitui uma alternativa viável. Sem estas grandes fontes de energia, as alternativas que se nos apresentam são a exploração de fontes de energia renováveis. Embora não haja ainda uma fonte de energia que se apresente, isoladamente, como **a alternativa** para a substituição dos combustíveis fósseis, o esforço dirige-se para uma diversificação das fontes de energia, nomeadamente o aproveitamento das marés, biogás, biocombustíveis, energia eólica e solar que, ainda que com contribuições individuais limitadas, poderão vir, no seu conjunto, a dar um contributo significativo na satisfação das sempre crescentes necessidades energéticas actuais.

O aproveitamento da energia solar para a produção de energia eléctrica é hoje uma forte aposta em vários países e a União Europeia apoia e incentiva fortemente o desenvolvimento da tecnologia para este aproveitamento. Refira-se que em 2004 foram produzidos 10^7 m² de painéis solares e que se prevê um crescimento anual da ordem dos 40%. Em 2040 prevê-se que os sistemas fotovoltaicos possam satisfazer cerca de 20% das necessidades energéticas globais. É de salientar que em vários países existe já legislação que impõe a instalação de painéis solares nas novas construções habitacionais. Em Portugal foi recentemente inaugurada a primeira central fotovoltaica, em Serpa, e está prevista para breve a inauguração da maior central fotovoltaica da Europa, instalada na Amareleja (Moura). De facto, o nosso clima não é apenas propício para turismo!

A tecnologia fotovoltaica actual baseia-se no silício, embora estejam em desenvolvimento células fotovoltaicas mais eficientes com base noutros materiais inorgânicos. O silício é um elemento muito comum na superfície terrestre (representa cerca de 25.7%, em

massa), mas o custo de purificação é muito elevado, essencialmente pelo elevado consumo energético. Actualmente, a procura de silício para o fabrico de painéis solares excede a capacidade de produção instalada. Os painéis fabricados com este material são rígidos, impedindo, por exemplo, o fabrico de painéis que possam adaptar-se a várias formas arquitectónicas.

Em 2000, o Prémio Nobel da Química foi atribuído a Alan Heeger, Alan McDiarmid e Hideki Shirakawa, pela descoberta dos polímeros condutores. Estes são polímeros conjugados, como o poliacetileno, que se tornam muito condutores quando são dopados (reduzidos ou oxidados).

Mais recentemente, em 1990, foi descoberta uma família de polímeros conjugados especial, os polímeros electroluminescentes, quer dizer, polímeros que emitem luz quando colocados entre dois eléctrodos e a estes se aplica um campo eléctrico. Estes materiais estão a ser usados para o fabrico de *displays* a cores, que poderão ser flexíveis.

Representação da cadeia de (trans)poliacetileno e dos níveis de energia π e π^* correspondentes à deslocalização.

Exemplos de polímeros luminescentes

Os polímeros conjugados estão também a ser usados para o fabrico de células fotovoltaicas. Estas células, como o nome indica, convertem fotões em carga eléctrica. O efeito fotovoltaico envolve, assim, a criação de carga (electrões e buracos ou lacunas electrónicas) por iluminação de um material semiconductor contido numa célula e a sua subsequente recolha pelos eléctrodos da célula. Como se ilustra no esquema abaixo, um polímero, por absorção de luz acima de uma determinada energia (ou menor do que um determinado comprimento de onda) é excitado, ou seja, um electrão é promovido das orbitais moleculares ocupadas para as vazias. A menor energia de excitação corresponde à passagem de um electrão da orbital molecular ocupada de energia mais elevada, HOMO, para a orbital molecular vazia de menor energia, LUMO. Neste processo de excitação, que ocorre por absorção de um fotão, a LUMO fica assim com um electrão (carga negativa) e a HOMO, por ter perdido o electrão, fica com uma carga positiva (buraco). Após um curto período de tempo (da ordem dos nanosegundos) o electrão pode regressar à HOMO (regressando o polímero ao estado fundamental), com a libertação de calor ou de fotões (caso dos polímeros luminescentes acima referidos).

Formação de um estado excitado por absorção de um fotão

Para se obter energia eléctrica a partir deste sistema excitado é necessário que o electrão, em vez de regressar à HOMO sem que espacialmente se desloque, seja obrigado a circular por um circuito exterior antes de regressar à HOMO. Este processo é semelhante ao que se observa numa pilha ou célula galvânica, em que os electrões circulam de um polo para o outro da pilha (corrente eléctrica) passando por um circuito exterior. De modo equivalente, numa célula fotovoltaica criam-se condições para que o electrão que foi excitado para a LUMO seja retirado da molécula (ou mais correctamente do segmento de polímero onde se deu a excitação, já que, para comprimentos de cadeia muito elevados, diferentes segmentos podem comportar-se, do ponto de vista de uma excitação electrónica, de forma quase independente) para um circuito exterior. No caso das células de polímero, este é colocado entre dois eléctrodos (um transparente, para deixar passar a luz, e condutor, habitualmente o óxido misto de índio e estanho, ITO) e um eléctrodo metálico (como o alumínio).

