Chem. Listy *110*, 344–353 (2016) Referát

SPEKTROSKOPICKÝ VÝZKUM FULLERENŮ A POČÍTAČOVÉ SIMULACE

Věnováno RNDr. Zdeňkovi Havlasovi, DrSc., k jeho 65. narozeninám.

MICHAL STRAKA a PETR BOUŘ

Ústav organické chemie a biochemie AV ČR, v.v.i., Flemingovo náměstí 542/2, 166 10 Praha 6
michal.straka@uochb.cas.cz , petr.bour@uochb.cas.cz

Došlo 26.11.15, přijato 25.1.16.

Klíčová slova: fullereny, nukleární magnetická rezonance, magnetický cirkulární dichroismus, nukleární spinový cirkulární dichroismus, teorie elektronové hustoty

Obsah

1. Historie
2. Druhy a vlastnosti fullerenů
3. Úvod do teorie a experimentálních metod
4. Příklady užití fyzikálních metod pro studium fullerenů
   4.1. Nukleární magnetická rezonance
   4.2. Optická spektroskopie
   4.3. Nukleární spinový cirkulární dichroismus
   4.4. Stabilizace U–U vazby ve fullerenu
5. Shrnutí

1. Historie

I když úvahy o molekulách tvořených uzavřenou klecí z uhlíků jsou starší, plnohodnotná historie fullerenů se začala psát v roce 1985 (cit.[1,2]). Tehdy Robert Curl, Harold Croto a Richard Smalley uveřejnili práci o dnes nejznámějším fullerenu, C_{60}, který příhodně pokřtili na Buckminsterfulleren[3]. Později za to dostali Nobelovu cenu.

Dnes víme, že Buckminsterfulleren představuje jednu z mnoha podobných oválných molekul, tvořené jednou vrstvou atomů uhlíku uspořádaných do pěti- a šestiúhelníků. Brzy se ukázalo, že ve vnitřním prostoru můžou být také uzavřeny další atomy či molekuly („endohedrální fullereny“) a na uhlíkové kostře mohou být navázány další chemické skupiny, viz příklady na obr. 1.

Objev fullerenu byl od počátku spojen s využitím moderních fyzikálních metod. Na počátky byl C_{60} (a také C_{70} a další fullereny) připravován vypařováním grafitu laserem. Takto získané omezené množství v plynné fázi bylo obtížné charakterizovat jinak než pomocí hmostnostních spekter. Trvalo dlouhých pět let[2] než byla definitivně potvrzena struktura fotbalového míče pro C_{60} pomocí rentgenové difrakce[4] a nukleární magnetické rezonance (NMR)[2]. Stalo se tak díky objevu průlomové metody syntézy fullerenů v elektrickém oblouku, která umožnila jejich přípravu ve větších množstvích[4]. Výzkum fullerenů z tohoto období je poutavě popsán v práci H. Krota[2] z roku 1992.

Nová metoda přípravy[4,5] nastartovala výzkum fullerenů ve velkém. Postupně bylo možné připravit další fullereny a jejich isomery v množstvích miligramů až gramů. Rozvinul se obor endohedrálních fullerenů obsahujících různé atomy a molekuly uvnitř klece a byly syntetizovány rozličné nanostruktury s použitím fullerenů jako stavebních jednotek, např. „fullerenové lusky“ (angl. fullerene peapods), tj. fullereny uzavřené v nanotrubicích[6], nebo „uhlíkové nanocibule“ (angl. fullerene onions), tj. fullereny uzavřené ve fullerenech[7].

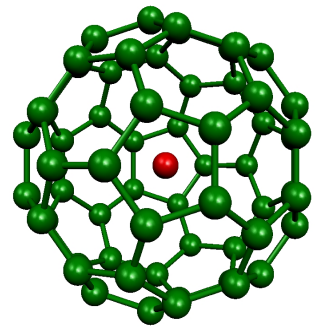
Buckminsterfulleren C_{60} byl vlastně objeven při laboratorním hledání molekul, které se vyskytují v mezihvězdném prostoru[2] a pomyslný kruh se uzavřel, když byl v roce 2010 v mezihvězdném prostoru také nalezen[8]. Přítomnost C_{60} ve vesmíru také vysvětlila jednu prastarou záhadu v astronomii. Zeslabení části spektra záření hvězd – poprvé pozorované před téměř sto lety – je způsobené iontem C_{60}^+ (cit.[9,10]). Na Zemi se fullereny nacházejí v místech, které byly vystaveny vysokým teplotám, úderu blesku nebo dopadu meteoritů, a v meteoritech samotných. Fullereny byly nalezeny v minerále šungit v ruské Karélii[11] a u nás v Čechách v bitumenových minerálech v lokalitě Mítov u Plzně[12,13].

