

magyar kémikusok lapja

XLVIII. ÉVFOLYAM 8. SZÁM

Forradalom a kémiában: a fullerének felfedezése*

BECK MIHÁLY**
BRAUN TIBOR***

Bevezetés

Kuhn nagyjelentőségű könyve [1] óta a tudományos kutatásnak két típusát szokás megkülönböztetni, és pedig a feladatmegoldó, egy paradigmarendszer keretén belül kifejtett, illetve a paradigmarendszert kisebb vagy nagyobb mértékben megváltoztatni kényszerítő eredményekre, azaz tudományos forradalmakra vezető kutatásokat. A paradigma fogalma *Kuhn*nál sem teljesen egyértelmű, egyik kritikusa kimutatta, hogy több, mint húszféle jelentésben használja. Talán az a legkifejezőbb, ha azt mondjuk: az a forradalmi jelentőségű, alapvető fontosságú megállapítások megváltoztatására kényszerítő tudományos felfedezés, melynek nyomán át kell írni a tankönyveket. A legnagyobb jelentőségű felfedezések esetén nem csupán az egyetemi, hanem a középiskolai tankönyvek is átírásra szorulnak. A kizárólag szénatomokból álló kalitkamolekulák, a fullerének és származékaik felfedezése nyilván ilyen jellegű felfedezés, hiszen 1990 óta nem szabad azt tanítani, hogy a szénnek csak két allotróp módosulata, a grafitot és a gyémántot ismerjük. Ennek a felfedezésnek a jelentősége azonban messze túlnő azon, hogy egy sereg új szénmódosulatot ismertünk meg. Úgy véljük, hogy a fullerének felfedezésének jelentősége a benzol gyűrűs szerkezetének felfedezéséhez mérhető. A következőkben egyrészt ezt az állítást kívánjuk bizonyítani, másrészt pedig megkíséröljük a felfedezéshez vezető út felvázolását. A kémia történetében először állt elő az a helyzet, hogy egy igazán jelentős felfedezés minden momentumát szinte a születésétől követhetjük, nem kell a sajnos nagyon megbízhatatlan kései visszaemlékezésekre támaszkodnunk. Arra, hogy sok évvel a felfedezés utáni visszaemlékezések mennyire vitathatóak, éppen *Kekulé* felfedezése a legjobb példa.

Manapság szinte minden tankönyvben megemlítik, hogy a benzol gyűrűs szerkezetének felfedezésében döntő szerepe volt *Kekulé* álmának, melyben egy saját farkába harapó kígyót látott. Erről az álomról maga *Kekulé* tett említést, igaz ugyan, hogy majd harminc évvel az álom, és negyedszázaddal a felfe-

dezésről beszámoló közlemény megjelenését követően. Néhány évvel ezelőtt nagy vita kezdődött arról, hogy mennyiben lehet hitelesnek tekinteni *Kekulé* visszaemlékezését [2]. Mint látni fogjuk, a fullerének felfedezésének körülményeire sem teljesen egyformán emlékeznek vissza az érdekeltek [3-5], pedig az események csak alig néhány éve történtek.

A buckminsterfullerén felfedezése

A radioasztronómiai vizsgálatok lehetővé tették különböző molekulák kimutatását a csillagközi térben. Jelentős, de tulajdonképpen nem különösen meglepő felfedezés volt olyan kismolekulák és gyökök, mint a CO, HCHO, HCN, CN kimutatása az űrben mikrohullámú spektroszkópiai adatok alapján. A Sussex-i Egyetemen a hetvenes évek elejétől folytak vizsgálatok sokszorososan telítetlen vegyületek előállítására. *Walton* előállította a $H-(C\equiv C)_{12}-H$ poliint [6]. *Harry Kroto* kvantumkémiai szempontból különösen érdekesnek találta a HC_5N vegyületet, melyet aztán elő is állítottak [7]. A HC_3N molekula jelenlétét az űrben 1971-ben mutatták ki. *Kroto*, kanadai csillagászokkal együttműködve 1975 novemberében a HC_5N molekulát a tejút középpontjához közeli hatalmas molekulafelhőben találta meg [8]. Ezen a sikeren felbuzdulva megkísérelték a HC_7N molekula kimutatását is. Ezt a molekulát éppen akkor állította elő *Kirby*, *Kroto* és *Walton* [9]. *Kirby* telefonon közölte a jellemző mikrohullámú frekvencia értéket, és nyomban elkezdték a kísérleteket ennek a molekulának a kimutatására is. Az adatok feldolgozásából néhány óra múlva kiderült ennek a molekulának a jelenléte [10], sőt később az adatokból kiolvasható volt, hogy a HC_9N molekula, melynek spektroszkópiai adatait extrapolálással nyerték, ugyancsak megtalálható a vizsgált térrészben [11]. Ezek, és más asztrofizikai felfedezések arra a feltevésre vezették *Kroto*-t, hogy az ún. vörös óriásokban hosszú szénláncok fordulnak elő.

1984 húsvétján, *Kroto* egy spektroszkópiai konferencián vett részt a texasi Austin-ban és ott találkozott régi barátjával, *Robert Curl*-el, aki a Rice Egyetemen dolgozott. Beszélgetésük során *Curl* azt tanácsolta *Kroto*-nak, hogy látogassa meg az ugyanezen az egyetemen dolgozó *Richard Smalley*-t, aki akkoriban fejlesztett ki egy berendezést (laser vaporization cluster beam apparatus) [12] elsősorban fémklaszter molekulák „előállítására”. (Az idézőjelet az

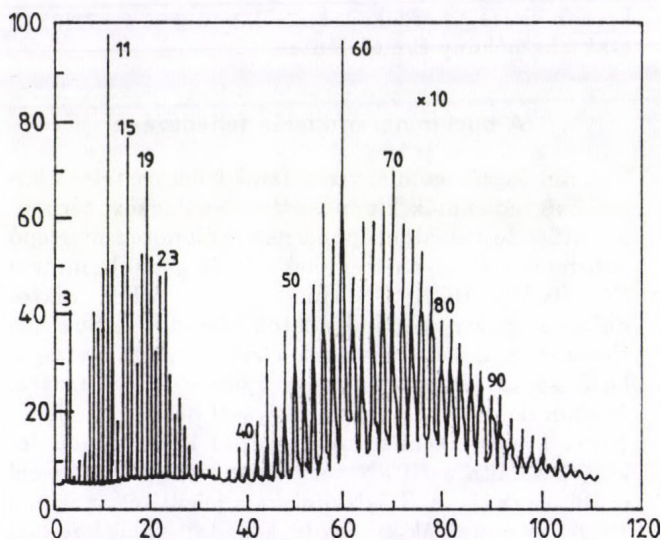
* A Magyar Tudomány 1992. évi 12. számában megjelent, azonos című dolgozat kissé bővített változata.

** KLTE Fizikai-kémiai Tanszék, Debrecen

*** ELTE Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék, Budapest

indokolja, hogy a módszer csak rendkívül kis mennyiségű anyag előállítását tette lehetővé, melyet repülési idő tömegspektrométerrel tudtak azonosítani.) *Smalley* és munkatársai akkoriban félvezeető tulajdonságú klasztereket kívántak előállítani, és akkortájt a SiC_2 -vel folytattak vizsgálatokat. *Kroto* számára kézenfekvőnek tűnt a szénklaszterek előállítására a SiC_2 helyettesítése grafittal, de *Smalley* nem tartotta ezt a kísérletet annyira jelentősnek, hogy miatta megszakítsák folyamatban lévő vizsgálataikat. Időközben az Exxon Annandale-i kutatólaboratóriumában viszont éppen grafittal végeztek kísérleteket a Rice kutatócsoporttal vásárolt berendezéssel.

