
Fullerene: Fussballförmige Moleküle mit erfolgversprechenden Eigenschaften

Informationen und Experimente: Texte Allgemeine
Prof. Dr. François Diederich, Dr. Carlo Thilgen
Laboratorium für Organische Chemie
ETHZ Höggerberg
Departement Chemie
CH- 8093 Zürich

Hintergrundinformationen:
Dr. Barbara Brauckmann
ETHZ Höggerberg
Departement Chemie
Leiterin Kommunikation
CH- 8093 Zürich
email: brauckmann@org.chem.ethz.ch

Besucherwesen:
Valérie Sebbaä
ETHZ Höggerberg
Departement Chemie
Assistenz Kommunikation
CH- 8093 Zürich
email: molekuelmix@org.chem.ethz.ch

Inhaltsverzeichnis

- [C-Modifikation aus Fünf- und Sechsringen](#)
- [Platonische und archimedische Körper in der Natur](#)
- [Nobelpreis für die Entdeckung und Herstellung](#)
- [Viele Anwendungsmöglichkeiten sind denkbar](#)
- [Fulleren-Forschung an der ETH Zürich](#)
- [Experimentelle Herstellung von Fullerenen aus Graphit](#)
- [Wer gab den Fullerenen ihren Namen?](#)
- [Verwendete Literatur](#)

C-Modifikation aus Fünf- und Sechsringen

Die Fullerene sind neben Diamant und Graphit eine weitere Modifikation des Kohlenstoffs. Es gibt Fullerene mit den Formeln C_{60} , C_{70} , C_{76} , C_{78} , C_{84} sowie etliche andere. Alle Fullerene haben Käfigstrukturen und sind aus Kohlenstoffatomen aufgebaut, die sich zu fünf- und sechsgliedrigen Ringen zusammenschliessen. Topologisch weisen Fullerene eine gewisse Verwandtschaft zum Graphit auf, da auch hier jedes C-Atom mit drei weiteren C-Atomen verbunden ist. (Graphit kann man sich aus übereinandergestapelten Schichten vorstellen, in denen viele Millionen Sechsringe wie Bienenwaben miteinander verknüpft sind). Ein wichtiger Unterschied besteht jedoch darin, dass die Fullerene Fünfringe enthalten, was zu einer Wölbung in der Wabenstruktur führt. Wie bereits der schweizerische Mathematiker Leonhard Euler (1707 bis 1783) herausfand, sind insgesamt 12 Fünfringe notwendig, um zu geschlossenen Polyedern zu gelangen, wie sie die Fullerene darstellen.

Im Hauptvertreter der Fullerenfamilie, dem C_{60} , liegen solche Fünf- und Sechsringe in einer hochsymmetrischen Anordnung vor. Jeder Fünfring ist von 5 Sechsringen umgeben und jeder Sechsring von 3 Fünf- und 3 Sechsringen. Auf den Fussball übertragen sind keine zwei (schwarzen) Fünfecke miteinander verbunden, jedoch stehen alle (weissen) Sechsecke alternierend mit Fünf- und Sechsecken in Kontakt. In den anderen Fullerenen gibt es ebenfalls 12 Fünfringe. Diese weisen aber eine entsprechend der Gesamtzahl der C-Atome höhere Anzahl an Sechsringen auf. In der Biologie lassen sich als Beispiele für dieses Aufbauprinzip Facettenauge, Kugelalge, Ananasfrucht oder Schildkrötenpanzer anführen.

Platonische und archimedische Körper in der Natur

Fullerene stehen in enger Beziehung zum Ikosaeder, einem der fünf Platonischen Körper. Diese Polyeder ("Vielflächner") werden von regelmässigen, untereinander kongruenten Vielecken begrenzt, und in ihren Ecken stossen jeweils gleich viele Kanten zusammen. Sie wurden von Plato in seiner "Timaios" beschrieben, in der sie stellvertretend für die fünf Elemente des Universums stehen: das Tetraeder (vier Dreiecke) entspricht dem Feuer, der Würfel (sechs Quadrate) der Erde, das Oktaeder (acht Dreiecke) der Luft, das Ikosaeder (zwanzig Dreiecke) dem Wasser und das Dodekaeder (zwölf Fünfecke) der himmlischen Quintessenz.

