

Egy régi kémiai elem új formái

Dr. Szabadai Zoltán

Temesvári Orvostudományi és Gyógyszerészeti Egyetem

A szén az egyik legrégebben ismert kémiai elem. Szerepe nemcsak Földi viszonylatban fontos, hanem a Világegyetem mércéjével kifejezve is egyedülálló. Földi szerepével kapcsolatban elég azt megemlíteni, hogy az élet primitív vagy magasabbredű fokán egyaránt kulcsfontosságú. 1985 előtt a szénnek két elemi formáját ismertük: a grafitot és a gyémántot. A két forma a szénatomok kapcsolódási módjában tér el. Ez a különbség elegendő ahhoz, hogy fizikai tulajdonságaik között óriási eltérés mutatkozzon.

Alig másfél évtizede bizonyosodott be, hogy a szén korántsem olyan egyszerű elem, amint azt hittük. A fullerének és a fulleritek felfedezése gyökeresen átalakította nemcsak a szénről alkotott felfogásunkat, hanem nyitányát jelentette egy alapjaiban új szemléletnek a kémiában. Jelen dolgozat célja rövid betekintést nyújtani a fullerének felfedezésének néhány részletébe, összefoglalni a kutatások jelenlegi állását és rámutatni azokra a kérdésekre, amelyek a fullerének kémiája számára még nyitott kutatási területet jelentenek.

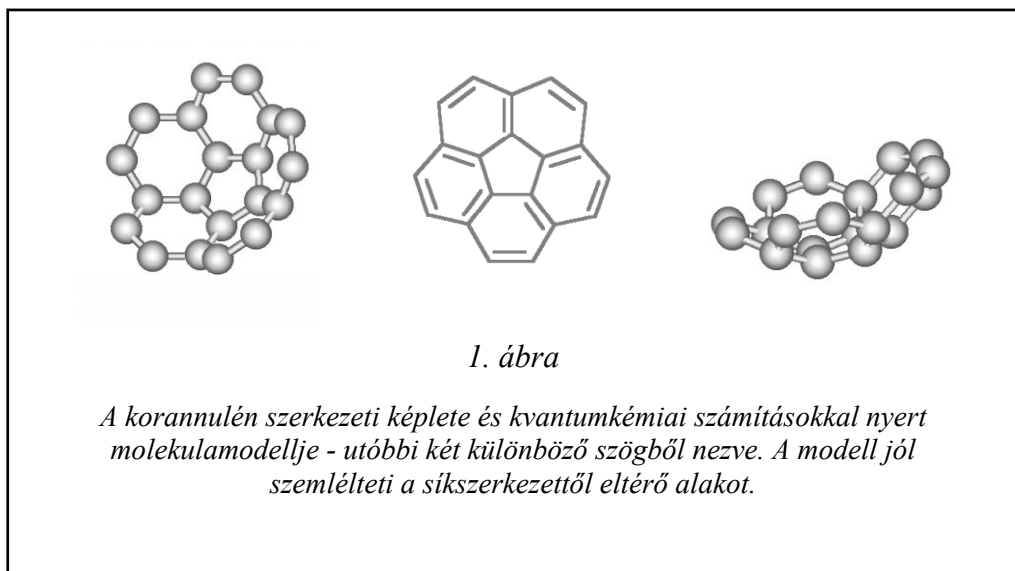
Előzmények

1970-ben E. ŌSAWA és munkatársai a három dimenziós π -delokalizációt mutató szuperaromatikus molekulák létezésének lehetőségét vizsgálva, elképzelték egy labdaszerű, C_{60} molekulaképlettel leírható szerkezetet [1]. Elképzelésük alapját az 1966-ban W. E. BARTH és R. G. LAWTON által szintetizált [2] korannulén molekulája képezte (1. ábra).

Régi előítéletként uralkodott a vegyészek körében az a nézet miszerint az aromás jellegű π -delokalizáció feltétele a molekulaváz sík szerkezete.

