

Vorbemerkung: Die in kleinerer Schriftgröße gedruckten Informationen werden bei Abschlussprüfungen nicht als bekannt vorausgesetzt.

Fullerene

Fullerene sind Käfigstrukturen ausschließlich Kohlenstoffatomen, die im Regelfall zu Fünf- und Sechsecken angeordnet sind. Das mit Abstand am besten erforschte Fulleren ist C_{60} , das zu Ehren des Architekten RICHARD BUCKMINSTER FULLER *Buckminster-Fulleren* benannt wurde, da es den von ihm konstruierten geodätischen Kuppeln ähnelt (vgl. Abb. 1). Es besteht aus 12 Fünfecken und 20 Sechsecken und damit die selbe Struktur wie ein klassischer Fußball (vgl. Abb. 3). C_{60} wurde experimentell durch eine Arbeitsgruppe rund um HAROLD KROTO und andere entdeckt, die hierfür nur neun Jahre später, im Jahr 1996, den Nobelpreis Chemie zugesprochen bekam.

Strukturelles: Da es durch Aneinanderlegen von Fünf- und Sechsecken nicht möglich, eine ebene Fläche ohne Lücke vollständig zu bedecken (siehe Abb. 2), ergibt sich für die Fullerene eine sphärische Wölbung. Das kleinste Fulleren ist der Zwölfflächner (Dodekaeder) C_{20} und besteht nur aus Fünfringen (vgl. Abb. 4). Fullerene größer als C_{60} haben eine geringere Symmetrie als das Buckminster-Fulleren (C_{60}) (vgl. Abb. 5).

Die Stabilität eines Fulleren ist dann am größten, wenn...

- ... die Fünfecke nicht aneinandergrenzen, sondern nur von Sechsecken umgeben sind (**Fünfeckregel**). Die bekanntesten und stabilsten Vertreter der

Fullerene mit den Summenformeln C_{60} , C_{70} , C_{76} , C_{80} , C_{82} , C_{84} , C_{86} , C_{90} und C_{94} befolgen diese Regel streng.

- ... der *aromatische Charakter* relativ stark ausgeprägt ist.



Abb. 1: BUCKMINSTER FULLERS Privathaus in CARBONdale [sic]. (Q: commons.wikimedia.org. A: Communityhelper1000)

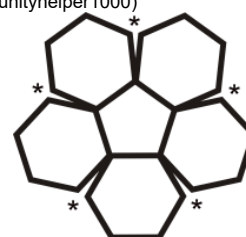


Abb. 2: Fünfring mit Sechsringen (Quelle: commons.wiki.; Autor: Anton)

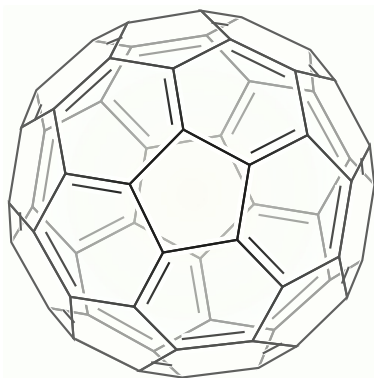


Abb. 3: Buckminster-Fulleren (C_{60}) (Quelle: commons.wikimedia.org. Autor: Esmu Igors)
Die Kanten zwischen zwei Sechsecken sind etwas kürzer, als die zu den Fünfecken!

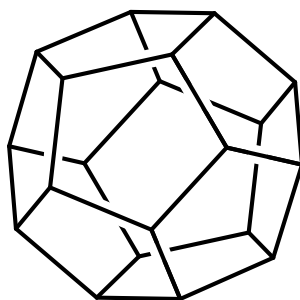


Abb. 4: C_{20} (Quelle: e. W.)
Jedes C-Atom ist sp^2 -hybridisiert. Doppelbindungen sind nicht wiedergegeben.

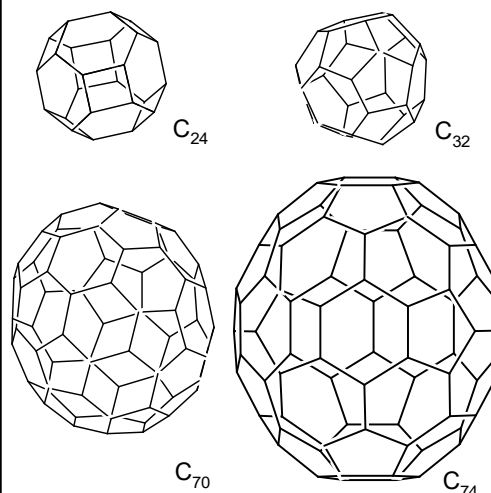


Abb. 5: Struktur weiterer Vertreter im Vergleich. Das C_{24} -Isomer besitzt ausnahmsweise auch Vierecke! (Quelle: e. W.)