Schleift man vom Ikosaeder die zwölf Ecken ab, so entstehen an diesen Stellen, wo jeweils fünf Dreiecke zusammenstiessen, zwölf Fünfecke. Dazwischen bilden sich Sechsecke. Der aus dieser Umwandlung hervorgehende abgestumpfte Ikosaeder entspricht der klassischen Fussballstruktur und stellt einen der halbregelmässigen, sogenannten Archimedischen Körper dar (konvexe Polyeder mit gleichen Ecken, gleichlangen Kanten, und verschiedenen regelmässigen Vielecken).

In der Natur kommen viele Variationen der Platonischen Grundkörper vor: Tetraeder im Methanmolekül oder beim Diamantkristall, Würfel beim Natriumchlorid oder Bleiglanz, Oktaeder beim Alaun, der nur aus fünf Ecken bestehende Pentagondodekaeder beim Pyrit oder im Molekül des synthetischen Kohlenwasserstoffs Dodekahedran, und Ikosaeder beim Element Bor oder bei Viren wie dem Adenovirus oder Hepatitis A- und -C-Virus. Beeindruckend erscheint in diesem Zusammenhang der Hinweis von Plato, dass "Menschen krank werden, wenn sie zuviele Ikosaeder im Körper haben."

Nobelpreis für die Entdeckung und Herstellung

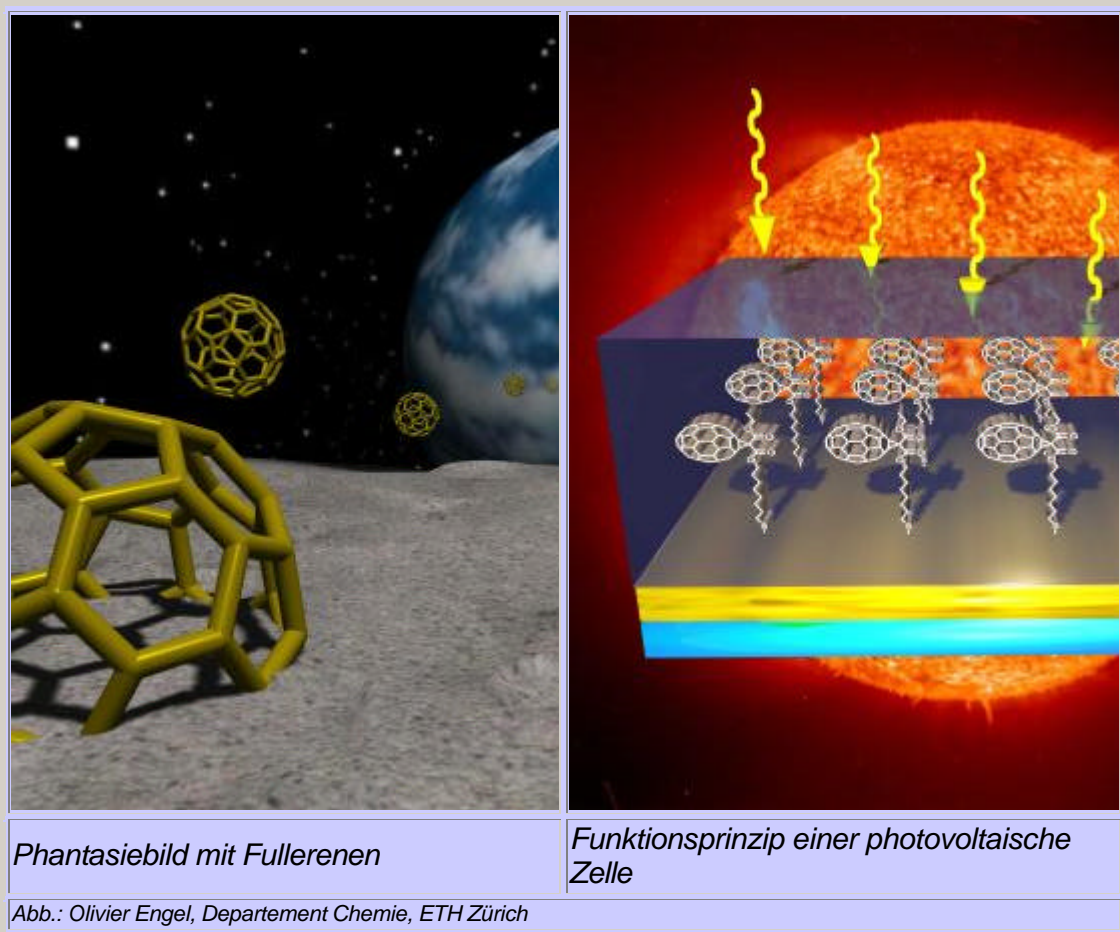
Im Jahr 1985 registrierten die Chemiker Robert F. Curl (USA), Harold W. Kroto (GB) und Richard E. Smalley (USA) die Entstehung des Fullerenes C_{60} , als sie Graphit mit Hilfe eines Lasers erhitzen und verdampften. (Wie sich später herausstellte, hatten allerdings bereits 1984 andere Wissenschaftler bei Exxon in einem ähnlichen Experiment C_{60} und C_{70} hergestellt, aber die entstehenden Teilchen nicht als Fullerenstrukturen erkannt.) Dabei entstanden allerdings nur winzige Mengen an C_{60} , die zunächst nicht isoliert und mit denen nur wenige Versuche durchgeführt werden konnten. Für ihre Entdeckung wurden die drei Forscher 1996 mit dem Nobelpreis bedacht. Der endgültige Beweis für die Fussballstruktur der Fullerene konnte jedoch erst später angetreten werden, als die "Kohlenstoffkugeln" in grösseren Mengen verfügbar waren.