Ezt a nézetet a benzol, valamint az ebből származtatott, π -delokalizációra képes molekulák, bizonyítottan sík molekula-szerkezete igazolni látszott. A kutatók fantáziája meglódult: a π -delokalizációt mutató korannulén homorú szerkezete adta az ŌSAWA-vezette csoportnak azt az ötletet, hogy ezt a szerkezetet továbbépítve, a molekula egy önmagába bezáruló felületet alkot.

A π -delokalizáció várhatóan az egész zárt felületre kiterjedne, tehát megvalósulna egy olyan aromás szerkezet amelynek π -elektronjai kilépnének a síkból.



A modellezés eredményeként megszületett egy futballabdalakzat, amelynek felületét szabályos ötszögek és hatszögek alkották. Azt is felismerték, hogy a nyert alakzat tulajdonképpen egy csonka ikoszaédernek felel meg, tehát I_h típusú szimmetriát mutat. Ezt a megálmodott molekula szerkezetet 1971-ben írta le Z. YOSHIDA és E.

ŌSAWA [3]. Mivel eredményeiket japán nyelven közzétették, nem kerültek a kutatók érdeklődésének gyújtópontjába és a tudományos világ nem reagált rá. Azt ezt követő években az ŌSAWA-csoport érdeklődése elfordult az aromás jelleg problémájától. Valamivel később, 1985-ben KROTO és munkatársai közzétették a C_{60} molekula fel-

fedezését közlő dolgozatukat [4].

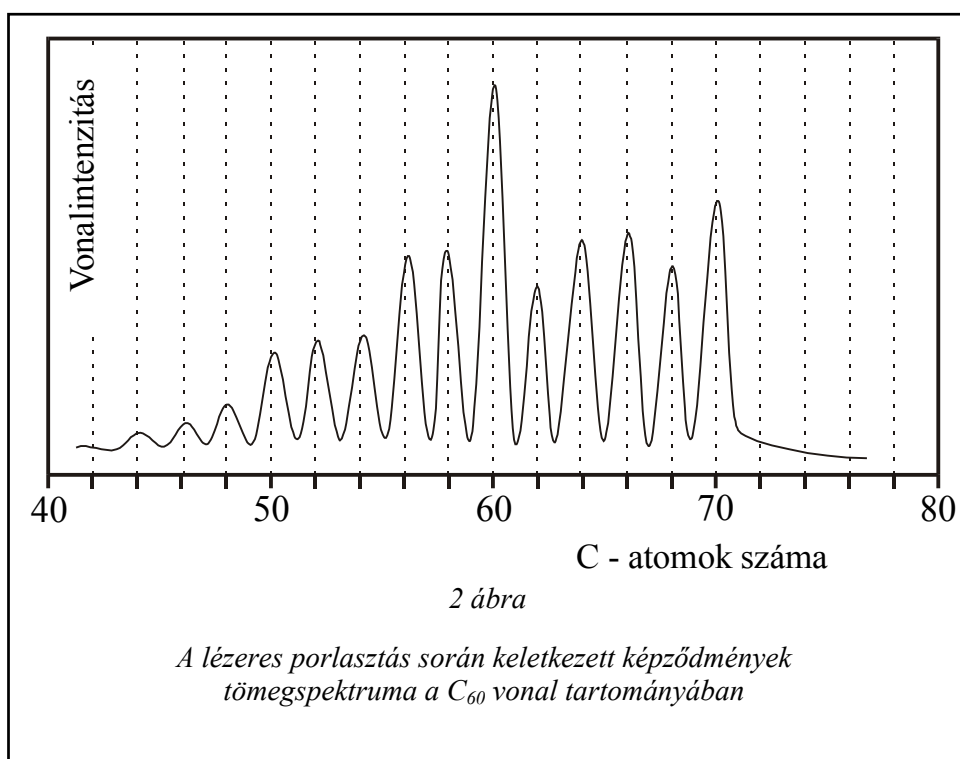
Ami a C_{60} gyakorlati előállítását illeti, az ŌSAWA-csoport helyesen jósolta meg, még KROTO felfedezése előtt, hogy a koranuléből származtatott zárt gömbfelület képződése csakis spontán folyamat lehet, amely csak bizonyos kísérleti körülmények között megy végbe. Lépésekre lebontott szintézisére több sikertelen kísérletet végeztek.

