

Tytuł

Cząsteczka najprostszego fulerenu - C_{60} to nic innego, jak 60 atomów węgla ułożonych na kształt piłki nożnej. Mówiąc bardziej naukowo C_{60} to dwudziestościan o ściętych wierzchołkach, w ten sposób, że cząsteczkę tworzy 12 pierścieni pentagonalnych i 20 heksagonalnych.

Fuleren nie jest na Ziemi zbyt popularny, ponieważ do jego syntezy potrzebne są ogromne temperatury niespotykane na powierzchni naszej planety.

Ale C_{60} to tylko główny przedstawiciel całej rodziny cząsteczek już nieco mniej regularnych i - co za tym idzie - trwałych, ale równie wymyślnych w swojej formie.

3

Fuleryt - nowa alotropowa odmiana węgla

Fuleren C_{60} może tworzyć kryształ cząsteczkowy - tzw. fuleryt. Jest to trzecia odmiana alotropowa (postać krystaliczna tego samego pierwiastka) węgla. Dwie pozostałe, znane od wieków to diament i grafit.

Fuleryt to kryształ cząsteczkowy. Jego struktura jest zależna od temperatury: poniżej 260K fuleryt ma strukturę *sc*, powyżej *fcc*. Stała sieci wynosi 0.142 nm. Jest on izolatorem o przerwie energetycznej 1.5eV.

4

Historia odkrycia

Już w latach 70-tych Japończycy Oshawa i Yoshida publikują prace dotyczące możliwości istnienia cząsteczki C_{60} i jej ewentualnej budowy, a Rosjanie Bochvar i Galpern przedstawiają pewne obliczenia teoretyczne dotyczące fulerenu. Prace te nie zostały zauważone z powodu ojczyztego języka ich autorów.

Odkrycie fulerenów datuje się na 1985 rok, kiedy to trójka naukowców: Kroto, Smalley i Curl przy badaniu klastrów węglowych stwierdzają istnienie stabilnej cząsteczki C_{60} .

Zaczął się od tego, że Brytyjczyk Kroto swego czasu interesował się rolą węgla we Wszechświecie, w związku z czym postanowił zasymulować atmosferę gwiazd węglowych - "czerwonych gigantów". W tym celu skontaktował się z Curlem i Smalleyem konstruktorami odpowiedniego układu eksperymentalnego. Ich wspólne badania polegały na atakowaniu grafitu laserem i obserwacji (metodą spektrometrii mas) powstających indywiduów węglowych. Eksperymenty jednoznacznie wskazywały na istnienie stabilnej cząsteczki C_{60} . Kwestią otwartą pozostawała jej struktura. Tutaj niebawem intuicją wykazał się Smalley proponując kształt ściętego dwudziestościanu.

Ci trzej panowie za swoje odkrycie zostają w 1996 roku uhonorowani Nagrodą Nobla, co podkreśla wagę tematu fulerenów we współczesnej nauce.

5

Buckminsterfulleren

Naukowcy określają swoje odkrycie mianem buckminsterfullerenu (na cześć architekta Buckminstera Fullera, słynącego z konstrukcji tzw. kopuł geodezyjnych do złudzenia przypominających wspomnianą strukturę).

Budowa Fulerenów

Zgodnie z dowodem-teoremem Leonarda Eulera, każda bryła symetryczna o liczbie wierzchołków równej C_{20+2m} musi być zamknięta 12 pięciokątami i m sześciokątami.

C60 i C70

Najpopularniejszy fuleren, zawierający 60 atomów węgla (tzw. C₆₀) ma kształt dwudziestościanu ściętego, czyli wygląda dokładnie tak jak piłka futbolowa. C₇₀, natomiast, posiada dodatkowy pierścień atomów węgla

Przypuszcza się, że wiązania podwójne między atomami węgla w cząsteczce występują w pierścieniach pentagonalnych zaś pojedyncze w sześciocłonowych. Obliczenia teoretyczne wykazują, że molekula C₆₀ jest mniej stabilna od grafitu czy diamentu.