1984 októberében jelent meg *Rohlfing*, *Cox* és *Kaldor* dolgozata ezekről a vizsgálatokról [13]. Az 1. ábrán bemutatott tömegspektrumból, és a rövidesen bekövetkezett fejleményekből nyilvánvaló, hogy ezek a kutatók a század egyik nagy felfedezését szalasztották el.



1. ábra. Grafit lézernyalábas párologtatásával nyert termékek tömegspektruma

Jól látszik, hogy a képződő, kizárólag szénatomokból álló atomfürdők, klaszterek tömegüket tekintve két csoportra oszlanak. A kisebbek esetében az általános képlet C_n , $2 < n < 30$, a negyvennél több szénatomból állók általános képlete pedig C_{2n} , azaz ezeknél csak a páros számú atomot tartalmazó részecskék léteznek. A tömegspektrumon is látszik, de erre a dolgozatban nincs külön utalás, hogy a C_{60} , és, kisebb mértékben ugyan, a C_{70} , kifejezetten stabilisabb, mint a többi molekula. (A $28 < n < 38$ tartományba eső molekulák éppen csak, hogy kimutathatók a tömegspektrumon.) *Kroto* egyik összefoglaló közleményében [3] pedig egyenesen azt írja, hogy „It is important to note that at this juncture no specific cluster was perceived to be special.”¹

1985 augusztusában, 18 hónappal első látogatása után, a Rice Egyetemről telefonáltak *Kroto*-nak, hogy

¹ „Fontos megjegyezni, hogy ekkor nem tekintettek egyetlen specifikus klasztert kitüntetettnek.”

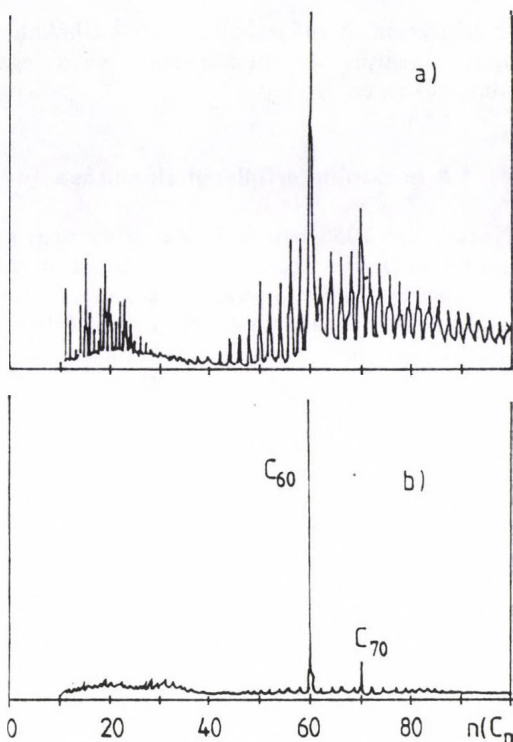
² „A lézer apparátussal nyert legérdekesebb eredmények nem kapcsolódtak a *Kroto* féle szénláncokhoz, hanem az Exxon kutatói által megfigyelt páros szénatomszámú nagy szénklaszterekhez.”

sorot kerítene néhány, általa korábban javasolt grafitos kísérletre. *Smalley* később azt írja, hogy elkerülendő az Exxon csoporttal való felesleges versengést és átlapolást, csak néhány hetet szánt a grafitpárologtatással való bolondozásra (silly game) [4]. Furcsának tűnik azonban, hogy ha valóban el akarták kerülni a versengést és a felesleges ismételtetéseket, akkor miért fogtak egyáltalán a kísérletekhez? Sokkal valószínűbbnek látszik, hogy vagy a houstoni kutatók valamelyikének (talán leginkább *Curl*-nek), vagy *Kroto*-nak feltűnt az, ami elkerülte *Rohlfing*, *Cox* és *Kaldor* figyelmét: a 60, illetve 70 C atomból álló képződmények kissé kiugró stabilitása, és ennek akartak a végére járni.

Kroto Houstonba érkezését három nappal követően, 1985. szeptember 1-én (vasárnap!), kezdtek a kísérlethez, melyben két, egyetemi doktori fokozat elnyeréséért dolgozó egyetemi hallgató (graduate students), *Jim Heath* és *Sean O'Brien* is részt vett. Változtatták a grafit lézeres párologtatásánál alkalmazott gázok minőségét, és ammónia jelenlétében, *Kroto* nagy meglepedésére, a HC_nN molekulák képződését észlelték. Még feltűnőbb volt azonban a 720 tömegszámú, tehát a C_{60} molekulának megfelelő csúcs magasságának változása a kísérleti körülményekkel. (*Smalley*: „Yet the most exciting result with the laser apparatus had to do not with *Kroto*'s carbon chains but with the even-numbered large carbon clusters the Exxon workers had seen before”.)²

Szeptember 4-én, szerdán, már olyan tömegspektrumokat kaptak, melyeken a C_{60} -nak és C_{70} -nek megfelelő csúcsok kiugróan magasak voltak. *Heath* és *Kroto* visszaemlékezése szerint *O'Brien* is, az egész hétvégét kísérletezéssel töltik. Különösen a hélium gáz nyomására és az áramlás sebességére találják a C_{60} mennyiségének változását érzékenynek. Vasárnap, szeptember 8-án pedig már olyan spektrumokat sikerült felvenniük, melyekben az összes többi páros számú C-atomot tartalmazó molekula mennyisége szinte elhanyagolható volt a domináns C_{60} és a C_{70} mellett. A 2. ábra mutatja a megfigyelt munka során kapott tömegspektrumokat.

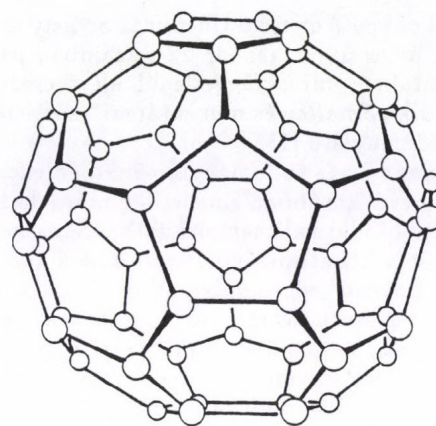
A hatvan, és kisebb mértékben a hetven szénatomból álló molekula kitüntetett stabilitása ezzel kétségtelenné vált, és a csoport tagjai lázasan gondolkodtak a kizárólag szénatomokat tartalmazó molekula lehetséges szerkezetén. Természetesen abból indultak ki, hogy a rétegrácsos szerkezetű grafitban egymáshoz illeszkedő hatszögek vannak, és a lézeres párologtatás okozta rendkívül magas hőmérsékleten ezekből alakul ki valamilyen különlegesen állandó szerkezet. Az kizárható volt, hogy ilyen nagy molekulák esetében egydimenziós szénláncok keletkeznek, de komolyan fontolgatták a kétrétegű szerkezet lehetőségét. Ez azonban szabad vegyértékeket igényelt volna, ami nincs összhangban az észlelt nagy stabilitással, és nem értelmezte a hatvan illetve a hetven atomos molekula kitüntetett stabilitását sem. (Utólag kissé nehéz megérteni, hogy miért nem azonnal háromdimenziós szerkezetre gondoltak, hiszen a klaszterek definíciószerűen háromdimenziósak, és a kísérleteik során alkalmazott berendezés neve: cluster beam apparatus.)