Felfedezés / izolálás

A C_{60} -as molekulaképződmények létét 1985-ben bizonyították be KROTO és munkatársai [4]. Eredményüket nagymértékben a véletlennek köszönhatték. Eredetileg bizonyos csillagokban

(széntartamú vörös óriások) zajló folyamatokat próbáltak szimulálni. E célból 15 mJ/cm^2 teljesítményű ArF lézerrel grafitot porlasztottak in-differens gázáramban, a porlasztott terméket pedig tömegspektroszkóppal elemezték.

A tömegspektrumban számos ion vonala jelent meg és ezek három csoportra tagozódtak. Az első csoportban található vonalak páros- és páratlan számú szénatomot tartalmazó ionoknak feleltek meg, amelyek maximálisan 6 szénatomból épültek fel. A második csoport szintén páros- és páratlan szénatomszámú, 22 - 36 szénatomból képződött, ionok vonalait tartalmazták, a harmadik csoport pedig kizárólag páros számú szénatomot tartalmazó ionoknak feleltek meg. Ez utóbbi csoportban különös intenzitással tűnt ki a C_{60} összetételhez rendelhető vonal (2. ábra).



A három csoport között vonalmentes zónák voltak; ezen tömegértékekhez tartozó ionok valószínűleg túl reakcióképesek voltak semhogy elérjék a detektort és spektrumvonalakat képezzenek. Feltehető továbbá, hogy a csak páros számú szénatomot tartalmazó ionok kizárólagos megjelenése annak tulajdonítható, hogy ebben a tömegtartományban csak ezek mutatnak számottevő stabilitást. A spektrumnak ez a része akkor sem változott meg, ha az ionokat nitrogénmonoxid molekulákkal ütköztették.

Részletes kutatómunka árán kiderítették [5,6,7], hogy az első vonalcsoporthoz lineáris szénatom képződményeknek, a második vonalcsoporthoz gyűrűs szerkezeteknek, míg a harmadik fullerénstruktúráknak felel meg.

Mivel a zárt felülettel rendelkező molekulaszerkezetben a szénatom nem rendelkezik további kapcsolódásra képes vegyértékkel, érthető ezen szerkezetek kiemelt stabilitása. A C_{60} molekula képződésének mechanizmusára J. R. HEATH [8] próbált magyarázatot találni.

A C_{60} makroszkópikus mennyiségének előállítására már a KROTO csoport is tett kísérletet. Munkájukat megnehezítette az a tény, hogy még azt sem tudták, szilárd anyagként jelentkezike normális hőmérsékleten. Elvileg az sem látszott lehetetlennel, hogy gáznemű anyagot keresnek, hiszen elméleti jóslások szerint a molekulák között ható erők igen gyengék.