C₆₀ nie jest rozpuszczalna w wodzie, rozpuszcza się za to dobrze w związkach organicznych- szczególnie w związkach aromatycznych. Najlepszymi jej rozpuszczalnikami są chloropochodne, toluen i dwusiarczek węgla. Na uwagę zasługuje toluen, który stosuje się go do ekstrakcji C₆₀ z sadzy fulerenuwej.

Fulerey giganty

Obserwuje się istnienie w sadzy fulerenuwej cząsteczek składających się setek a nawet tysięcy atomów węgla. Z obliczeń teoretycznych wynika że takie fulereny charakteryzują się bardzo dużą stabilnością. Wraz ze wzrostem ilości atomów węgla wzrasta ilość możliwych izomerów. Sprawia to, iż molekuly takie mogą przyjmować przeróżne kształty

Fulerey giganty nie posiadają już zazwyczaj tak sferycznych kształtów jak np. C₆₀, pojawiają się ostre zagięcia powierzchni wokół pierścieni pentagonalnych w strukturze piłeczek węglowych

Nanocebulki

W 1980 roku Iijima odkrył istnienie nanocebulek - małych struktur składających się z molekuł fulerenów, które znajdują się jedne w drugich - swoją budową przypominają warstwową budowę cebuli. Obecnie przypuszcza się, że praktycznie każdy fuleren-gigant posiada w swoim wnętrzu mniejszego "brata".

[Rodzina węglowych piłeczek wydaje się być nieograniczona, ograniczona zaś jest jak na razie nasza wiedza na ich temat. Poza C₆₀ i C₇₀ nie prowadzi się nad nimi żadnych większych badań naukowych. Spowodowane jest to przede wszystkim kosztami wytwarzania takich molekuł - zawartość ich w sadzy fulerenuwej jest wręcz znikoma. Pozostaje jeszcze problem ich ekstrakcji, do której stosuje się bardzo egzotyczne - a więc bardzo drogie związki) oraz wydzielenia poszczególnych izomerów w celu ich przebadania.]

Funkcjonalizacja fulerenów

Obecnie badania nad funkcjonalizacją fulerenów można podzielić na trzy części:

- *chemie egzohedralną* - zajmującą się przyłączaniem atomów fulerenów od "zewnątrz" piłeczek fulerenów
- *chemie endohedralną* - zajmującą się uwięzieniem cząsteczek w klatce fulerenu
- *heterofulereny* - są to fulereny w których nastąpiła częściowa lub całkowita substytucja atomów węgla przez atomy innych pierwiastków

Fulereny egzohedralne

W wyniku przyłączenia obcych atomów struktura przestrzenna molekuly praktycznie się nie zmienia.

Fulereny potrafią przyjąć na siebie aż 6 elektronów, można je też łatwo zjonizować i w ten sposób stają się donorami elektronów. Reakcje te najczęściej polegają na wysyceniu wiązania podwójnego w fulerenach i w ich miejsce przyłączenie "obcych" atomów.

Fulereny endohedralne

Są to fulereny, wewnątrz których został uwięziony obcy atom, tak jak to przedstawia Rys [Już w 1985r. Smalley odkrył istnienie La@C_{44} i La@C_{76} (znak "@" oznacza, że atom Lantanu znajduje się wewnątrz fulerenu).]

Atom lub atomy uwięzione w środku są całkowicie odizolowane od otoczenia, lecz jednocześnie nie są obojętne wobec molekuly fulerenu. Pomiedzy nimi zachodzi wymiana ładunku, co prowadzi do zmiany właściwości fizycznych oraz chemicznych takich związków. [Np. fulereny, które nie są przewodnikami w wyniku zakapsułkowania atomu metalu stają się przewodnikami, odkryto również, że $\text{M}^{3+}@C_{60}$ -gdzie M jest atomem metalu alkalicznego są wysokotemperaturowymi nadprzewodnikami. Atomy zakapsułkowane zazwyczaj nie występują w czystej postaci, lecz jako jony np. La@C_{82} jest na plus trzecim stopniu utlenienia. Ale są wyjątki, np. udało się zakapsułkować atom Azotu w cząsteczce C_{60} , który występuje w swojej czystej postaci (a nie jako jon).]