Erst 1990 fanden Arbeitsgruppen um Wolfgang Krätschmer in Deutschland und um Donald R. Huffman in den USA ein Verfahren zur Herstellung von Fullerenen in grösseren Mengen: Graphit wird in einer Heliumatmosphäre im elektrischen Lichtbogen verdampft. Im dabei entstehenden Russ sind bis zu 15 Prozent Fullerene enthalten, die beispielsweise mit Toluol extrahiert werden können. Inzwischen werden nach diesem Verfahren Fullerene in grösseren Mengen gewonnen. (1 g C_{60} kostet derzeit etwa 50 CHF, die anderen, selteneren Fullerene sind wesentlich teurer.)

Viele Anwendungsmöglichkeiten sind denkbar

Bisher bilden ketten- und ringförmige Verbindungen die Grundlage für das riesige Produktangebot der chemischen Industrie. Doch während beim Benzolring, dem Grundgerüst der Aromaten- und eines Grossteils der Erdöl-Chemie, nur sechs Stellen zum Knüpfen chemischer Bindungen mit anderen Molekülen zur Verfügung stehen, sind es beim C_{60} theoretisch sogar sechzig. Ausserdem ist sein Hohlraum so gross, dass fast jedes der 92 natürlichen Elemente des Periodensystems darin Platz fände. Von derartigen Einschlussverbindungen sind beispielsweise solche mit Edelgasen oder Stickstoffatomen bekannt. In die grösseren Fullerene konnten vor allem Lanthanidenmetalle eingeschlossen werden. Die "gefüllten Käfige" zeigen erstaunliche elektronische Materialeigenschaften. Neben den "einfachen" Fullerenen hat man später auch sogenannte "Kohlenstoff-Zwiebeln" und "-Nanoröhren" gefunden. In ersteren sind fullerenartige Kohlenstoffkugeln nach dem Prinzip von Zwiebelschalen oder russischen Puppen ineinander verschachtelt. Letztere können als zu Röhren aufgerollte Graphitblätter betrachtet werden, deren Enden mit fullerenartigen Halbkugeln verschlossen sind. Auch diese können ineinander verschachtelt auftreten.