Jako každý nový objev, i fullereny vyvolaly vlnu ne zcela reálných očekávání a následnou deziluzi, když počáteční vlna poněkud opadla. To nic nemění na tom, že nauka of fullerenech je v současnosti zajímavým a bohatě rozvinutým oborem. Na toto téma vycházejí ročně stovky prací. Pro fullereny se postupně objevují aplikace v materiálové vědě, medicíně, elektronice založené na organických molekulách, apod.[5].

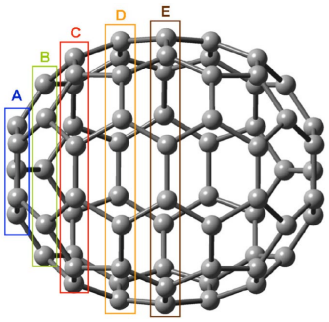
2. Druhy a vlastnosti fullerenů

Pro podrobnější studium fullerenů lze doporučit několik přehledových prací z dřívější i nedávné doby[2,5,14–19]. V Chemických listech se lze o fullerenech dočíst např. v článcích o nanosvětě[20], geochemii fullerenů[13], či struktuře vazeb[21] v C_{60}.

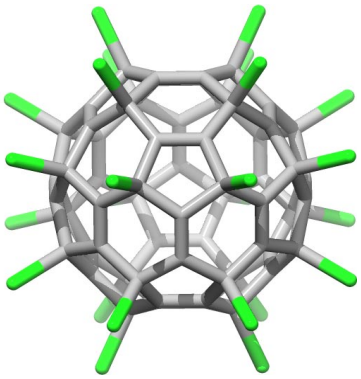
Struktura a vlastnosti fullerenů vycházejí z několika základních principů[5,14]. Většina dosud známých molekul obsahuje pěti- a šestičlenné kruhy, přičemž pětičlenných kruhů musí být dvanáct. Typický fulleren také obsahuje pouze izolované pětičlenné kruhy, což vyplývá z tzv. pravidla izolovaných pětiúhelníků[14] (angl. isolated pentagon rule, IPR). S postupem doby se ukázalo, že některé endohedrální fullereny se tomuto pravidlu vymykají, tj. obsahují dva nebo více sousedících pětičlenných kruhů[22]. Nej-



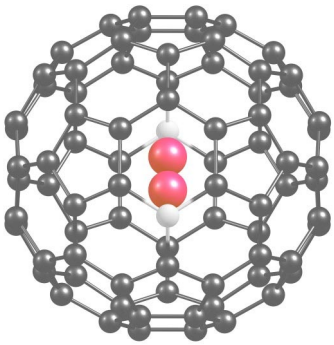
$He@C_{60}$



C_{70}



$C_{60}Cl_{24}$



$U_2@C_{80}$

Obr. 1. **Příklady struktur fullerenů: endohedrální fulleren $He@C_{60}$, fulleren C_{70} s vyznačením pěti tříd uhlíků C_A-C_E, chlorofulleren $C_{60}Cl_{24}$ a metalofulleren $U_2@C_{80}$ se dvěma atomy uranu**

novější studie publikovaná v roce 2015 předpovídá, že pravidlo IPR platí hlavně pro neutrální a kladně nabité fullerenové klece. U záporně nabitých klecí bude pravděpodobně existovat větší množství stabilních „non-IPR“ isomerů[23], což je ve shodě s narůstající řadou experimentálně pozorovaných „non-IPR“ endohedrálních fullerenů[5]. Mimoto už také existuje chlorofulleren se sedmičlenným kruhem[24]. V roce 2015 byl připraven první bórový analog fullerenů, B_{40}, který obsahuje pro uhlíkové fullereny neobvyklé sedmičlenné kruhy[25].