Heterofulereny

Heterofulereny - są to fulereny, w których nastąpiła częściowa lub całkowita substytucja atomów węgla przez atomy innych pierwiastków - tak jak to obrazuje Rys. 1 - jeden atom węgla został zastąpiony atomem azotu.

Obecnie właściwie nie znamy własności fizycznych ani chemicznych heterofulerenów, wynika to z faktu, że nie udało się jak dotąd otrzymać ich makroskopowych ilości. Przewidywanymi substytutami węgla w fulerenach są azot i bor. Hipotetyczną cząsteczkę heterofulereny złożonego tylko z atomów tych dwóch pierwiastków przedstawia Rys.,.Ale dlaczego akurat azot i bor?

Otóż, związek ten ma bardzo zbliżone własności do węgla.

Metody otrzymywania fulerenów

Aktywacja laserem

Metoda aktywacji laserem została wykorzystana przez *Kroto*, który badał zachowanie węgla w przestrzeni kosmicznej. Było to odkrycie przypadkowe.

Grafit jest odparowywany z wirującej tarczy w wyniku aktywacji powierzchniowej za pomocą impulsowego lasera Nd (neonowy). Pary węgla ulegają klasterowaniu w strumieniu wysokociśnieniowego helu, a powstające struktury analizowane są metodą spektrometrii masowej.

Wyniki analizy przedstawiamy na rysunku obok. Widać wyraźny pik dla cząsteczki C₆₀. Liczne modyfikacje ciśnienia, rodzaju gazu pozwoliły wyselekcjonować bardzo wyraźnie ten pik.

Proces otrzymywania fulerenów można podzielić na 3 etapy:

- sublimacja substancji węglowej (grafit odparowywany przez laser)
- kondensacja gazu węglowego
- ekstrakcja (wiele metod do wydobycia z sadzy fulerenów)

Prawie wszystkie metody opierają się o ten schemat, jedynie jest to wymyślniejsza aparatura.

Metoda elektrołukowa

Metoda elektrołukowa wywodzi się z metody grzania oporowego. Została wymyślona przypadkowo przez Kratschmera i Huffmana w 5 lat po odkryciu fulerenów.

Mamy dwie elektrody odległe od siebie o 1mm. Przepuszczanie dużego prądu powoduje powstanie łuku (stąd nazwa metody). Łuk powoduje sublimację węgla z elektrod, a następnie pary kondensują się na kominie. W środku komory znajduje się hel pod ciśnieniem 13,3 kPa.

Zawartość fulerenów w sadzy sięga 45% w tym 85% to C₆₀.

Metoda elektrołukowa stanowi dziś komercyjne źródło fulerenów. Jest prosta i wydajna, ale również bardzo energochłonna. Dodatkową wadą jest brak ciągłości w procesie - gdy elektrody się wypalą, trzeba rozebrać aparaturę, założyć nowe elektrody.

Ciekawostka: Podobna aparatura została stworzona na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego. Jest w pełni zautomatyzowana, elektrody są utrzymywane w stałej odległości dzięki układom optycznym. Wg tamtejszych badań optymalne warunki to Hel wewnątrz komory o ciśnieniu 13 kPa, a średnica elektrod równa 6mm.

Metoda płomieniowa

Metoda płomieniowa wiąże się bezpośrednio z *okryciem Howarda*. Zauważył on, że podczas spalania acetylenu lub benzenu w tlenie, w sadzy znajdują się fulereny. Zapoczątkowało to liczne badania, których rezultatem jest właśnie metoda płomieniowa. Ogólnie jest to proces typowego spalania ale w specyficznych warunkach. Te specyficzne warunki to niskie ciśnienie (10kPa), stosunek C/O=0.989 oraz rozcieńczenie reagentów helem.