Esquema de uma célula fotovoltaica e níveis de energia (funções de trabalho dos eléctrodos e HOMO e LUMO de um polímero conjugado)

A diferença entre as funções de trabalho destes dois eléctrodos favorece o trajeto dos electrões do polímero excitado para o Al (o electrão circula pelo polímero condutor), passa através do fio/circuito exterior para o ITO e deste para a HOMO do polímero de onde tinha sido removido por absorção de luz. Alternativamente, o fluxo de carga pode ser descrito como um electrão a sair da LUMO através do alumínio e um buraco a sair da HOMO através do ITO. Esta "sanduiche" permite assim gerar uma corrente eléctrica devido aos processos de excitação do polímero por absorção de fotões. No entanto, quando se tem apenas um polímero nesta estrutura, a probabilidade de o electrão da LUMO se movimentar para o Al é pequena. Ele é atraído, electrostaticamente, para a HOMO onde falta o electrão (tal como se referiu, formalmente a HOMO fica positiva e associa-se a esta carga positiva o buraco ou lacuna electrónica, que se trata como uma partícula). Para facilitar esta remoção do electrão, mistura-se com o polímero um material que tenha enorme afinidade electrónica, captando assim o electrão promovido à LUMO do polímero excitado. Entre os vários materiais testados, os fulerenos demonstraram ser os mais eficientes. Para permitir uma mistura íntima do fulereno com o polímero, de forma a que o fulereno esteja próximo do segmento do polímero onde se dá a promoção do electrão, os fulerenos são modificados para os tornar solúveis num solvente comum ao polímero. Prepara-se assim uma solução comum, a partir da qual, por evaporação do solvente, se obtém um filme fino deste composto que se coloca depois na tal estrutura em sanduiche.

A optimização destes dispositivos passa quer pelo desenvolvimento de novos materiais (polímeros e fulerenos e outros aceitadores electrónicos) quer pelo controle da morfologia à escala nanométrica destes compostos. O facto destes compostos se apresentarem sob a forma de filmes flexíveis permite o fabrico de painéis solares flexíveis, logo adaptáveis a várias formas arquitectónicas, desde que os eléctrodos sejam feitos de material flexível (por exemplo ITO sobre plásti-

co e um filme fino de Al). Sendo estes filmes preparados a partir de soluções, podem-se utilizar tecnologias de solução em que se podem facilmente fabricar filmes e painéis contínuos de grandes dimensões (com área de vários m²). O custo de fabrico, falta de flexibilidade e dificuldade em preparar grandes áreas são aspectos em que os semicondu-

tores inorgânicos poderão abrir lugar para a implantação desta nova tecnologia. Do ponto de vista da eficiência da conversão de energia solar em energia eléctrica, enquanto que as células solares com base em silício cristalino atingem valores da ordem de 20%, as células solares com base em compósitos de polímeros conjuga-

dos e em fulerenos atingem valores da ordem de 6%. Há pois um significativo trabalho de investigação a desenvolver nestes sistemas de base polimérica para se aumentar esta eficiência de conversão energética.

JM

Ilustração dos processos de transferência eletrônica de um politiofeno (P3HT) no estado excitado para um fulereno (PCBM)

CURIOSIDADES HISTÓRICAS

Na farmacopeia inca figurava um medicamento feito com base na casca de um arbusto da família Rubiaceae, que Lineu baptizou em 1742 de Cinchona. A descoberta ocidental das virtudes do quinino no tratamento da malária está envolta em lendas urbanas, e foram descritas pela primeira vez pelo padre jesuíta Antonio de la Calancha, que escreveu na sua «Crónica moralizada del orden de San Agustín en el Perú», de 1633: «Uma árvore cresce, que eles chamam árvore da febre, na região de Loxa, cuja casca tem cor de canela. Quando transformada em pó, juntando-se uma quantidade equiva-

lente ao peso de duas moedas de prata, e oferecida ao paciente como bebida, ela cura febre e ... tem curado miraculosamente em Lima.»

Os jesuítas foram os grandes divulgadores da casca peruana, conhecida na Europa como casca dos jesuítas, introduzida na Europa pelos bons ofícios do padre Bernabé de Cobo e da sua inestimável obra sobre as plantas e animais do Novo Mundo, a «Historia general de las Indias», que terminou em 1653.

Sebastiano Bado, na «Anastasis Corticis Peructiae» de 1663, atribui o crédito pela divulgação da cinchona à esposa do vice-rei do Peru, Ana de Osório, condessa de Chinchón. Segundo Bado, depois de ser curada de malária por um remédio feito com pó da casca da árvore que hoje tem o seu nome - na grafia italiana de Bado -, Ana de Osório distribuiu o remédio milagroso, a que chamariam «pó da condessa», e teria ainda levado con-

sigo uma grande quantidade da casca de cinchona ao regressar a Espanha. Esta atribuição é contestada desde a descoberta em 1930 de um diário do conde de Chinchón, escrito por Don Antonio Suardo, seu secretário. O diário relata que Ana de Osório, a primeira condessa de Chinchón, morreu pelo menos três anos antes de o seu marido ser indicado vice-rei do Peru por Filipe IV. A segunda condessa de Chinchón, Francisca Henríquez de Ribera, nunca sofreu de malária nem regressou a Espanha, tendo morrido em Cartagena.

Mas se há dúvidas em relação a quem agradecer a divulgação da casca que permaneceu o medicamento de eleição no tratamento da malária até à II Guerra Mundial, não há dúvidas sobre as suas benesses, especialmente desde a descoberta em 1820 de um processo de extracção do fármaco pelos químicos franceses Pierre Pelletier e Joseph Caventou.

PS