K bohatosti struktur přispívá i to, že základní fullereny stejného sumárního vzorce mohou existovat v různých isomerech. Podle pravidla IPR existuje jeden IPR isomer C_{60} a jiný zatím nebyl experimentálně pozorován. U molekuly C_{84} připouští pravidlo IPR 24 isomerů, z nichž víc než polovina byla izolována, a třeba u C_{100} je jich 450, atd. (cit.[14]). Pro porovnání, „non-IPR“ struktur C_{84} je přes pět tisíc[14]. Ale i některé „povolené“ IPR isomery nebyly ještě pozorovány jako samostatné sloučeniny kvůli jejich termodynamické nestabilitě. Naopak mnoho samostatně neexistujících struktur, ať už vyhovují pravidlu IPR nebo ne, může být stabilizováno dalšími atomy uvnitř i vně klece. Např. předpověděný sedmý isomer molekuly C_{80}, C_{80}:7 (I_h), ještě nebyl pozorován samostatně, existuje ale dlouhá řada endohedrálních sloučenin odvozených od této klece[5,26]. Stabilizace endohedrálních fullerenů se vysvětluje dodatečným nábojem na kleci[5,23].

Endohedrálních fullerenů existuje několik skupin, např. fullereny s několika atomy kovu[27] či vzácného plynu uzavřených v kleci fullerenu[28,29], fullereny se skupinou jednoho nebo různých druhů kovů a záporného iontu, např. nitridu[26], karbidu[18], sulfidu, oxidu či kyanidu[5]. Dobře jsou prozkoumány základní fullereny, metalofullereny, a nitridometalofullereny[26], neboť tyto lze připravit ve větších množstvích.

Příprava fullerenů není jednoduchá a levná záležitost a vyžaduje vhodně vybavenou laboratoř. Nejvýznamnější metodou je příprava fullerenů ze sazí vzniklých v plazmatu elektrického oblouku mezi grafitovými elektrodami obohacenými oxidy kovů, v atmosféře inertního plynu, následované náročným čištěním pomocí kapalinové chromatografie HPLC (cit.[4,5]).

Chemie fullerenů je velmi bohatá. Fullereny lze redukovat pomocí alkalických kovů za vzniku fulleridů,

z nichž řada je supravodivých[30]. Navzdory debatám o aromaticitě fullerenů se fullereny chovají více jako dieny než jako aromatické látky. Nejčastějším mechanismem tvorby derivátů fullerenů jsou adice a cykloadice na 6-6 dvojnou vazbu, tj. vazbu, která spojuje dva šestiúhelníky[31–35]. Hnacím motorem adic je snížení vnitřního pnutí uhlíkové klece. Pomocí nich lze připravit množství sloučenin, např. halofullereny, alkyl- a alkoxy-deriváty fullerenů, fullerenové polymery, fullereny s otevřenou slupkou, heterofullereny, atd. (cit.[31–35]). Kuriózní je tzv. „chirurgie fullerenů“, angl. fullerene surgery, kdy lze fulleren v sérii chemických reakcí „otevřít“ a dovnitř vpravit atom nebo molekulu[36,37].

Hovoří se o mnoha potenciálních aplikacích fullerenů. Díky své velké elektronové afinitě[5] se používají jako akceptory elektronů v organických solárních článcích. V biomedicíně se zkoumají léčiva na bázi fullerenů, možnosti využití fullerenů jako kontrastních látek pro MRI a rentgenové vyšetření, nebo třeba možnosti fullerenů při dopravě léčiv[38]. Další aplikace představují supravodiče a kvantové počítače na bázi fullerenů[5]. Většímu rozšíření fullerenových materiálů zatím brání jejich vysoká cena.

3. Úvod do experimentálních a teoretických metod

K identifikaci fullerenů se používá rentgenová difrakce, NMR, elektronová spinová rezonance (ESR), vibrační a absorpční spektroskopie, a řada dalších metod[5]. Existuje řada teoretických studií, které se zabývají strukturou, stabilitou, reaktivitou a studiem chemické vazby, podstatně méně pak spektroskopickými vlastnosti fullerenů, např.[5,15,39]. My jsme se soustředili na výpočty spektroskopických parametrů fullerenů jako jsou NMR posuny[40–44], optická spektra[45,46], jejich dynamika a vlastnosti chemických vazeb[42–44,47–49].