Plazma węglowa

Badania metody elektrołukowej wykazały powstawanie plazmy w obrębie łuku. Zaczęto próbować wytworzyć plazmę inną metodą (z wyłączeniem łuku). Rezultaty były pozytywne, przykładowo:

- odparowywanie próbek różnych węgla w plazmie indukcyjnej (30kW, 400Hz) w helu po ciśnieniu 15 hPa, temperatura 2800K.
- plazma węglowa z par naftalenu pod ciśnieniem atmosferycznym w atmosferze azotowej w temperaturze 4500K.

Wadą metody jest duże zużycie energii.

Piec słoneczny

Mimo poznanych metod, wciąż próbowano znaleźć sposób, ale mniej energochłonny. Ciekawym pomysłem jest piec słoneczny.

Promienie słoneczne są silnie zogniskowane na cieniutkim pręcie grafitowym, który w rezultacie ulega sublimacji. Gęstość energii ogniskowanej wynosi około 2000 W/cm². Niestety wydajność jest niska, co tłumaczone jest doskonałym przewodnictwem cieplnym węgla.

Piroliza węglowodorów

Metoda ta polega na tym, że w bardzo wysokiej temperaturze umieszczamy węglowodory zawierające pierścienie penta- i heksagonalne. W efekcie otrzymujemy fulereny i inne związki węglowe.

Przykładowo może to być naftalen i koranulen, z którego tworzą się fulereny pod wpływem wysokiej temperatury (1000C). Wydajność jest kiepska - rzędu 1%.

Mechanizmy powstawania

Ścieżka pentagonalna

Została zaprezentowana przez Smalle'a, który proponuje następujący model powstawania fulerenów

Struktury łańcuchowe łączą się tu w monocykliczne pierścienie, które następnie łapią małe rodniki węglowe, aż do osiągnięcia 25-35 atomów węgla. Powstają otwarte warstwy grafitopodobne z licznymi nienasyconymi wiązaniami na brzegach. W efekcie podlegają szybkim transformacją obniżających ich energie. Następuje zakrzywianie się i zawijanie nanopłaszczyzn.

Al:

- Do tej pory nie znaleziono miseczkowatych nanopłaszczyzn
- Z obliczeń opartych o ten model wynika, że C₆₀, powinno być mniej od C₇₀ - a jest odwrotnie?!

Ścieżka fulerenowa

Postulowana przez Heath'a. Punktem startowym są atomy, dimery bądź trimery węgla. Z nich tworzą się rodniki liniowe (proces nazywa się koalescencją). Dalej izomeryzują w kierunku pierścieni monocyklicznych. Teraz energetycznie uprzywilejowane są klatki fulerenowe. Dalsze przyłączanie i zakrzywianie prowadzi do zamknięcia fulerenu bądź od razu się zamyka a potem tylko powiększa się bez otwierania.

Przyleganie pierścieni

Jest to schemat zaproponowany przez dwóch naukowców: Wakabayashi i Achiba. Wg nich prekursorem jest rodnik C10 (najmniejszy i najliczniejszy w laserowej generacji par węgla). Do niego przyłączają się różnorakie klasterki (od góry).

Inne koncepcje...

Oprócz opisanych wyżej trzech proponowanych mechanizmów powstawania fulerenów istnieje jeszcze wiele innych. Bierze się to stąd, że każda nowo odkryta metoda wytwarzania implikuje nową koncepcję powstawania fulerenów. Naukowcy są zgodni, że może istnieć bardzo wiele różnych metod otrzymywania fulerenów, które zależą od konkretnych warunków eksperymentów.

Zastosowania

*nadprzewodniki

Fulerydy to jonowe związki typu M^3C_{60} , gdzie M to atom metalu alkalicznego.