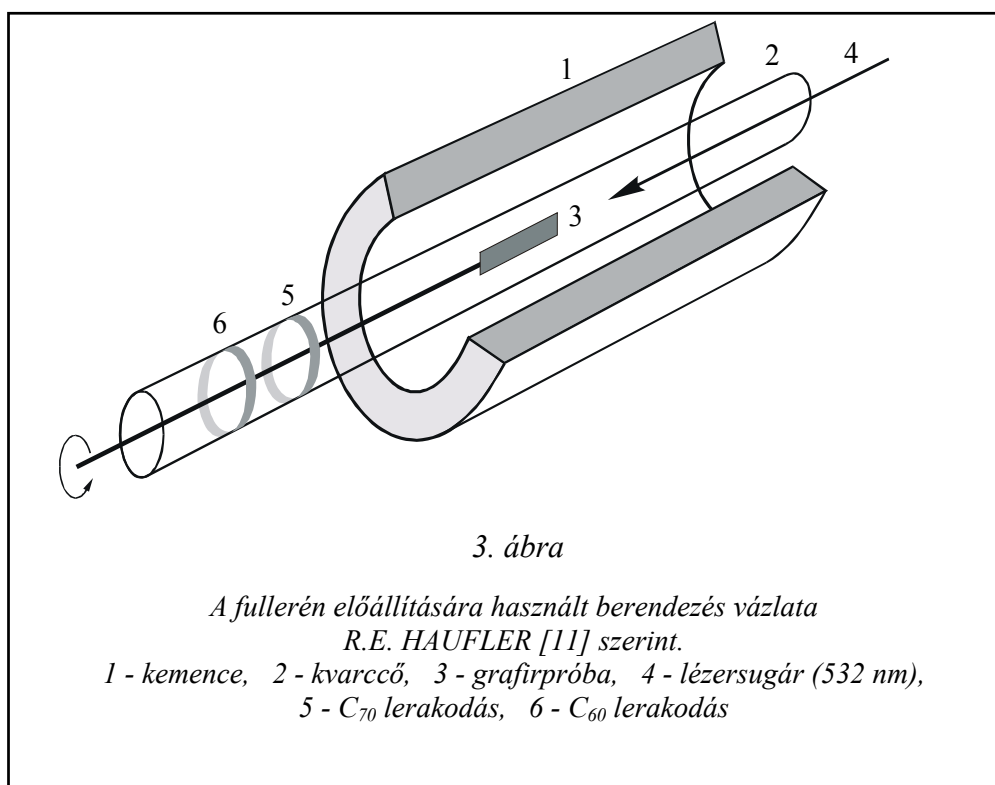
A C_{60} preparatív előállítását végül W. KRÄTSCHMER valósította meg 1990-ben [9,10].

Az általa vezetett kutatócsoport a világűrben 217 nm-nél észlelt ultraibolya abszorpcióra keresett magyarázatot. Vizsgálataik alapján feltételezték, hogy a világűrben nanoméretű szénatom-konglomerátumok találhatóak és ezek okozzák az említett abszorpciót. Hipotézisük tisztázása érdekében ők is a grafit hélium atmoszférában megvalósított párologtatásával kísérleteztek.

A C_{60} előállítását jó hozammal R.E. HAUFLEER valósította meg 1991-ben [11]. Az előállításához használt kísérleti berendezés vázlatát a 3. ábrán látható. A grafitpróbát egy kvarccső belsejében forgó tengelyre erősítették és egy 5 ns-os im-

pulzus üzemmódban működő, 300 mJ/impulzus teljesítményű, Nd-YAG lézerrel sugározták be.

A leszakadt szénrészecskéket indifferens vívógázáram mosta ki a csőből. Ha a cső fala szobahőmérsékleten volt, nem képződött fullerén, ha azonban a cső falát $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ra hevítették, a termékek 20 % - a C_{60} és C_{70} volt. Ezek az anyagok a kvarccső hideg részén csapódtak le. $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ hőmérséklet mellett is észleltek fullerénképződést, de gyengébb volt a hozam. A kísérlet tanulsága az volt, hogy a C_{60} képződés olyan folyamat, amely aktivációs energiát igényel.



3. ábra

A fullerén előállítására használt berendezés vázlat

R.E. HAUFLEER [11] szerint.