Herstellung

Die Herstellung erfolgt, indem man Graphitoberflächen mit einem Laser lokal sehr stark erhitzt.

Die Kohlenstoffatomdämpfe lagern sich beim Weitertransport in Unterdruck-Edelgasschutzatmosphäre bei der Abkühlung zu einem gewissen Anteil (maximal ca. 15%) zu Fullerenstrukturen zusammen. Aus dem entstehenden Ruß werden die einzelnen Fullerene dann beispielsweise chromatographisch aufgereinigt.

Chemische Eigenschaften und Verwendung

Fullerene bieten drei Ansatzpunkte für Modifizierungen. Sie sind vor allem für das Standard-Fulleren, das C_{60} untersucht wurden.

1. Durch Additionsreaktionen an die Doppelbindungen erhält man Verbindungen, die außenseitig an der Käfigstruktur Atome oder Atomgruppen angelagert haben ("**exohedrale Addukte**"). So kann C_{60} die für

Aromaten und Alkene typischen Reaktionen, wie Hydrierung und Halogenierung eingehen. Jedoch findet in der Regel keine vollständige Umsetzung aller Doppelbindungen statt; nur mit Fluor kann die Zusammensetzung $C_{60}F_{60}$ erreicht werden.

2. Das Ersetzen von Kohlenstoffatomen aus der Käfighülle andere Atome, z.B. zum $C_{59}N$. Man bezeichnet dies als "**substitutionelles Doping**".
3. Schließlich können geeignete Atome bei der Synthese der Kugeln in den zentralen Hohlraum gelangen und gefangen gehalten werden. Zur Kennzeichnung solcher **endohedralen Komplexe** hat sich in der Literatur die Schreibweise $X@C_n$ durchgesetzt, bei der sich ein Atom oder Cluster X im Inneren eines Fullerenkäfigs aus n Kohlenstoffatomen befindet. So kann: „Helium at C_{60} “ ($He@C_{60}$) synthetisiert werden, wenn man Graphit in einer Helium-Atmosphäre verdampft.

Weitere interessante Verbindungen sind die ionischen **Alkalimetall-Fulleride**: C_{60} kann mit Natrium und Kalium reduziert werden. Dabei entstehen Verbindungen der Zusammensetzung MC_{60} , M_2C_{60} , und M_3C_{60} ($M = Na, K$). Im **Kaliumfullerid** (K_3C_{60}) sind die drei überschüssigen Elektronen des C_{60}^{3-} -Ions delokalisiert.

Man erkennt: Bei all diesen chemischen Modifizierungen bleibt die Käfigform erhalten!

Der große Durchbruch bezüglich Anwendungen ist auch mehr als 30 Jahre nach der Entdeckung (ca. 1985) bis jetzt nicht gelungen. Die Hoffnung auf bedeutende Anwendungen basieren auf folgenden Sachverhalte des C_{60} :

- Es handelt sich um chemisch sehr stabile Moleküle. Die Molekülstruktur bleibt beispielsweise erhalten, wenn man sie hohen mechanischen Belastungen aussetzt. Die Käfigstruktur kann sich dabei elastisch verformen und schwingen.
- Selbst eingebettet in eine Kristallstruktur (dichteste Kugelpackung mit C_{60} -Kugeln!) rotieren die Moleküle mit sehr hohen Geschwindigkeit um ihre eigene Achse. Molekulare Kugellager könnten realisiert werden.
- Die C_{60} -Verbindung ist makroskopisch graphitähnlich weich, unter hohem Druck.
- In die C_{60} -Käfigstruktur können Wirkstoffe eingeschlossen und so auf molekularer Ebene verpackt und geschützt werden.
- An die C_{60} -Käfigstruktur können *exohedral* Verbindungen angelagert werden. Von der anderen Blickrichtung betrachtet: An Verbindungen, z.B. Kunststoffoberflächen, lassen sich C_{60} -Käfige anhängen und so die Materialeigenschaften (z.B. Hydrophobizität) beeinflussen.
- C_{60} hat sich bei Tierversuchen als ungiftig herausgestellt. Interessanterweise konnte die Lebenserwartung der Versuchstiere unter bestimmten Bedingungen sogar gesteigert werden. Man vermutet, dass C_{60} ein starker Radikalfänger ist.