Auch wenn es bislang noch keine konkreten Anwendungen für Fullerene gibt, lassen die ungewöhnlichen Eigenschaften von C_{60} und den anderen Fullerenen Hoffnungen und Spekulationen für neuartige Einsatzmöglichkeiten zu. Forschungsergebnisse aus den verschiedensten Bereichen weisen auf ein breites Anwendungspotential für Fullerene und Nanoröhren hin.



C_{60} ist der beste aller bekannten Photosensibilisatoren bei der Erzeugung von Singulett-Sauerstoff, einer energetisch angeregten und extrem reaktiven Form dieses Gases. Neben der Verwendung von Singulett-Sauerstoff bei chemischen Synthesen wird er auch in bei einer bestimmten Form der Krebstherapie eingesetzt. Ein Forschungsvorhaben zielt darauf ab, Fullerenderivate zu synthetisieren, die in der Lage sind, Krebszellen von gesunden Zellen zu unterscheiden und in diese einzudringen. Durch Lichtbestrahlung in Gegenwart von Sauerstoff würde sich dann Singulett-Sauerstoff bilden, der die Krebszelle zerstört. Fullerenderivate hätten gegenüber den heute eingesetzten Sensibilisatoren den Vorteil, dass sie unter den erforderlichen Bedingungen wesentlich beständiger sind. Selbst in Abwesenheit von Sauerstoff können Fullerene bei Lichteinwirkung ähnliche Effekte zeigen.

C_{60} kann energiesparender und kostengünstiger in Diamant umgewandelt werden als Graphit. Diamantschichten werden vielfältig eingesetzt. In der Werkstoffindustrie dienen sie zur Beschichtung sehr belastbarer harter Werkzeuge und in der Halbleitertechnik werden sie benutzt, um die entstehende Wärme von mit Diamantschichten überzogenen Siliciumscheiben schnell abzuführen.

Fullerene können ausserdem in Polymere eingebaut werden. Wird beispielsweise Polyvinylcarbazol mit einem Gemisch aus C_{60} und C_{70} versehen, so entsteht ein fotoleitender Film. Eine technische Anwendung hierfür sind Fotokopiergeräte. Alkalimetall-Fullerenverbindungen der Zusammensetzung MC_{60} ($M = K, Rb, Cs$) bilden polymere Ketten, die im Kristall alle in dieselbe Richtung zeigen.

Ein Material wird supraleitend, wenn sein elektrischer Widerstand auf Null absinkt. Dies geschieht in der Regel erst bei sehr niedrigen Temperaturen nahe dem absoluten Nullpunkt bei etwa -273 °C . Supraleitende Materialien können in verschiedenen technischen Bereichen eingesetzt werden wie zum verlustfreien Stromtransport, zur Erhöhung des Wirkungsgrads elektrisch betriebener Maschinen und zur Herstellung von Permanentmagneten mit äusserst hohen Magnetfeldstärken, aber auch im Bereich der Digitalelektronik und der Hochfrequenztechnik. Durch Dotieren von C_{60} -Kristallen mit Alkalimetallen gelingt es, supraleitende Materialien der Zusammensetzung $M3C_{60}$ ($M = \text{Alkalimetall}$) herzustellen. Obwohl die Supraleitung im Fall von $K3C_{60}$ erst bei etwa -240 °C einsetzt, hat das Material gegenüber anderen, keramik-artigen Supraleitern den Vorteil der gleichmässigen Supraleitfähigkeit in allen drei Raumrichtungen. Ausserdem lässt es sich leichter verarbeiten. In einer ganz neuen Entwicklung ist es Forschern gelungen, das Gitter von C_{60} -Kristallen durch den Einbau von Chloroform oder Bromoform auszudehnen, wodurch die sogenannte Sprungtemperatur auf -156 °C , und damit über die Siedetemperatur des technisch leicht zugänglichen flüssigen Stickstoffs angehoben werden konnte.