1 - kemence, 2 - kvarccső, 3 - grafitpróba, 4 - lézersugár (532 nm),
5 - C_{70} lerakódás, 6 - C_{60} lerakódás

A lerakódást benzolban toluolban vagy más nem poláros oldószerben oldották. Ezzel lehetőség nyílt a C_{60} előállítására makroszkópikus mennyiségben és megindulhatott tulajdonságainak behatóbb vizsgálata. Egy csepp benzolos oldatot mikroszkóp tárgylemezről elpárologtatva, megjelentek a mikroszkóp látómezejében az első C_{60} kristályok. Első alkalommal jelent meg a kutatók szeme előtt a tiszta szén új, addig ismeretlen, allotróp módosulata. Röntgensugár diffrakciós mérések igazolták, hogy ez a szénmódosulat C_{60} -ból felépített molekula-kristályráccsal rendelkezik. A szomszédos C_{60} molekulák a kristályrácsban egymástól 1 nm távolságra helyezkednek el. Az új kristályos formára W. KRÄTSCHEMER és munkatársai a "fullerit" nevet javasolták [10].

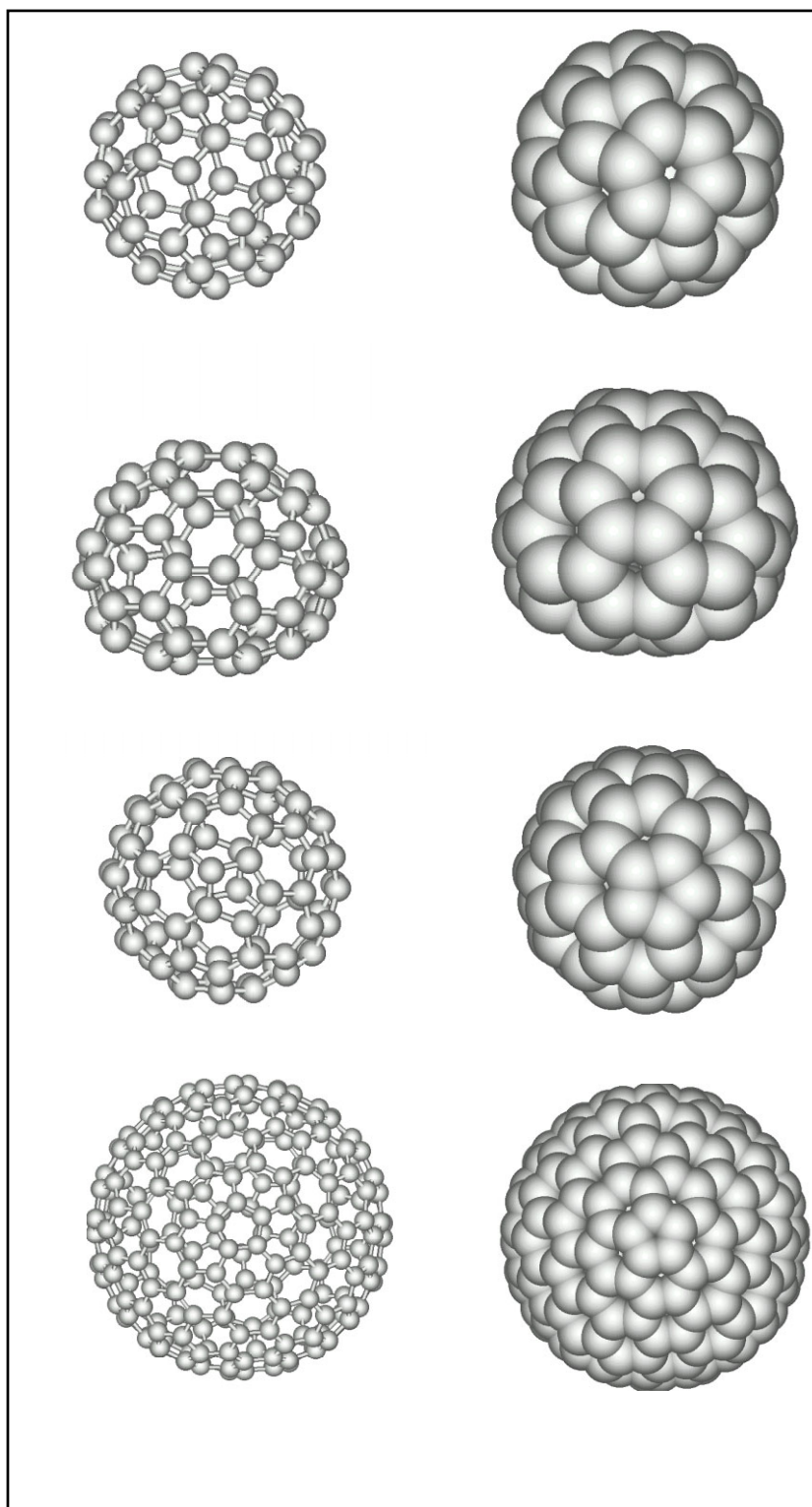
Végezetül, ezen alfejezet záróakkordjaként érdemes megemlíteni KROTO és WALTON