Kohlenstoffnanoröhren

Die Wände von **Kohlenstoffnanoröhren (Nanotubes)** bestehen im Gegensatz zu Fullerenen ausschließlich aus sp^2 -hybrisierten Kohlenstoff-Sechsecken:

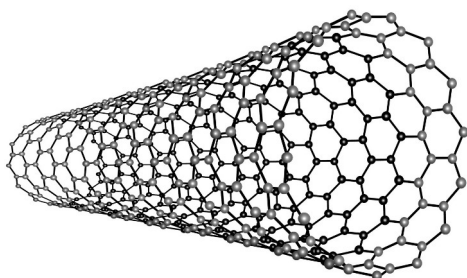


Abb. 6: Struktur der C-Nanoröhre. (Quelle: flickr.com. A: AJC1, CC BY)

Eine Ausnahme sind evtl. vorkommende abgerundete fullerenartige Deckelbereiche zum Verschluss der Röhren. Der Durchmesser liegt meist im Bereich von 1 - 50 nm, Längen von bis zu 1 Meter für einzelne Röhren und bis zu 20 cm für Röhrenbündel wurden bereits erreicht!

Man unterscheidet zwischen ein- und mehrwandigen (= *Röhre in Röhre*), zwischen offenen und geschlossenen Röhren und zwischen leeren und gefüllten Röhren (z.B. mit Silber, flüssigem Blei oder Edelgasen). Je nach Struktur ist die elektrische Leitfähigkeit innerhalb der Röhre metallisch oder halbleitend; bei tiefen Temperaturen sogar zum Teil supraleitend. Die extreme Zugfestigkeit

gepaart mit der geringen Dichte führen zu einer sehr hohen **Reißlänge**. Das ist diejenige Länge, bei der ein frei hängende Werkstoffsäule mit konstanter Querschnittsfläche durch die eigene Gewichtskraft an der Befestigung abreißt. Beispiele für einige Reißlängen in km.

Beton:	0,44
Nylon:	7,04
Stahl:	25,93
Kohlenstoffverstärkter Kunststoff:	80
Spinnfaden:	109
Kevlar (Aramid):	256
Kohlenstoffnanoröhren:	4716
Graphen:	5655

Die Herstellung von Kohlenstoffnanoröhren erfolgt ähnlich wie bei den Fullerenen bei hohen Temperaturen und Unterdruck aus Graphit (z.B. im elektrischen Lichtbogen) oder durch Bearbeitung von Kohlenstoffoberflächen mit Laser.

Graphen

Eine weitere Modifikation des Kohlenstoffs, hier allerdings mit zweidimensionaler Struktur, ist das **Graphen**. Jedes Kohlenstoffatom ist im Winkel von 120° mit drei weiteren verbunden, so dass sich ein bienenwabeförmiges Muster ausbildet. Darüber hinaus ist jedes Kohlenstoffatom formal an einer C-C-Doppelbindung beteiligt. Die Elektronen dieser Doppelbindungen, die π -Elektronen, sind jedoch vollständig delokalisiert. Insgesamt handelt es sich bei der Graphenstruktur um eine Verknüpfung sehr vieler Benzenringe zu einer durchgehenden Fläche. Graphen lässt sich damit als Extremfall eines polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffs beschreiben. Aufgrund der durchgehenden Verknüpfungen in den Flächen sind jedoch gar keine Wasserstoffatome gebunden. Nur an den Rändern des Wabengitters sind zum Erreichen der Vierbindigkeit der C-Atome weitere Bindungspartner vorhanden. Gemessen an der Größe des Gesamtmoleküls haben sie kaum Einfluss auf die Eigenschaften des Graphens.