- potas mamy temperaturę krytyczną 18K,
- rubid 30K,
- cez 33K.
- związki mieszane np. $Rb_xCs_yC_{60}$ (gdzie $x+y=3$) - do 45K.

Niestety fulerydy są nietrwałe w powietrzu.

Fulereny endohedralne - te, które mają taki sam skład jak fulerydy - $M^{3+}@C_{60}$. Mają one tę przewagę, że są trwałe, poza tym ich temperatura krytyczna jest dość wysoka.

*Medycyna

Wielkim atutem fulerenów jest to, że są antyoksydantami, czyli pochłaniają i dezaktywują wolne rodniki, które oskarża się o powodowanie sklerozy, choroby Parkinsona i przyspieszenie starzenia się. Pierwsze badania laboratoryjne (między innymi nad komórkami nerwowymi w mózgu pozbawionymi tlenu i glukozy - C_{60} spowalnia ich obumieranie) dają bardzo pozytywne wyniki.

Inną chorobą, w zwalczaniu, której miałyby nam dopomóc fuleren, a właściwie jego pochodne - metanofulereny, jest AIDS. Jak wykazują badania, pochodne te blokują aktywne centra enzymów wirusa HIV - peptydazy i transkryptazy.

Z kolei liposomowa pochodna C_{60} działa destrukcyjnie na komórki rakowe uszkodzając ich aminokwasy.

Również fulereny endohedralne mają możliwość spełnienia się w medycynie. Łatwo wyobrazić sobie lekarstwa, uwięzione dla osłony wewnątrz fulerenu

Gdy wewnątrz C_{60} umieścić z kolei pierwiastek promieniotwórczy (np. technet), powstanie radionuklid przydatny w diagnostyce. Podróżowałby on po organizmie, nie czyniąc mu szkody, a umożliwiając jego badanie.

***Fotoptyka i fotoprzewodnictwo**

Jak udowodniono w laboratoriach, cienkie warstwy fulerenu C₆₀ na krzemie emitują intensywne białe światło, gdy puścić na nie wiązkę zielonego promieniowania laserowego. Można wykorzystać tę właściwość do budowy ograniczników optycznych, chroniących np. przed silnym światłem lasera (trzeba jednak takowym warstwom zapewnić trwałość, czyli odseparować je od powietrza).

Okazuje się również, że dodawanie fulerenów do substancji dotychczas używanych jako fotoprzewodzących, znacznie polepsza ich właściwości. I tak na przykład dodanie już 1% fulerenu C₆₀ do używanych w kopiarkach czy drukarkach fotoprzewodzących polimerów organicznych polepsza w znacznym stopniu trwałość i rozdzielczość.

***Inne Zastosowania**

Stabilizatory paliw samolotowych

Wykorzystanie, podobnie jak w medycynie zdolności do wychwytywania przez fulereny wolnych rodników, które mogą powodować utlenienie węgłowodoru, co z kolei może blokować swobodny przepływ paliwa.

Materiały kompozytowe

Badania wykazały, że dodanie fulerenu do aluminium polepsza jego trwałość. Z kolei polietylen z niewielką zawartością C₆₀ staje się znacznie twardszy.

Produkcja diamentów

Fuleryt poddany wysokiemu ciśnieniu może zmienić swoją strukturę, dając diament. Również cienka warstwa C₇₀ daje dobre wyniki przy hodowli tegoż kryształu

Katalizatory

Fulereny sprawdziły się jako katalizatory takich reakcji, jak:

- redukcja nitrotoluenu,
- uwodornienie tlenku węgla,
- konwersja metanu.

Niskociśnieniowe zbiorniki wodoru Ponieważ uwodornienie fulerenu jest termodynamicznie korzystne, a pojemność wodoru C₆₀ jest duża, mogą one być stosowane w ogniwach paliwowych właśnie jako zbiorniki wodoru.