érdekes feltételezését amely szerint a C_{60} képződése megvalósulhat az aciklusos poliinek $-(C\equiv C)_n$ cikloaddíciója révén is.

Tulajdonságok / perspektívák

Miután a C_{60} molekula léte bizonyítást nyert és igazolódtak a szerkezetre vonatkozó előrelátások, a következőizgalmas kérdések mindenekelőtt azt firtatták, hogy lehetségesek-e más szénatomszámú fullerén szerkezetek is. A C_{70} létehez nem fért kétség, hiszen képződését a C_{60} -nal egyidejűleg észlelték.

Elméletileg a különböző számú szénatomból felépített fullerének egész seregét képzeltek el és indokolták meg elméletileg, egyrészt geometriai, másrészt elektronelméleti megfontolások alapján.

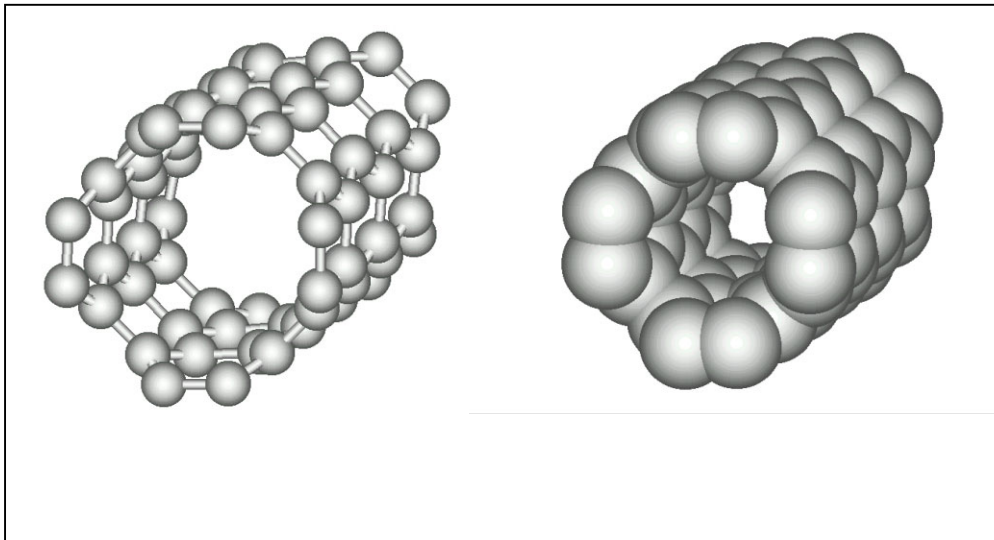


4. ábra
A C_{60} , C_{70} , C_{80} és C_{240} molekula modellje

A 4. ábra ízelítőként mutatja be a C_{60} és a C_{70} molekulamodellje mellett a C_{80} és a C_{240} molekulákat, kétféle ábrázolásban. A lehetséges struktúrákat megálmodó fantázia igen termékenynek bizonyult. Nemcsak gömbfelületté záródó molekuláris alakzatokat képzeltek el és írtak le mint le-

hetséges molekulákat, hanem csőszerű kepződményeket is [13] (5. ábra).