2. ábra. A szeptember 4-én nyert tömegspektrum (a), a szeptember 6-án nyert tömegspektrum (b)

Kroto vetette fel a megbeszélések során *Buckminster Fuller*, az amerikai építész-mérnök-feltaláló-filozófus nevét, és az általa a montreali 1967-es Expo-ra épített hatalmas csarnokot, az ún. geodézikus kupolát. (A geodézikus jelentése *Buckminster Fuller* szóhasználatában: a legrövidebb távolság két pont között egy gömbfelületen. A geodézikus rendszer pedig olyan, közelítőleg gömbalakú szerkezet, melynek alkotó elemei geodézikusak. Ennek megfelelően geodézikus kupolát egy gömb alkalmas szeletelésével lehet nyerni [14].) Nyilván a grafit hatszögös szerkezetére gondolva megkíséreltek egy kizárólag hatszögű lapokból egy hatvan csúcsú poliédert összeállítani, de akkor még nem tudták, hogy *Euler* már a XVIII. században bebizonyította, hogy nem lehetséges szabályos, zárt sokszögű idomot kizárólag hatszögekből felépíteni. Kroto halványan emlékezett rá, hogy az 1967-es montreali világkiállításon látott geodézikus kupola hatszögekből és ötszögekből állt, sőt, hogy egyszer ő maga is összeállított a kisfia számára egy idomot hatszögekből és ötszögekből, és úgy rémlett neki, hogy az idomnak éppen hatvan csúcsa volt. Ha az időkülönbség miatt Angliában nem lett volna éppen késő éjszaka, akkor felhívta volna a feleségét, hogy keresse meg a régi játékot. Hétfőről keddre virradó éjszaka *Smalley* otthon, előbb számítógépes molekulamodellezéssel, majd, amikor ez nem vezetett sikerre, papírból kivágott hatszögekből és ötszögekből megpróbálta ezt az idomot összeállítani. Fáradozását siker koronázta, és másnap reggel Kroto úgy találta, hogy a *Smalley* által épített, csaknem gömbalakú modell megegyezik

³ „A (dolgozatunkban) bemutatott spektrumokból kitűnt, hogy 40-nél több szénatomot tartalmazó klaszterek közül a C_{60} csúcsa a legnagyobb, bár nem teljesen domináns.”



3. ábra. A buckminsterfullerén szerkezete

azzal, amit ő maga évekkorábban a fiának csinált (3. ábra).

Smalley számára valószínűtlennek tűnt, hogy egy ennyire szabályos idom ismeretlen lenne a geometriában. A Rice Egyetem matematikai intézetének igazgatójánál érdeklődött, aki kisvártatva megadta a választ: persze, hogy régóta jól ismert, egyébként a (modern) labdarúgás pontosan ilyen szerkezetű. Most már az volt a legnagyobb feladat, hogy megfelelő nevet találjanak a C_{60} számára. A következő ötletek merültek fel: footballene, soccerene, soccerballene (az európai labdarúgás amerikai neve soccer) stb., végül Kroto javaslatát fogadták el: *buckminsterfullerene*. Igaz, hogy egy kicsit hosszú, de eléggé feltűnő, és emléket állít egy jelentős alkotónak, akinek a munkája közvetve ugyan, de kétségtelenül hatást gyakorolt a szerkezet felderítésére. A hosszú név helyett elterjedten használják a becző *buckyball*-t, mi már csak azért is jogosult, mert *Buckminster Fuller*-nek is *Bucky* volt a beceneve. (Az elfogadott nevezéktani szabályok szerint a buckminsterfullerén neve 360 betűhelyet igényel.) A *Nature*-nek 1985. szeptember 11-én küldték el a „ C_{60} : Buckminsterfullerene” című dolgozat kéziratát. A szerkesztőségbe 13-én érkezett közlemény a folyóirat 1985. november 14-i számában jelent meg [15]. A folyóirat címlapján ún. cover art-ként, közölték a buckminsterfullerén vázszerkezetét. Az alig kétoldalas dolgozat már felvillantja az új molekula származékai előállításának lehetőségeit is, beleértve az olyanokét, melyekben a szénatomokból álló kalitka belseje is tartalmaz atomokat. Talán nem érdektelen rámutatni, hogy ebben a közleményben még a következőképpen idézik *Rohlfing*, *Cox* és *Kaldor* munkáját: „In the mass spectra displayed [in their paper], the C_{60} peak is the largest for cluster sizes of > 40 atoms, but it is not completely dominant”³. A későbbi közleményekben már elhalványodik az Exxon csoport munkájának jelentősége.

A Houston-i vizsgálatokkal egyidőben *Haymet* kvantumkémiai megfontolásokból arra a következtetésre jutott, hogy a csonkított ikozaédes szerkezetű, általa footballene-nek nevezett C_{60} molekula stabilis, benne két egymáshoz közeli érték, 1,4 Å körüli, C-C kötéshosszal kell számolni, és hogy elvileg kisméretű fématomok zárhatók a szénatomok alkotta kalitkába [16]. *Haymet* dolgozata 1985. október 9-én került a

Journal of the Americal Chemical Society szerkesztőségébe, és az 1986. január 22-i számban jelent meg. Dolgozatában, mint függetlenül elért eredményekre hivatkozik „Smalley és munkatársai” közlésre benyújtott eredményeire [15].

Tudományos és tudománytörténeti érdekesség, hogy néhány évvel korábban elméletileg már jelezték a csupán szénből álló kalitkamolekulák létezésének lehetőségét, sőt a kvantumkémiai számítások alapján megadták a hatvan szénatomból álló molekula csonkított ikozaéderez szerkezetét és aromás karakterét [17,18]. Ezek a munkák azonban csak egyetlen kutató, Chapman figyelmét keltették fel, aki számos sikertelen kísérletet tett a C_{60} molekula szintézisére [19].

Ugyancsak érdekes, hogy 1966-ban a New Scientist tudományos eszmefuttatási rovatában David Jones, Daedalus álnéven, arról írt [20], hogy diszkontinuitás van a gázok hozzávetőleg 0,001, valamint a folyadékok és szilárd anyagok 0,5–25 relatív sűrűsége között. Ezt az irt talán a grafitból magas hőmérsékleten, szennyezések hatására képződő, belül üres gömbalakú molekulák tölthetők be, mert számításai szerint a 0,1 mikron átmérőjű molekulák sűrűsége mintegy 0,01. Azt is felvetette, hogy az ilyenfajta molekuláknak olyan tulajdonságai lehetnek, amelyek számos gyakorlati alkalmazást tennének lehetővé. Az sem került el figyelmét, hogy lehetőség lenne különböző molekulák bevitelére is e „grafit” gömbök belsejébe.

Az ötszög-szabály

A vizsgálatok kezdetétől nyilvánvaló volt, hogy a C_n molekulák közül egyesek különösen stabilisak. Kroto fogalmazta meg először azokat az empirikus szabályokat, melyek értelmezik a rendkívüli stabilitásbeli különbségeket [21], maga az ötszög-szabály elnevezés Smalley-től származik, ő a szabály felismerését is magának tulajdonítja, de csak Kroto-énál későbbi dolgozatokra hivatkozik [22].

A Kroto-féle szabályok a következők:

1. A szerkezetben minden egyes C atom három másik C atomhoz kapcsolódik, egyhez kettős, kettőhöz pedig egyes kötéssel. Így csak páros számú atomokból felépített kalitkák képződhetnek, amelyekben nagyszámú rezonancia szerkezet lehetséges, pl. a C_{60} molekulában 12 500.
2. A molekulát kizárólag 5 és 6 tagú gyűrűk építik fel. A kalitkában 12 ötszögnek kell lennie, a hatszögek száma nem korlátozott.
3. Azok a szerkezetek különösen stabilisak, amelyekben minden egyes ötszöget hatszögek vesznek körül, mint pl. a korannulén molekulában. A kalitka stabilitása annál kisebb, minél több ötszög érintkezik egymással.