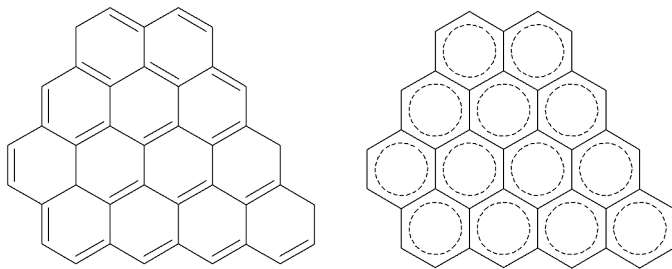


Abb. 7: Ausschnitt aus der Valenzstrichformel in unterschiedlichen Darstellungen (Q: e. W.)

Gedanklich lässt sich durch Stapeln solcher einlagiger Schichten die dreidimensionale Struktur des Graphits erzeugen, mit dem Graphen strukturell eng verwandt ist. Stellt man sich die einlagigen Schichten dagegen aufgerollt vor, so erhält man gestreckte C-Nanoröhren. Ebenfalls gedanklich kann man einige der Sechseringe durch Fünferinge ersetzen, wodurch sich die ebene Fläche zu einer Kugelfläche wölbt und sich bei bestimmten Zahlenverhältnissen Fullerene ergeben. Graphen hat ungewöhnliche Eigenschaften, die es sowohl für die Grundlagenforschung als auch für Anwendungen interessant machen, und zwar vor allem in der Physik. Beispielsweise sind Graphen-Flächeneinkristalle innerhalb der Flächen außerordentlich steif und fest und ähnlich wenig elastisch wie z.B. Diamant. Seine Zugfestigkeit von 125 GPa ist die höchste, die je ermittelt wurde, und rund 100 mal höher als bei Stahl. Ein Band aus Graphen von 1 m Breite und 335 pm Dicke, also von einer Atomlage, hat daher eine Zugfestigkeit von 42 N, kann also ca. 4,2 kg tragen, bevor es reißt. Ein Band für einen Weltraumlift aus Graphen mit konstanter Querschnittsfläche würde in der Höhe der geostationären

Umlaufbahn von 35.786 km erst zu 87,3 % seiner Reißfestigkeit belastet werden.

Ausgehend von monokristallinem Graphit mit einer Dichte von $2260 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ und einem Schichtabstand von 335 pm ($335\cdot 10^{-12} \text{ m}$), errechnet sich durch Multiplikation für Graphen eine Flächenmasse von 0,76 mg pro Quadratmeter. Ein Quadratkilometer wiegt somit erst 760 g!

1. Zeigen Sie durch eine kleine Rechnung aus der Dichte und dem Schichtabstand, dass dieser Wert für die Flächenmasse zutrifft.

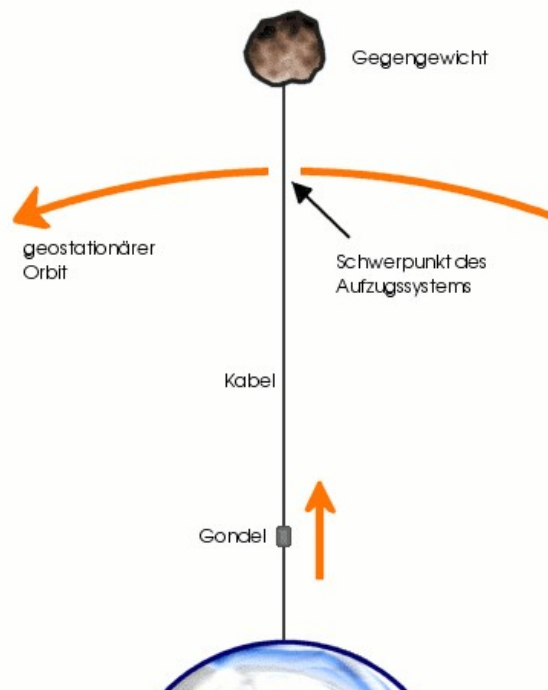


Abb. 8: Weltraumaufzug. (Q: commons.wikipedia.org. A:Frederik; veränd.)

Technisch einfacher wäre wohl das Biegen der Graphenflächen zu Nanoröhren, die wie bereits oben beschrieben, auch extreme Reißfestigkeit aufweisen (siehe vorangegangener Abschnitt).

Chancen eines Weltraumaufzugs: <https://youtu.be/E9WXBdMzayM>



Auch wenn es noch keine technisch ausgereiften Anwendungen für Graphene gibt: Prototypen, wie beispielsweise extrem leichte und dünne schussichere Westen, wurden schon erfolgreich entwickelt.