A csőalakú molekulák léte később igazolódott: S. IJIMA [14] szénelektrodok között létrehozott ívfénnyel kapott porlasztási termék elektronmikroszkópos felvételén észlelte ezeket.



5. ábra
Csőalakú molekulaképződmény modellje

Makroszkopikus méretű, kontrolált szintézisük azonban még nem valósult meg.

A fullerén típusú molekulák lehetséges szénatomszámának előrejelzésére valóságos matematikai elméletet dolgoztak ki. Jelen dolgozatba ennek a problémának a tárgyalása nem fér bele.

Érdekes megemlíteni, hogy a nagyszámú rezgési szabadságfok ellenére, a C_{60} molekula infravörös spektrumában, elméleti megfontolások szerint mindössze 4 abszorpciós sávot jósoltak meg. A gyakorlat ezt fényesen igazolta: a C_{60} infravörös szinképében az abszorpciós sávok 1429, 1183, 577 és 528 cm^{-1} -nél találhatók.

A fulleréneket egyelőre csak tudományos kuriózumnak lehet tekinteni, de kiterjedt kutatások folynak számos ígéretes alkalmazás gyakorlatba ültetésére.

A lehetséges alkalmazások terén nagy reményekre jogosít azon észrevétel, hogy a C_{60} és a C_{70} molekula elektron akceptor tulajdonságot mutat. A C_{60} molekula elektronaffinitására $2,62 \pm 0,05\text{ eV}$ adódott [15]. Bizonyítást nyert, hogy a C_{60} és a C_{70}

molekula 2 elektront képes megkötni és C_{60}^{2-} illetve C_{70}^{2-} iont képezni [16].

C_{60} vékonyrétegek közé alkáli fématomokat zárva, az alkálifém mérete és bevitt mennyisége függvényében szigetelő, vezető, vagy szupravezető anyagokat állítottak elő [17 - 20]. Például kálium vagy rubidium adalékkal ($A = K, Rb$), az A_3C_{60} összetétel mellett szupravezető fázist, az A_3C_{60} összetételnél pedig szigetelő anyag képződött. Alkáli földfémek adalékával is sikerült szupravezető fázist előállítani; ilyen értelemben megemlíthető például a Ca_5C_{60} összetétel [21].

Egy rövid dolgozat keretén belül lehetetlen akár csak felsorolni is azt a számos területet, amelyen a fullerének vagy más, tisztán szén alapú anyagok, a közeljövőben minden bizonnyal alkalmazást nyernek. A tudományos kutatások felgyorsult ritmusára jellemző, hogy nem egészen tíz év alatt megszületett, szinte "a semmiből", a szén gyökeresen új kémiája és fizikája. Az alkalmazások tárháza pedig elkápráztatónak ígérkezik, várhatóan nem is nagyon hosszú idő múlva.