Annak a kalitkamolekulának, melyre e szabályok érvényesek és amelyben valamennyi ötszög izolálva van, azaz csak hatszögekkel érintkezik, legalább 60 atomból kell állnia, a következőnek pedig 70-ből. Ez megfelel a legelső tömegspektrometriás méréseknek, és a későbbi preparatív tapasztalatoknak. Az a legkisebb kalitkamolekula pedig, amelyben legfeljebb két

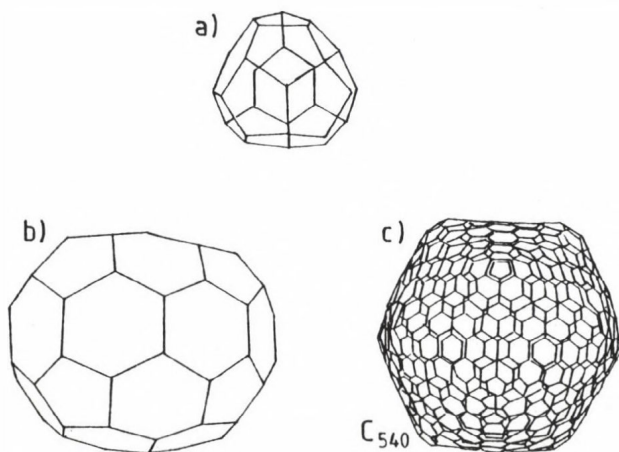
ötszög érintkezik egymással 50 atomból áll. Ahhoz pedig, hogy elkerüljük négy ötszög érintkezését, legalább 28 atom szükséges.

A buckminsterfullerén előállítása

A Nature-ban 1985-ben megjelent közlemény nyomában nagy érdeklődést keltett világszerte, számos laboratóriumban kezdtek el a pusztán szénatomokból álló kalitkamolekulák felvetette elméleti és kísérleti problémákkal foglalkozni. Ezeknek a munkáknak természetesen gátat szabott az, hogy a lézeres grafitpárolgatótatás során csak rendkívül kis mennyiségű buckminsterfullerén keletkezett. Hatalmas lökést adott e terület fejlődésének az, hogy — öt évvel az említett közlemény megjelenése után — sikerült a buckyball-t viszonylag nagy mennyiségben kristályos állapotban előállítani.

Érdekes módon, éppen úgy, mint a felfedezéshez, az előállításához is az asztrofizikai vizsgálatokon keresztül jutottak el a kutatók [23]. A csillagközi anyag spektrumának értelmezésére a 70-es években az Arizonai Egyetemen grafit elpárolgatótatásával, és a gőz kondenzálásával nyert korom spektrumát vizsgálták. Bár bizonyos hasonlóságok mutatkoztak a csillagközi tér spektrumával, az eltérések túlságosan nagyok voltak, semhogy megnyugtató lehetett volna a hozzárendelés, ezért e kísérleteket abbahagyták. 1983–84-ben Donald Huffman kutatóévét a heidelbergi Max Planck Intézetben töltötte, ahol a szintén asztrofizikus Wolfgang Krätschmer-rel folytatták grafitkorom vizsgálatukat. Az elpárolgatótatás során a He nyomását 100 torr körül tartva 220 nm közelében két kis maximumot észleltek. Felvetődött annak a lehetősége, hogy a szénnek valamilyen allotróp módosulata okozta a spektrális tulajdonságokat, de végülis ezt a magyarázatot nem tartották valószínűnek. 1988-ban Krätschmer a grafitkorom spektrumában az infravörös tartományban négy nagyobb csúcsot talált. Ez megegyezett azzal, ami az ikozaéderez C_{60} molekula spektrumától várható volt. 1989-ben egy, a „Dusty Objects in the Universe” című konferencián tartott előadásukban Krätschmer, Lamb, Fostiropoulos és Huffman felvetették annak a lehetőségét, hogy a grafitból nyert korom spektruma jellegzetes UV és infravörös maximumai a C_{60} -hoz rendelhetők [24]. Amikor pedig a tiszta ^{13}C -ből nyert termék spektrumában az IR vonalak a ^{12}C és a ^{13}C atomtömegei aránya négyzetgyökének megfelelő mértékben tolódtak el, feltevéseit bizonyítottan tekintették [25]. Krätschmer azt találta, hogy a grafitkorom egy része benzolban vörös színnel oldódik. Kiderült, hogy a kioldott rész C_{60} -ból és, kisebb mennyiségben, C_{70} -ból áll. Ez a felfedezés most már kínálta a lehetőséget a buckminsterfullerén nagyobb mennyiségének előállítására. Grafielektrodokat joule hővel hevítettek 100 torr He-atmoszférában, és a grafitgőz kondenzálásával nyert kormot benzollal extrahálták. Az oldat színe a koncentrációtól függően a borvöröstől a barnáig változott, beszáradása után áteső fényben vörösbarna, ráeső fényben fémnek tűnő lemezek maradtak vissza. Ezek a kristályok a szénnek egy új allotróp

módosulatát jelentették, melyet *fullerit*-nek neveztek el [26]. Tömegspektrometriás kísérletekkel megállapították, hogy az anyag túlnyomórészt C_{60} -ból áll, és még a következő fulleréneket tartalmazza: C_{70} , C_{58} , C_{56} , C_{54} , C_{52} . Meghatározták a kristályok szerkezetét röntgendiffrakcióval, valamint az ir, uv és látható tartományban mutatott spektrumukat. Az eredményeket összegző, viszonylag hosszú dolgozatot a Nature igen gyorsan közölte: a kézirat 1990. augusztus 7-én érkezett a szerkesztőségbe, szeptember 7-én fogadták el közlésre, és a szeptember 27-i számban jelent meg. A címdalán közölték a fullerit kristályokról készült mikroszkópos felvételt. A kéziratot augusztus 10-én telefaxon kapta meg lektorálásra *Kroto*, akit elkeserített, hogy a dolgozat szerzői előállították a szilárd buckyball-t, és megállapították, hogy az benzolban vörös színnel oldódik. Ugyanis csak néhány nappal korábban ugyanezt a megfigyelést tette laboratóriumában munkatársa, *Hare*, a grafit lézeres párologtatásával nyert kis mennyiségű korommal. Nem késlekedett azonban, hogy nyomban elfogadja közlésre a dolgozatot, és kérje a Nature szerkesztőjét, hogy tolmácsolja a szerzőknek gratulációját [3]. Egy 1990-ben megjelent közlemény [27] lábjegyzete szerint *E.S. Lewis*, a Rice Egyetem munkatársa, 1985 szeptemberében, amikor először hallotta a buckyball felfedezését, azt kérdezte „Why don't you get some soot and extract it?”⁴, de a szerzők nem indokolják öt éves késlekedésüket. Viszont egy másik, összefoglaló közleményükben [28] azt írják, hogy a lézeres kezeléssel nyert koromból benzollal nem oldódott ki semmi, ami elentétes *Hare* megfigyelésével. Egy további furcsaság: *Smalley* egyik összefoglaló közleményében [22] egy korábbi dolgozatukra [29] úgy hivatkozik, mítha abban már leírták volna a lézeres párologtatással nyert grafit korom benzolos extrakcióját, de a dolgozatban erről nem történik említés.



4. ábra. Néhány fullerén szerkezete: a) C_{28} ; b) C_{70} ; c) C_{540}

Az extrakcióval előállított anyag több fullerén keveréke volt. Hamarosan több kromatográfias eljárást dolgoztak ki a fullerének szétválasztására [30–32]. A C_{70} -nek meghatározták a röntgen-szerkezetét is, ami a korábbi elméleti megfontolásoknak megfelelően,

⁴ „Miért nem vettem egy kis kormot és extraháltam azt?”

ugyancsak 12 ötszöget tartalmaz és alakja a rugby labdára emlékeztet (4b. ábra).