Das C_{60} -Molekül mit seiner kugelförmigen Gestalt und den 30 Doppelbindungen bietet als Ausgangsstoff zahlreiche Möglichkeiten, um spezielle, in der organischen Chemie bisher nicht erreichbare dreidimensionale Molekülformen zu synthetisieren. Die Forschung ist bereits heute in der Lage, Derivate mit definierter räumlicher Struktur und Funktionalität zu erzeugen. Solche hochspezifischen Systeme können nicht nur im Bereich der Materialwissenschaften, sondern auch der molekularen Erkennung eingesetzt werden. Ein C_{60} -Derivat ist beispielsweise in der Lage, die Vermehrung des HIV-Virus zu hemmen. Es kann die aktive Stelle des HIV-Protease-Enzyms "erkennen", sich dort anlagern und seine Aktivität dadurch hemmen.

Da dieses Enzym für die Vermehrung des Virus wichtig ist, wird damit die Erzeugung neuer Viren unterbunden.

Fulleren-Forschung an der ETH Zürich

Zur Verbesserung ihrer Eigenschaften und wegen der leichteren Handhabung werden die Fullerene zunächst oft chemisch verändert, indem sie mit weiteren aktiven Komponenten wie Porphyrinen, mit Löslichkeitsvermittelnden Resten oder zur Befestigung auf Oberflächen mit Anker-Gruppen versehen werden. Im Laboratorium für Organische Chemie der ETHZ entwickeln die Forschenden spezielle Synthesemethoden für solche gezielten chemischen Veränderungen. Mit Hilfe der vorgenommenen Eingriffe an bestimmten Positionen der Fullerenoberfläche können auch die Eigenschaften der neu geschaffenen Moleküle beeinflusst werden. Ihre Materialeigenschaften werden in Zusammenarbeit mit Forschungsgruppen aus aller Welt untersucht.

Für das Funktionsprinzip einer photovoltaischen Zelle beispielsweise werden Fullerene mit einer Anker-Gruppe versehen und als sich selbst ausrichtende, moleküldicke Schicht auf eine Goldoberfläche aufgetragen. Nach Bedecken mit einer Polymermembran kann bei Bestrahlung mit Licht ein elektrischer Strom erzeugt werden. (s. Abbildung)

Experimentelle Herstellung von Fullerenen aus Graphit

Fullerene können durch Verdampfen von Graphit im elektrischen Lichtbogen hergestellt werden. Um zu vermeiden, dass der Kohlenstoff dabei verbrennt, wird der Versuch in einer Atmosphäre des inerten Edelgases Helium durchgeführt. Dieses kann die heissen Kohlenstoffmoleküle des Kohlenstoffdampfes durch Stösse abkühlen. Wird durch die beiden zentralen Kohlenstoff-Elektroden ein starker Strom von 50 Ampère geleitet, so steigt die Temperatur im Lichtbogen auf etwa 3000 °C. Dadurch verdampft an der Elektrodenspitze Graphit in Form von Kohlenstoffatomen. In den kühleren Zonen des Reaktors lagern sich diese zu ketten- und ringförmigen Molekülen und schliesslich zu Fullerenen verschiedener Form und Grösse, oder auch wieder zu Graphitpartikeln zusammen. Das so entstandene Gemisch verschiedener Kohlenstoffformen schlägt sich als Russ im Reaktor nieder. Nach Beendigung des Versuches wird der Reaktor geöffnet, und das Gemisch der verschiedenen Fullerene kann durch Extraktion mit einem organischen Lösungsmittel wie Toluol von den unlöslichen Graphitpartikeln abgetrennt werden. Unter den beschriebenen Bedingungen hat das Fullerengemisch etwa folgende

Zusammensetzung: 80 % C₆₀, 15 % C₇₀ und 5 % höhere Fullerene wie C₇₆, C₇₈, C₈₄ usw. Aus dem Extrakt können die einzelnen "Kohlenstoff-Bälle" mit chromatographischen Verfahren isoliert werden, wobei verschiedene Farbtöne auftreten. Je nach Grösse der Fullerene sind ihre Lösungen unterschiedlich gefärbt: C₆₀ lila, C₇₀ weinrot, C₇₆ goldgelb, C₇₈ kastanienbraun und C₈₄ olivgrün bis braun.