Irodalom

- [1] ŌSAWA, E. Superaromaticity, *Kagaku* **25**, (1970) 854 - 863
- [2] BARTH, W.E., LAWTON, R.G. The synthesis of corannulene, *J. Am. Chem. Soc.* **93** (1971) 1730 - 1745
- [3] YOSHIDA, Z., ŌSAWA, E. Aromaticity, *Kyoto: Kagaku Dojin* (1971)
- [4] KROTO, H.W., HEATH, J.R., O'Brien, S., CURL, R.F., SMALLEY, R.E. C₆₀: Buckminsterfullerene, *Nature, London* **318** (1985) 162 - 163
- [5] ZHANG, Q-L Reactivity of large carbon clusters: spheroidal carbon shells and their possible relevance to the formation and morphology of soot. *J. Phys. Chem.* **90** (1986) 525 - 528
- [6] von HELDEN, G., HSU, M-T., KEMPER, P.R., BOWERS, M.T. Structures of carbon cluster ions from 3 to 60 atoms. Linears to rings to fullerenes. *J. Chem. Phys.* **95** (1991) 3835 - 3837
- [7] O'BRIEN, S.C., HEATH, J.R., KROTO, H.W., CURL, R.F., SMALLEY, R.E. A reply to Magic numbers in C_n⁺ and C_n distributions based on experimental observations. *Chem. Phys. Lett.* **132** (1986) 99 - 102
- [8] HEATH, J.R. Synthesis of C₆₀ from small carbon clusters: a model based on experiment and theory. *Fullerenes: synthesis, properties and chemistry of large carbon clusters (ACS szimpózium, 1991, 1 - 23)*.
- [9] KRÄTSCHMER, W., FOSTIROPOULOS, HUFFMAN, D.R. The infrared and ultraviolet absorption spectra of laboratory-produced carbon dust: evidence for the presence of the C₆₀ molecule. *Chem Phys. Lett.* **170** (1990) 167
- [10] KRÄTSCHMER, W., LAMB, L.D., FOSTIROPOULOS, HUFFMAN, D.R. Solid C₆₀: a new form of carbon. *Nature, London* **347** (1990) 354 - 358
- [11] HAUFLER, R.E. és munkatársai Carbon arc generation of C₆₀. *Mater. Res. Soc. Proc.* **206** (1991) 627 - 638
- [12] KROTO, H.W., WALTON, D.R.M. Polyynes and the formation of fullerenes. The fullerenes. *New horizons for the chemistry, physics and astrophysics of carbon*. Cambridge Univ. Press 1993, 103 - 112
- [13] JONES D.E.H. *New Scientist* **110** (1986) (1505) 88 ; (1505) 80
- [14] IJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature, London* **354** (1991) 56
- [15] WANG, L.S., CONCEICAO, J., JIN, C., SMALLEY, R.E. Treshold photodetachment of cold C₆₀. *Chem. Phys. Lett.* **182** (1991) 5 - 11
- [16] LIMBACH, P.A., SCHWEIKHARD, L., COWEN, K.A., McDERMOTT, M.T., MARSHALL, A.G., COE, J.V. Observation on the doubly charged, gasphase fullerene anions C₆₀²⁻ and C₇₀²⁻. *J. Am. Chem. Soc.* **113** (1991) 6795 - 6798
- [17] KOCHANSKY, G.P., HEBARD, A.F., HADDON, R.C., FIORY, A.T. Electrical resistivity and stoichiometry of K_xC₆₀ films. *Science, Wash.* **255** (1992) 184 - 186
- [18] FISHER, J.E., HEINEY, P.A., SMITH, A.B. Solid state chemistry of fullerenebased materials. *Acc. Chem. Res.* **25** (1992) 112 - 118
- [19] WEAVER, J.H. Fullerenes and fullerides: photoemission and scanning tunneling microscopy studies. *Acc. Chem. Res.* **25** (1992) 143 - 149
- [20] HADDON, R.C., KOCHANSKY, G.P., HEBARD, A.F., FIORY, A.T., MORRIS, R.C. Electrical resistivity and stoichiometry of Ca_xC₆₀ and Sr_xC₆₀films. *Science, Wash.* **258** (1992) 1636 - 1638
- [21] KORTAN, A.R., KOPYLOV, N., GLARUM, S.H., GYÖRGY, E.M., RAMIREZ, A.P., FLEMING, R.M., THIEL, F.A., HADDON, R.C. Supraconductivity at 8.4 K in calcium-doped C₆₀. *Nature, London* **355** (1992) 529 - 532