A mai kutatások fényében a szénnek természetesen nem három allotróp módosulatát ismerjük, hanem igen sokat, hiszen egyre több fullerént állítanak elő tiszta állapotban, és mindegyikük külön módosulatlak tekintendő.

A buckminsterfullerén szerkezete, fizikai és kémiai tulajdonságai

A C_{60} a lehető leghabzólyosabb molekula. Ez tükröződik abban, hogy mindegyik szénatomja egyenértékű, ennek megfelelően csak egyetlen vonal jelentkezik az NMR spektrumban [33]. Lapcentrált köbös rácsban kristályosodik, sűrűsége $1,7 \text{ g/cm}^3$. A csaknem gömbalakú molekula átmérője 710 pm . A molekularácsban a C_{60} molekulák középpontjának távolsága 100 pm . A molekulában két C–C távolság határozható meg: 140 , illetve 143 pm . Az elektromosságot nem vezeti. Számos szerves oldószerben oldódik, az aromás szénhidrogénekben jobban, mint az alifásokban.

A C_{60} és a C_{70} metilén-kloridos és toluolos oldata esetében egy különleges optikai viselkedést találtak, nevezetesen azt, hogy az oldatok fényelnyelése nagyon függ a fény intenzitásától [34].

Meghatározták a C_{60} néhány termodinamikai jellemzőjét [35,36]. Sajnos egyelőre nem ismerjük a buckminsterfullerén képződési entrópiáját, aminek a nagy stabilitás termodinamikai értelmezése szempontjából lenne jelentősége.

A C_{60} -at kezdetben kémiaailag renyhének vélték, és a kis reakcióképességet a molekula különlegesen szimmetrikus szerkezetével, a rendkívüli, nagyszámú rezonanciaszerkezettel értelmezték. Hamarosan kiderült azonban, hogy ez helytelen, sőt, hogy a buckminsterfullerénnek rendkívül változatos reakciói vannak. Annak ellenére, hogy a C_{60} reakcióinak vizsgálata alig három éve kezdődött el, máris olyan sok ismeretünk van, hogy itt csak a főbb reakció-, illetve vegyülettípusokat említhetjük meg. Előre kell azonban bocsátanunk, hogy a rendkívüli kísérleti nehézségek, a C_{60} még mindig igen drága volta (1 g , $2\text{--}12\%$ C_{70} -et tartalmazó buckminsterfullerén ára $7\,980$ francia frank, mintegy $120\,000 \text{ Ft}$ [37]) miatt, aminek következtében csak igen kis mennyiségekkel dolgoznak, továbbá a kivételesen nagy verseny és a remélt nagy gyakorlati jelentőség következtében, bizonyosan számos nem, vagy nem teljesen reprodukálható eredménnyel találkozhatunk a következő egy-két évben. Az előállítás valójában gyakran csak az adott vegyület létezésének a jelzését jelenti. Még azokban a ritka esetekben, amikor a kapott anyag elemanalízisét is elvégezték, sem adják meg az előállított anyag mennyiségét, a termelést.

Fullerén vegyületek

Intersticiális vegyületek

A C_{60} molekulák alkotta rácsba alkálifém-atomok, illetve jód molekulák épülhetnek be. Az alkálifém gőzével kezelt buckminsterfullerénből Me_nC_{60} ($Me=K, Rb, Cs; 1 < n < 6$) összetételű vegyületeket állítottak elő [38]. Ezeknek a szupravezetés a legfontosabb tulajdonsága. Az eddig elért legmagasabb szupravezetési hőmérséklet 33 K. (Közölték ugyan [39], hogy a Rb-mal és Tl-mal együttesen dópolt C_{60} 45 K-en is szupravezető, de ezt a közlést visszavonták [40].)

Bár a $C_{60}I_4$ összetételű anyag röntgenszerkezete azt mutatja, hogy I_2 molekulák vannak a C_{60} molekulák között [41], valószínűbbnek látszik, hogy kovalens C-I kötés kialakulásával kell számolnunk.

Molekulavegyületek

Várható, hogy a fullerének a molekulavegyületek egész sorát képezik. Jóddal hexános oldatban a látható spektrum változása jelez gyenge kölcsönhatást, és szilárd állapotban is előállítható egy adduktum, melyből a jód túlnyomó része már $100^\circ C$ alatt eltávozik [42].

Különlegesen érdekes, hogy a C_{60} γ -ciklodextrinnel vízben oldódó adduktumot képez, míg α és β -ciklodextrinnel nincs reakció, mert ezek az utóbbi makrociklusok nem elég nagyok a C_{60} befogadására [43].

Endohedrális vegyületek

Nyomban a felfedezést követően már azt is közölték, hogy a lantan(III)-klorid oldattal átitatott grafit lézernyalábos párologtatásával olyan buckyball keletkezik, melynek belsejében van egy La atom [44]. Smalley és munkatársai [45] módszert dolgoztak ki a La-tartalmú fullerének viszonylag nagyobb mennyiségének előállítására és tömegspektrometriás kísérleteik alapján számos endohedrális fullerén képződését találták. Azt, hogy egy atom a fullerén belsejében van, a következőképpen jelölik: $M@C_n$. Ha a fullerénmolekulához kívülről is kapcsolódnak atomok, akkor az előbbi molekularészt zárójelbe írják, a zárójelen kívülre írják azokat az atomokat, melyek kívülről kapcsolódnak a fullerénhez. Különlegesen érdekesekek azok a fotofragmentációs kísérletek, melyek szerint a fullerének lépésenként két szénatomot vesztenek és csak akkor esnek szét, ha elérik a C_{32} molekulát. Ha viszont valamilyen fém van a fullerén belsejében, akkor a fématom méretének megfelelően már jóval nagyobb kritikus szénatom szám esetében szétesik a molekula [46]. Ha a grafit elpárologtatását $Fe(CO)_5$ atmoszférában végzik, akkor $(Fe@C_{60})$ keletkezik [47].

Ennek a vegyülettípusnak a mélyebb ismeretét, esetleges gyakorlati alkalmazási lehetőségei felderítését nagyban akadályozza, hogy makroszkópikus (legalább 1 mg körüli) mennyiségben még egyiket sem sikerült előállítani.

Az azonban máris egyértelmű, hogy a szénatomok alkotta kalitka belsejében lévő fém és a szénatomok között kémiai kötés jön létre, és ennek következtében lényegesen megváltozhat a molekula stabilitása. Smalley és munkatársai vizsgálatai szerint a $La@C_{82}$ [45], illetve az $U@C_{28}$ [48] különlegesen stabilis. Ez utóbbiban minden bizonnyal U^{4+} kapcsolódik a szénklaszter négy atomjához.

Már arra is több példát találtak, hogy a fullerénmolekulában több fématom foglal helyet: $La_2@C_{80}$ [49]; $Sc_3@C_{82}$ [50].

Ezohedrális vegyületek

Elsőként a $C_{60}H_{36}$ összetételű vegyületet állították elő a buckyballból cseppfolyós ammóniában fém lítiummal és t-butilalkohollal [27]. Megállapították, hogy enyhe oxidációval a C_{60} nyerhető vissza.

A C_{60} fluór gázzal lassan reagál, és átlagban 50 F atom kapcsolódik egy C_{60} molekulához [51]. A fluór-származékok vízzel gyorsan reagálnak, de a reakció — hidrofób sajátáguk miatt — gyorsabban játszódik le vizet tartalmazó szerves oldószerekben. Klórral illetve brómmal a reakció magasabb hőmérsékleten játszódik le és főleg a $C_{60}Cl_{24}$, illetve a $C_{60}Br_2$ és $C_{60}Br_4$ összetételű vegyületek keletkeznek [52].