NMR je v dnešní době pro chemiky nezbytný nástroj sloužící nejen pro ověřování struktury molekul, ale i pro sledování jejich vzniku a funkce. Jak napovídá název, zaznamenává se rezonanční frekvence jader v magnetickém poli. Magnetická pole jsou dvě, stacionární, způsobující štěpení hladin, a proměnné, sloužící ke snímání vlastního spektra. Signál dávají jen prvky/isotopy mající magnetický moment, například proton. Většinový isotop uhlíku (^{12}C) je v NMR neviditelný; naštěstí přírodní uhlík obsahuje 1,1 % isotopu ^{13}C, který lze měřit.

Základní veličinou v NMR spektroskopii je tzv. chemický posun rezonančních frekvencí, zpravidla definovaný jako bezrozměrná veličina ke standardu, tj. $\sigma = 10^6 \times (\nu - \nu_{st})/\nu_{st}$, kde ν je naměřená a ν_{st} standardní frekvence. Chemický posun je totiž velice citlivý k okolí zkoumaného atomu. Například „nejstarší“ fulleren, C_{60}, poskytuje jen jeden NMR signál, protože všechny atomy jsou stejné, tj. mají stejné okolí. C_{70} (obr. 1) ovšem již obsahuje pět typů uhlíků s charakteristickými posuny. NMR spektroskopie také poskytuje mnoho nástrojů, jak signály konkrétním atomům přiřadit, určit jejich vzdálenosti, apod.

Ve srovnání s NMR je optická spektroskopie v chemickém výzkumu používána méně často, zejména kvůli obtížné interpretaci spekter. Může však poskytovat informace o struktuře a elektronových stavech molekul. U fullerenů jsou navíc NMR experimenty často náročné vzhledem k slabému signálu a optická spektra mohou být pro mnoho účelů přiměřenější.

Nejjednodušší a nejběžnější optická metoda je měření absorpce viditelného nebo ultrafialového světla při průchodu vzorkem. Pokud energie dopadajících fotonů (vlnová délka, barva světla) odpovídá rozdílu energetických stavů v molekule, může se to projevit zvýšenou absorpcí. Rozložení energetických stavů je u fullerenů důležité např. pro případné použití v elektronice nebo v optických elementech.

Většina molekul však poskytuje nepříliš specifická absorpční spektra, s malým množstvím charakteristických „pásů“. V takovém případě lze molekulu umístit do magnetického pole a měřit rozdíl absorpce levo- a pravotočivě kruhově polarizovaného světla, tj. magnetický cirkulární dichroismus (MCD). Na rozdíl od absorpce jsou MCD pásy kladné i záporné a je tak možné rozlišit více přechodů. U fullerenů se MCD technika jeví jako obzvláště výhodná, neboť je velmi citlivá (k měření stačí málo vzorku) a dovoluje rozlišit nejen molekuly o různých sumárních vzorcích, ale i jednotlivé isomery[50,51].

V posledním desetiletí se dají NMR parametry (posuny a jemná štěpení čar) i optická spektra (polohy a intenzity pásů) poměrně spolehlivě předpovědět metodami kvantové chemie. Připomeňme, že ty jsou založené na Schrödingerově rovnici, a tedy univerzálně použitelné a nezávislé na empirických parametrech. To dále rozšiřuje možnosti spektroskopických metod, např. při konfrontaci spekter navržené struktury s experimentálními daty.

Od objevení Schrödingerovy rovnice v roce 1926 po její praktické použití v chemii a spektroskopii bylo však nutné překonat mnoho překážek, zkonstruovat výkonné počítače a vyvinout prakticky použitelné výpočetní postupy. Například první programy umožňující uživatelsky komfortní výpočty NMR parametrů se objevily okolo roku 2000 (cit.[52,53]); u MCD spekter tomu bylo dokonce později[54,55].

Velkým impulzem pro použití kvantových metod v chemii byl také rozvoj metod založených na teorii elektronové hustoty (angl. density functional theory). Ty si můžeme představit jako alternativní formulaci Schrödingerovy teorie. Často sice neposkytují zcela přesné výsledky, zato jsou použitelné i pro velké molekuly, které by jinak teoreticky spočítat nešly.