Wer gab den Fullerenen ihren Namen?

Zu den Konstruktionen des amerikanischen Architekten Richard Buckminster Fuller (1895-1983) gehörten auch Kuppeln, die aus Fünfecken und Sechsecken zusammengesetzt waren. Daher wurden die Moleküle, die diesen Kuppeln in struktureller Beziehung entsprechen, ihm zu Ehren Fullerene genannt.

Richard Buckminster Fuller studierte von 1913 bis 1915 an der Harvard University in Cambridge, Massachusetts. Als Navy-Soldat wurde er 1917 von der US-Marine für die Entwicklung eines Mastes mit Ausleger für die Bergung von Wasserflugzeugen ausgezeichnet. Mit seinem Schwiegervater J. M. Hewlett gründete er 1922 die Baufirma "Stockade Building System", die jedoch nur wenige Jahre bestand.

Ein 1927 entworfenes, transportables Einfamilienhaus wurde später als 4-D-House bekannt und veranschaulichte Fullers technisches Grundprinzip, den grössten Nutzen durch geringste Energie- und Materialaufwendung mit Hilfe aller wissenschaftlichen und technischen Möglichkeiten zu erreichen.

Von 1932 bis 1935 war Fuller Gründer, Direktor und Chefingenieur der "Dymaxion Corporation" in Bridgeport, Connecticut. In dieser Zeit meldete er sein "Dymaxion Car" zum Patent an, ein allerdings verkehrsunsicheres, stromlinienförmiges Auto auf drei Rädern.

Während der Kriegsjahre entwickelte er den Prototyp seines Dymaxion-Wohncontainers von 1929 weiter. Runde Grundrisse, Bullaugen und flache Kuppeldächer prägten die äussere Gestalt. Später befasste sich Fuller zunehmend mit systematischen Untersuchungen räumlicher Tragwerkkonstruktionen, mit denen sich schnell, kostengünstig und mit möglichst geringer Oberfläche ein grösstmöglicher Raum überspannen liess. So entwickelte er die auf regelmässigen Vielflächen basierenden geodätischen Kuppeln.

In Zusammenarbeit mit Studenten entstanden zahlreiche Versuchskuppeln. Für die Autofirma Ford baute Fuller 1953 einen Rundbau aus Glasfiber-Polyesterkunststoff. Ein Jahr später entwarf er

für ein Restaurant in Woods Hole einen Kuppelbau aus Holzteilen, der mit einer transparenten Kunststoffolie ummantelt wurde. Im Jahr 1938 überspannte er für die Union Tank Car Company in Baton Rouge, Louisiana, 117 Meter mit einer 36,5 Meter hohen Kuppel, die aus 321 sechseckigen Stahlplatten bestand.

Auch auf der amerikanischen Ausstellung 1959 in Moskau war ein geodätischer Kuppelbau von Fuller zu sehen. Sein bekanntestes Gebäude wurde die "Kugel" des US-Pavillons auf der Weltausstellung 1967 in Montreal, deren Plastikhülle allerdings bei Reparaturarbeiten 1976 Feuer fing und verbrannte.

Damit hatten seine Pläne, ganze Stadtteile mit solchen Kuppeln zu überspannen, kaum noch Chancen auf Verwirklichung. Die Tensile-Integrity Structures, für die Fuller 1962 ein Patent erhielt, wurden 1973 durch den Entwurf einer asymmetrischen Tragwerkstruktur ergänzt, die bis heute jedoch nur als Modell existiert.

Fuller war nicht nur Architekt, sondern ein umfassender Denker und Erfinder, der nach komplexen Lösungen zur Bewältigung von Umweltproblemen suchte. Schliesslich wurde er als Professor für Poesie nach Harvard berufen.

Verwendete Literatur:

- <http://dc2.uni-bielefeld.de/dc2/fullerene/>
- http://home.snafu.de/cumschmidt/sm_fullerene.htm
- Dr. C. Thilgen, Vortrag für Maturanden, ETH Zürich, 2001
- <http://www.diederich.chem.ethz.ch/research/fullerenes>