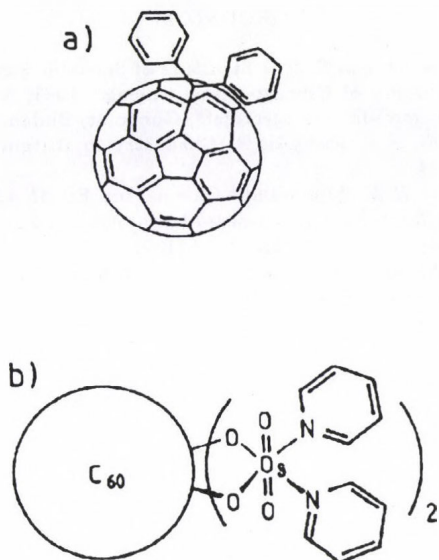
A klórvegyületekből Friedel-Crafts reakcióval [53], vagy C_{60} -ból és benzolból vas(III)-klorid és bróm jelenlétében 2–3 órás forralás hatására [54] polifenil származékok keletkeznek. Ez utóbbi esetben $C_{60}Ph_{12}$ képződik a legnagyobb mennyiségben. Ultraibolya fény hatására oxigénnel telített benzolos oldatban epoxid keletkezik [55]. Hosszabb idő alatt bekövetkezik a C_{60} molekula degradációja [56].

Wudl és munkatársai [57] a fullerének egy különleges reakcióját fedezték fel. C_{60} -at difenil-diazometánnal kezelve a fullerén kalitka bővülését, a $C_{61}(C_6H_5)_2$, általuk difenil-fulleroidnak nevezett vegyület képződését találták (5a. ábra). Később számos rokonszármazékot, továbbá sokszorososan bővített fulleroidokat fedeztek fel [58].

Wudl rámutatott a fullerénalapú polimerek két típusának lehetőségére [58]. Az egyikben maguk a fullerénmolekulák alkotják a láncot, a másikban pedig egy polimerlánchoz kapcsolódnak a fullerénmolekulák. Már vannak kísérleti bizonyítékok az ilyen polimerek létezésére.

A fullerének funkcionálásával kapcsolatos legnagyobb probléma a lehetséges izomerek nagy száma, és a különböző reakciótermékek, közöttük az izomerek elválasztása.

Máris látszik, hogy a fulleréneknek igen gazdag koordinációs kémiája fejlődik ki. A C_{60} egyrészt egy sor alacsony oxidációs állapotú, megfelelő ligandumhoz kapcsolódó fémmel (Ru, Pd, Pt, Ni) létesít kötést [59], másrészt ozmium-tetraoxiddal különböző aminok jelenlétében úgy reagál, hogy a fullerén két szomszédos szénatomjához az ozmium oxigénatomokon keresztül kapcsolódik (5b. ábra) [60]. Az amintól és a reaktánsok arányától függően különböző összetételű vegyületek képződnek.



5. ábra. a) A difenil- C_{60} szerkezete; b) a $C_{60}(OsO_4)(4\text{-}a\text{-butil-piridin})_2$ szerkezete

A C_{60} elektrokémiája

A buckminsterfullerén ciklikus voltametrias kísérletek szerint reverzibilisen redukálható [27, 61]. A körülményektől függően C_{60}^- – C_{60}^{6-} ionok keletkeznek. A lépcsőzetes redoxipotenciál értékek -60°C -on, toluolos oldatban a következők: $-0,82$; $-1,26$; $-1,82$; $-2,33$; $-2,89$; $-3,34$ V [61]. Ezek, a buckideknek is nevezett ionok, valamint az oxidációval nyerhető fullerén kationok, minden bizonnyal lényeges szerepet játszanak majd a fullerének gyorsan terebélyesedő kémiájában.

Nagyobb molekulatömegű fullerének

Már az első lézernyalábos — tömegspektrometriás kísérletek jelezték a nagyobb atomtömegű szénmolekulák létezését, a grafit elpárolgatatásával nyert korom kromatográfiás elválasztásával pedig C_{76} , C_{78} és C_{80} -at nyertek. Az is kiderült, hogy több izomer, közöttük királis fullerének is keletkeznek [62].

Meglepő eredményre vezetett a magasabb fullerének molekulamodelljeinek vizsgálata [63]. Nevezetesen, a C_{540} nem gömbalakú, bár ikozaéderes szimmetriájú (4c. ábra). Lehetséges, hogy ez a szerkezet felel meg az Iijima által talált, a grafit elpárolgatatásával nyert mikrorészecskéknek [64]. Újabban Iijima elektronmikroszkópiái vizsgálatai során nanométer nagyságrendű mikrocövecskék képződését észlelte [65]. Ezekben kizárólag hatszögös struktúrák vannak (a mikrocövecskék nem zártak!). A méretre pontosabban utalóan nanocövecskéknek a grammnyi mennyiségben való előállítását is kidolgozták [66]. Remélhető, hogy ezek hamarosan fontos gyakorlati alkalmazáshoz jutnak.

A nagyobb molekulatömegű fullerének vizsgálatát nagyon megnehezíti, hogy a nyers koromból magasabb forráspontú oldószerrel is csak a legfeljebb 250 C atomot tartalmazó molekulák oldhatók ki, de még

ezek elválasztása sem megoldott. Így azután az sem teljesen bizonyos, hogy a magasabb fullerének is kalitkaszerűek. Lehetséges, hogy a klaszterek belsejében is vannak valamilyen elrendezésben egymáshoz, illetve a külső vázatomokhoz kapcsolódó szénatomok.

Fullerének keletkezése szenesedési folyamatokban

A különböző szénhidrogének égésekor is észlelték szénklaszterek képződését. Löffler és Homann szerint [67] benzol és acetilén lángjában számos fullerén keletkezik, éspedig a benzol lángjában nagyobb koncentrációban és más koncentrációeloszlásban. Howard és munkatársai [68] azt találták, hogy a benzol égésekor keletkező koromban a körülményektől függően 0,003–9% között változik a C_{60} és C_{70} együttes mennyisége. Természetesen a korom mennyisége is függ az égés körülményeitől. Kísérleteik során optimálisan 2,8 g/kg benzol volt a két fullerén együttes mennyisége. Nem találtak viszont fulleréneket a bután égésekor, a bután pirolízisekor, valamint a trinitrotoluol robbanásakor nyert koromban, valamint a dízelmotorok füstgázában [69].

A különböző szerves vegyületek lézeres elpárolgatatásakor ugyancsak keletkeznek fullerének [70]. Ha toluol és más aromás vegyületekben folyadékfázisban grafit vagy „glassy carbon” elektródok között nagyfeszültségű (30 000 V) kisüléseket hozunk létre szenesedés következik be, és a legkülönbözőbb policiklusos aromás szénhidrogének mellett C_{60} is keletkezik [71]. Nincs számottevő szenesedés, és nem mutatható ki C_{60} , ha a kisüléseket hexánban vagy ciklohexánban létesítjük. Nem sikerült viszont a C_{60} kimutatása akkor, ha toluolban grafit elektródok között kifesztültségű (24 V) kisüléseket hozunk létre [72].

Nem keletkezik benzolban oldható vegyület a cukorok kénsavas szenesedésekor [73]. Egyértelműnek látszik, hogy a fullerének csak a magas hőmérsékletű szenesedési reakciók esetén képződnek. A korom képződésének mértéke, valamint a korom fulleréntartalma nyilvánvalóan függ a láng hőmérsékletétől. A magas hőmérsékletre oxigénfeleslegre van szükség, de ekkor a koromképződés kismértékű. Valószínű, hogy a fullerénképződés szempontjából előnyös lenne az oxidatív pirolízis, azaz külső hő segítségével végzett részleges oxidáció alkalmazása. C_{60} képződését mutatták ki a levegőáramban 1200°C -ra hevített polisztirol-divinilbenzol kopolimer szenesedésekor, de nem keletkezett C_{60} hasonló körülmények között latexből [74]. Ezek a megfigyelések arra mutatnak, hogy a fullerének képződéséhez elengedhetetlen, de legalábbis nagyon előnyös, hogy a kiindulási vegyület gyűrűket tartalmazzon.