4. Příklady užití fyzikálních metod pro studium fullerenů

4.1. Nukleární magnetická rezonance

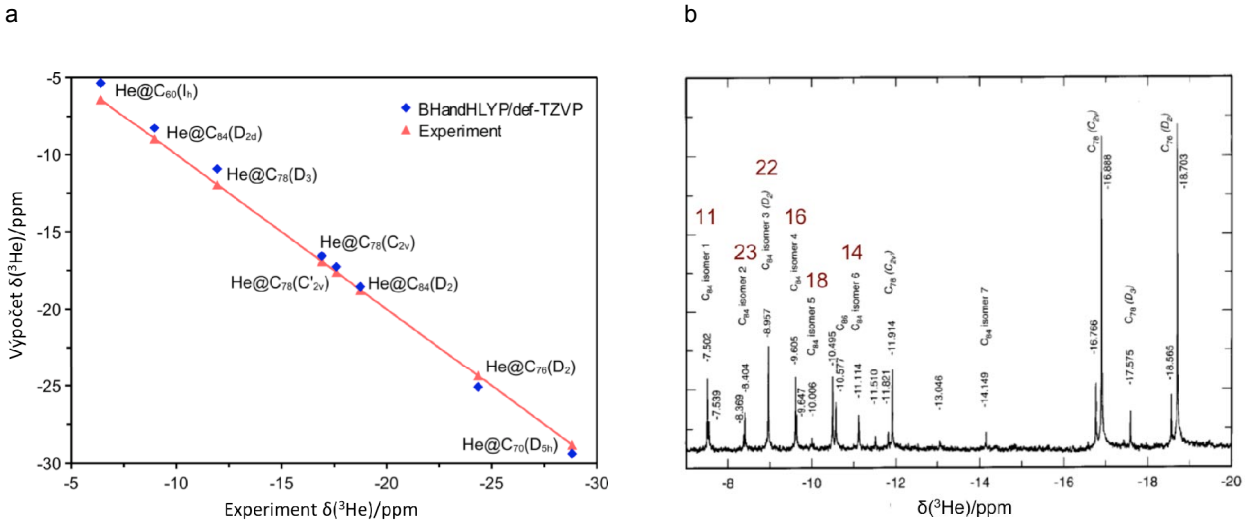
Zajímavé možnosti pro studium poskytují endohedrální fullereny s jedním nebo dvěma atomy vzácného plynu uvnitř klece, např. He@C_{60} v obr. 1. Vzorec A@B označuje molekulu/atom A v molekule B, čili v tomto případě atom He ve fullerenu C_{60}. Takové deriváty fullerenů např. s atomy He nebo Xe lze připravit za pomoci vysokého tlaku a teploty[28]. Uzavřené atomy výrazně neovlivňují strukturu ani vlastnosti původního fullerenu. NMR signál jader ^{3}He a ^{129}Xe je však velmi citlivý k typu klece. Jako „špión“ poskytne prostřednictvím NMR signálu informaci o isomeru, náboji nebo vnější substituci hostitelského fullerenu[29,56].

Správně „přečíst“ takové spektrum však lze jen za pomoci počítačových simulací. Například výpočty ^{3}He NMR, okalibrované na experimentální hodnoty u známých fullerenů helia[40] (obr. 2) pomohly rozluštit, jaké isomery He@C_{84} a He_2@C_{84} byly přítomny ve směsi zhruba dvaceti fullerenů (obr. 2)[22,57].

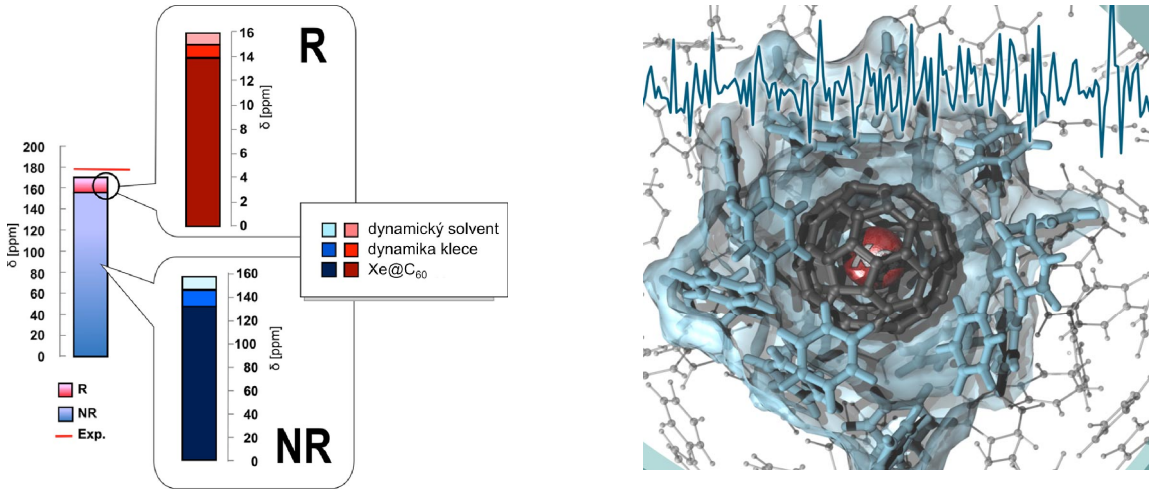
Jedním z nejdůležitějších a zároveň nejtěžších úkolů při simulacích spektroskopických vlastností molekul je zahrnutí reálných experimentálních podmínek. Samozřejmě, pro první odhad můžeme molekulové vlastnosti spočítat pro izolovanou molekulu v klidu, tj. bez interakce s okolím a při teplotě absolutní nuly. Pro spolehlivější výpočty je ale nutné zahrnout vliv okolí molekuly, většinou tvořené rozpouštědlem, a pohyb související s teplotou. Dalším oříškem jsou relativistické efekty, důležité při popisu těžkých atomů, tedy např. xenonu.

Důležitost zahrnutí těchto faktorů do výpočtů byla dokumentována na simulacích chemického posunu jádra ^{129}Xe v molekule Xe@C_{60} (cit.[58]). Úskalí výpočtů dokumentuje práce D. N. Searse a C. J. Jamesonové[59]. Jejich vypočtený posun bez zahrnutí vlivu relativity, dynamiky, teploty a rozpouštědla, δ(^{129}Xe)=181,6 ppm, velmi dobře odpovídá experimentální hodnotě 179,2 ppm (cit.[58]). Naše podrobnější zkoumání ale ukázalo, že přesnější výpočet molekuly Xe@C_{60} bez zahrnutí experimentálních podmínek v nerelativistické aproximaci dává nízkou hodnotu 132,1 ppm, a zbytek tvoří fyzikální efekty, v původní práci zanedbané[44]. Zahrneme-li do výpočtu relativistické efekty, důležité u těžkých atomů jako je Xe, výsledek se zlepší o 11,2 ppm na 143,3 ppm (cit.[41]). Korekce na dynamiku fullerenové klece vylepší teoretický výsledek na 155,7 ppm, stále daleko od experimentu. Teprve zahrnutí vlivu dynamického okolního rozpouštědla nás uspokojivě přiblíží na 172,7 ppm (cit.[60]), výsledek blízký experimentálnímu (179,2 ppm)[44].

Jak shrnuje obr. 3, relativistické efekty u systémů s atomem ^{129}Xe představují zhruba 8–10 % chemického posunu jádra ^{129}Xe. Dynamické efekty spojené s pohybem klece a rozpouštědla přispívají podobně[44,60,61]. Experimentální podmínky je samozřejmě žádoucí zahrnout vždy, i při interpretaci experimentů na „obyčejných“ fullerenech. Faktory jako teplota, rozpouštědlo a dynamika ovlivňují i NMR chemické posuny ^{13}C ve fullerenu C_{70}. Z našich výpočtů vychází, že dynamické efekty ve vakuu ovlivňují chemický posun až o 10 ppm. Je zajímavé, že rozpouštědlo tlumí pohyb klece, a tento příspěvek pak klesne zhruba na 2–3 ppm (cit.[43]).



Obr. 2. **a) Srovnání vypočtených a experimentálních ^{3}He NMR posunů pro sérii endohedrálních héliových fullerenů; b) Přiřazení jednotlivých isomerů C_{84} (červená čísla) neznámým ^{3}He NMR signálům experimentálního spektra[22] na základě výpočtu.** Upraveno z cit.[58]