Önként felmerül a lehetőség, hogy fullerének a természetes szenesedési folyamatok során is keletkeztek. Egészen 1992 júliusáig azonban nem számoltak be fullerének kimutatásáról természetes anyagokban, de jelezték, hogy nem sikerült kimutatni ezeket különböző objektumokban, pl. széntartalmú meteoritokban. Bussek, Tsipursky és Hettich elektronmikroszkópiái, valamint tömegspektrofotometriás mérésekkel C_{60} -at és C_{70} -et mutattak ki a karéliei shungit nevű nagy szén-

tartalmú ásványban [75]. az ellenőrző kísérletek szerint a talált fullerén nem műtermék, azaz nem az analitikai folyamat során keletkezett, hanem eredetileg jelen volt az ásványban. Egyelőre ismeretlen a fullerének keletkezési mechanizmusa ebben a prekambriumi ásványban.

Fullerénanalógok és heterofullerének

Önként kínálkozik a kérdés, hogy kizárólag a szén sajátossága e a kalitkamolekulák képzése, vagy ilyenekkel más elemek esetében is számolhatunk. Elsősorban a szilícium és a bór esetében várható fullerénanalógok képződése, de természetesen nem lehet eleve elvárni, hogy az esetleg létező diszkrét kalitkamolekulák fizikai sajátosságai hasonlóak lesznek a fullerénekéhez, pl. oldódási tulajdonságai tekintetében. Ez teljesen természetes, ha arra gondolunk, hogy milyen nagy különbségek vannak a periódusos rendszer ugyanazon oszlopába tartozó elemek hasonló szerkezetű módosulatai között.

Máris értek el eredményeket a heterofullerénekkal kapcsolatban. Megállapították a $C_{59}B$ és a $C_{54}B_6$ képződését grafit és bór-nitrid keverékének lézeres párologtatásakor [76]. Számításokat végeztek a $C_{12}B_{24}N_{24}$ összetételű bór-azaro-fullerén stabilitására vonatkozóan [77]. Ezek alapján valószínű, hogy lehetőség nyílik majd ilyen heterofullerének előállítására.

Távlatok

Az előzőekben felvázoltak talán valószínűsítik, hogy a fullerének felfedezése valóban rendkívüli esemény volt a tudomány történetében. A különböző kérdésekkel foglalkozó közlemények száma már jóval meghaladja az ezret, növekedésük exponenciális. A Science c. folyóirat 1991-ben az év molekulájának jelölte meg a buckyballt. Egyre-másra rendeznek szimpóziumokat, egyes folyóiratok teljes számot szenteltek a fullerénkémia különböző kérdéseinek. Japánban 500 tagja van egy fullerénkémiai társaságnak. 1993-ban indul a Fullerene Science and Technology című, kizárólag a fullerének kémiájával foglalkozó folyóirat. A tudományos jelentőség aligha kétséges, de ahhoz, hogy a fullerének és származékaik a mindennapi gyakorlat számára is hasznosak legyenek, még számos feltételnek kell teljesülnie. Mindenekelőtt olyan eljárást kell találni, melynek segítségével a fulleréneket a jelenleginél nagyságrendekkel olcsóbban lehet előállítani. Csak ezután remélhető, hogy olyan mennyiségben fogják a legkülönbözőbb fullerénszármazékokat előállítani, ami lehetővé teszi fizikai, kémiai és biológiai tulajdonságaik beható vizsgálatát. Az szinte elképzelhetetlen, hogy a csillagászati számú vegyületek között ne legyenek nagy számban olyanok, melyek említett tulajdonságai a gyakorlat számára is felhasználhatóvá teszik őket. Aligha lehet kétséges, hogy a szívós munka meghozza gyümölcsét.

A kézirat beérkezett: 1993.jan.18.

IRODALOM

- [1] Kuhn, Thomas S.: The Structure of Scientific Revolutions, University of Chicago Press, Chicago, 1961; A tudományos forradalmak szerkezete, Gondolat, Budapest, 1984.
- [2] Wotiz, J. — Rudofsky, S.: Chemistry in Britain 20, 1093 (1984).
- [3] Kroto, H.W.: Angewandte Chemie, Int. Ed. 31, 111 (1992).
- [4] Smalley, R.E.: The Sciences March/April p. 22 (1991).
- [5] Tauber, G.: Science 253, 1476 (1991).
- [6] Eastmond, R. — Johnson, T.R. — Walton, D.R.M.: Tetrahedron 28, 4604 (1972).
- [7] Alexander, A.J. — Kroto, H.W. — Walton, D.R.M.: J. Mol. Spectr. 62, 175 (1976).
- [8] Avery, L.W. et al.: Astrophys. J. 205, L173 (1976).
- [9] Kirby, C. — Kroto, H.W. — Walton, D.R.M.: J. Mol. Spectr. 83, 261 (1983).
- [10] Kroto, H.W. et al.: Astrophys. J. 219, L133 (1978).
- [11] Broten, N.W. et al.: Astrophys. J. 223, L105 (1978).
- [12] Dietz, T.G. — Duncan, M.A. — Powers, D.E. — Smalley, R.E.: J. Chem. Phys. 74, 6511 (1984).
- [13] Rohlfing, E.A. — Coz, D.M. — Kaldor, A.: J. Chem. Phys. 81, 3322 (1984).
- [14] Kenner, Hugh: Bucky, A guided tour of Buckminster Fuller, Morrow & Co., New York, 1973, p. 318.
- [15] Kroto, H.W. et al.: Nature 318, 162 (1985).
- [16] Haymet, A.D.J.: J. Amer. Chem. Soc. 108, 319 (1986).
- [17] Osawa E.: Kagaku 25, 854 (1970) (japán nyelven); Chemical Abstract 74, 75698v (1971).
- [18] Bochvar, D.A. — Galpern E.G.: Doklady Akad. Nauk. 209, 610 (1973); Chemical Abstracts 79, 17877v (1973).
- [19] A University of California in Los Angeles-en Orville Chappman irányításával több doktori értekezés készült a szintetikus vizsgálatokról.
- [20] Jones, D.E.H. (Daedalus): New Scientist 32, Nov. 3. p. 245 (1966).
- [21] Kroto, H.W.: Nature 329, 529 (1987).
- [22] Smalley, R.E.: Acc. Chem. Res. 25, 98 (1992).
- [23] Huffman, D.R.: Physics Today Nov. p. 22. (1991).
- [24] Krätschmer, W. — Fostiropoulos, K. — Huffman, D.R.: in Dusty Objects in the Universe, Kluwe, Dordrecht, p. 89 (1990).
- [25] Krätschmer, W. — Fostiropoulos, K. — Huffman, D.R.: Chem. Phys. Lett. 17, 167 (1990).
- [26] Krätschmer, W. — Lamb, L.D. — Fostiropoulos, K. — Huffman, D.R.: Nature 347, 354 (1990).
- [27] Haufler, R.E. et al.: J. Phys. Chem. 94, 8634 (1990).
- [28] Curl R. F. — Smalley, R.E.: Scientific American, October, p. 32 (1991).
- [29] Zhang, Q.L. et al.: J. Phys. Chem. 90, 525 (1986).
- [30] Allemand, P.M. et al.: J. Chem. Soc. Chem. Comm. 1432 (1990).
- [31] Vassallo, A.M. — Palmisano, A.J. — Ppang, L.S.K. — Wilson, M.A.: J. Chem. Soc. Chem. Comm. 60 (1992).
- [32] Fetzer, J.C. — Gallegos, E.J.: Polycyclic Aromatic. Comp. 2, 245 (1992).
- [33] Taylor, R. — Haw, J.P. — Abdul-Sada, A.K. — Kroto, H.W.: J. Chem. Soc. Chem. Comm. 1423 (1990).
- [34] Tutt, L.W. — Kost, A.: Nature 356, 225 (1992).
- [35] Steele, W.V. et al.: J. Phys. Chem. 96, 4731 (1992).
- [36] Chen, H.S. — Kortan, A.R. — Haddon, R.C. — Fleming, D.A.: J. Phys. Chem. 96, 1016 (1992).
- [37] Strem Catalog No. 14., p. 26 (1992).
- [38] Haddon, R.C.: Acc. Chem. Res. 25, 127 (1992).
- [39] Iqbal, Z. et al.: Science 254, 826 (1991).
- [40] Iqbal, Z. — Baughman, B. L. — Ramakrishna, S. — Khare, N. S. — Murphy, H. J. — Bornemann, D. E. — Morris, D. E.: Science 256, 950 (1992).
- [41] Fischer, J.E. — Heiney, P.A. — Smith, A.B.: Acc. Chem. Res. 25, 112 (1992).
- [42] Beck, M.T. — Kéki, S. — Balázs, É.: Fullerene Science and Technology 1, 119 (1993).

- [43] *Andersson, Th.* et al.: J. Chem. Soc. Chem. Comm. 604 (1992).
- [44] *Heath, J.R.* et al.: J. Amer. Chem. Soc. 107, 7779 (1985).
- [45] *Chai, Y.* et al.: J. Phys. Chem. 95, 7564 (1991).
- [46] *Weiss, F.D.* et al.: J. Amer. Chem. Soc. 110, 4464 (1988).
- [47] *Predeep, T.* et al.: J. Amer. Chem. Soc. 114, 2272 (1992).
- [48] *Smalley, R.E.* et al. ismerteti *Baum, R.M.*: Chem. Eng. News 70, June 1 (p 25) (1992).
- [49] *Alvarez, M.M.* et al.: J. Phys. Chem. 95, 10561 (1991).
- [50] *Yannoni, C.S.* et al.: Science 256, 1191 (1992).
- [51] *Taylor, R.* et al.: J. Chem. Soc. Chem. Comm. 665 (1992).
- [52] *Olah, G.A.* et al.: J. Amer. Chem. Soc. 113, 9385 (1991).
- [53] id. *ibid.* 113, 9387 (1991).
- [54] *Taylor, R.* et al.: J. Chem. Soc. Chem. Comm. 667 (1992).
- [55] *Creagan, K.M.* et al.: J. Amer. Chem. Soc. 114, 1103 (1992).
- [56] *Taylor, R.* et al.: Nature 351, 277 (1991).
- [57] *Suzuki, T.* et al.: Science 254, 1186 (1991).
- [58] *Wudl, F.*: Acc. Chem. Res. 25, 157 (1992).
- [59] *Fagan, P.J.* — *Calabrese, J.C.* — *Malone, B.*: Acc. Chem. Res. 25, 134 (1992).
- [60] *Hawkins, J.M.*: Acc. Chem. Res. 25, 150 (1992).
- [61] *Ohsawa, V.* — *Saji, T.*: J. Chem. Soc. Chem. Comm. 781 (1992).
- [62] *Diederich, F.* — *Whetten, R.C.*: Acc. Chem. Res. 25, 119 (1992).
- [63] *Kroto, H.W.* — *McKay, K.G.*: Nature 331, 328 (1988).
- [64] *Iijima, S.*: J. Cryst. Growth. 5, 675 (1980).
- [65] *Iijima, S.*: Nature 354, 56 (1991).
- [66] *Ebbesen, T.W.* — *Ajayan, P.M.*: Nature 358, 2200 (1992).
- [67] *Löffler, Ph.G.S.* — *Homann, K.H.*: Chem. Phys. Lett. 137, 306 (1987).
- [68] *Howard, J.B.* et al.: Nature 352, 139 (1991).
- [69] *Cambell, E.E.B.* et al.: J. Chem. Phys. 53, 6900 (1990).
- [70] *Beck, M.T.* — *Dinya, Z.* — *Kéki, S.* — *Papp, L.*: Tetrahedron 49, 285 (1993).
- [71] *Beck M.T.* — *Dinya Z.* — *Kéki S.*: Tetrahedron 48, 4919 (1992).
- [72] *Kéki S.* — *Beck, M.T.*: még nem közölt eredmények.
- [73] *Beck, M.* — *Kéki, S.* — *Dinya, Z.*: Fullerene Science and Technology. 1, 111 (1993).
- [74] *Beck, M.T.* — *Kéki, S.* — *Dinya, Z.*: még nem közölt eredmények.
- [75] *Buseck, P.R.* — *Tsipursky, S.J.* — *Hettich, R.*: Science 257, 215 (1992).
- [76] *Gou, T.* — *Jin, C.* — *Smalley, R.E.*: J. Phys. Chem. 95, 4148 (1991).
- [77] *Bowser, J.R.* — *Jelski, D.A.* — *George, Th.F.*: Inorg. Chem. 31, 154 (1992).

PÁLYÁZATI FELHÍVÁS

A Magyar Tudományos Akadémia, az Ipari Minisztérium, az Országos Műszaki Fejlesztési Bizottság, a Budapesti Műszaki Egyetem, a Gyógyszeripari Egyesülés és a Magyar Kémikusok Egyesülete a kimagasló hazai szintetikus szerves kémiai kutatások jutalmazására 1983-ban **Zemplén Géza Díjat** alapított.

Az alapítók (a megszűnt Gyógyszeripari Egyesülés helyett a Magyar Gyógyszergyártók Országos Szövetsége) képviselőiből alakult bizottság az MTA Szerves Kémiai Bizottságának javaslatát figyelembe véve 1993-ban jelölés alapján egy 110 000 Ft-os 1. díj, negyven év alatti kutatók számára pedig jelölés vagy pályázat alapján egy 75 000 Ft-os 2. díj, s az ezekkel járó emlékérem és oklevelek odaítéléséről dönt.

Felhívjuk a szintetikus szerves kémia területén dolgozókat, hogy jelölésüket, vagy saját pályázati anyagukat

1993. augusztus 31-ig

az MTA Kémiai Tudományok Osztályára (1051 Budapest, Nádor u.7.) küldjék be. A jelöléshez, ill. pályázatokhoz mellékelni kell egy összeállítást a tudományos közleményekről, illetve szabadalmakról.

A Zemplén Géza Díj odaítélésére alakult Bizottság

PÁLYÁZATI FELHÍVÁS

Az MTA Kémiai Tudományok Osztálya 1984-ben **NOVICARDIN-Díjat** létesített. A díj odaítélése jelölés vagy pályázat útján történik. A 80 000 Ft-os díjjal évente egy olyan, a kémia, az orvostudomány, a biológia vagy más tudományok területén működő személyt lehet jutalmazni, aki az alapítványrendelő által létrehozott készítmény, a NOVICARDIN vizsgálatában, vagy a rákbetegség gyógyítását szolgáló gyógyszerek kutatásában kiemelkedő eredményt ért el.

A jelöléseket, ill. pályázatokat

1993. szeptember 15-ig

lehet a Kémiai Tudományok Osztályának titkárságán (1051 Budapest, Nádor u. 7.) benyújtani, mellékelve egy összeállítást a tudományos közleményekről, ill. szabadalmakról.

A díj odaítélésére az MTA Biológiai-, Kémiai- és Orvostudományi Osztályának képviselőiből álló alkalmi bizottság tesz javaslatot a Kémiai Tudományok Osztályának, amely orvosokkal, ill. biológusokkal kibővített ülésen hozza meg határozatát.