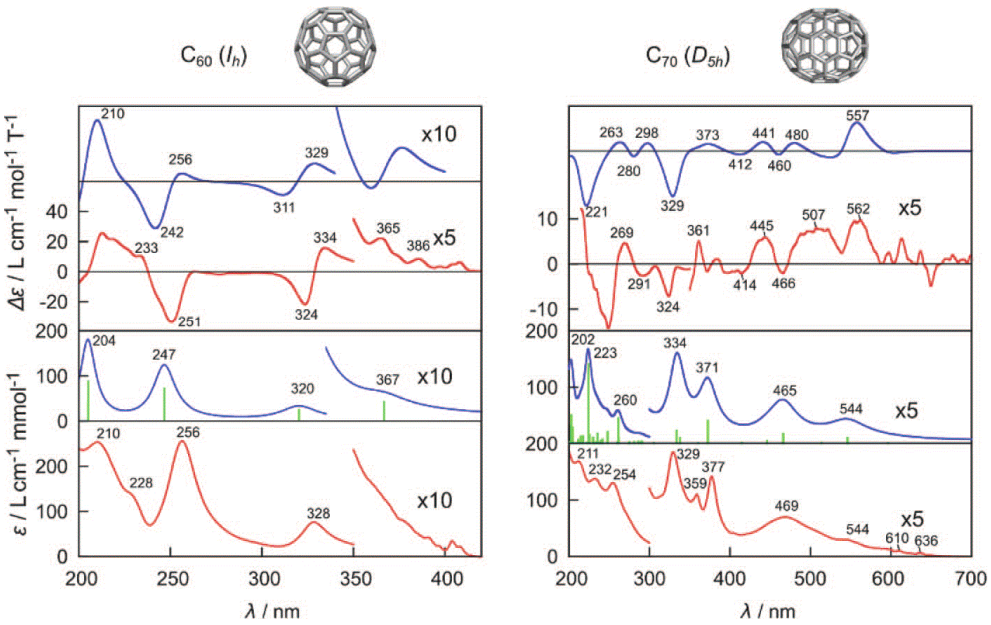


Obr. 3. **Nerelativistické (NR) a relativistické (R) příspěvky k vypočtenému chemickému posunu jádra atomu ^{129}Xe ve fullerenu Xe@C_{60}. Vpravo molekula Xe@C60 obklopená molekulami rozpouštědla (benzenu) a křivka znázorňující, jak se chemický posun mění v čase.** Upraveno z cit.[44]

4.2. Optická spektroskopie

Jak již bylo řečeno, NMR spektroskopie není všemocná, a pro její aplikaci na fullereny mohou být překážkou jejich malá rozpustnost a slabý signál, často vyžadující dlouhá měření. Rozeznávání různých fullerenů na základě jejich chemických a fyzikálních vlastností, např. použitím kapalinové chromatografie, je také obtížné, neboť tyto molekuly mají v mnohém velmi podobné vlastnosti. V této situaci se nám zdálo užitečné prozkoumat použití MCD spektroskopie jako další metody, se kterou se dají jednotlivé fullereny dobře charakterizovat.

Magneto-optické jevy, jako otáčení roviny polarizace světla při průchodu látkou a přítomností magnetického pole (Faradayův jev), jsou známy již od poloviny 19. století. MCD jev zaznamenávající rozdílnou absorpci levo- a pravotočivě kruhově polarizovaného světla se ukazuje více praktický při studiu molekul, protože poskytuje



Obr. 4. **Experimentální (červeně) a vypočtená (modře) absorpční (ε) a MCD (Δε) spektra fullerenů C_{60} a C_{70}** (cit.[50])

signál pro jednotlivé přechody mezi energetickými hladinami. Zhruba v 60. letech 20. století se MCD etablovala jako poměrně standardní metoda. MCD spektrometry bylo totiž možné získat jednoduše přídáním magnetu do běžnějších cirkulárně-dichroických (CD) spektrometrů, měřících tzv. přirozenou optickou aktivitu chirálních molekul, tj. bez přítomnosti magnetického pole.

MCD spektra však skrývají informace, které jsou obtížně rozluštitelné. Moderní kvantová teorie MCD byla formulována okolo roku 1970 (cit.[62]), ale výpočetní postupy ani technika na rutinní výpočty nebyly připraveny. Interpretace spektrálních intenzit tak vyžadovala značnou zkušenost[63,64]. Možná i proto se technika MCD více nerozšířila.

Relativně nedávno však byl výpočet MCD intenzit implementován v běžně dostupných programových balíčcích[65,66], což by mohlo iniciovat jistou renesanci této spektroskopické metody. Přispělo k tomu určitě i zvýšení výkonu počítačů a vývoj výpočetních metod založených na teorii elektronové hustoty. I tak tyto výpočty nejsou „levnou“ záležitostí co se týče nároků na výpočetní zdroje a čas. MCD výpočty fullerenů nám však usnadnila i implementace speciálního rychlého výpočetního algoritmu, velice dobře adaptovatelného na standardní výpočetní postupy elektronové struktury[67,68].

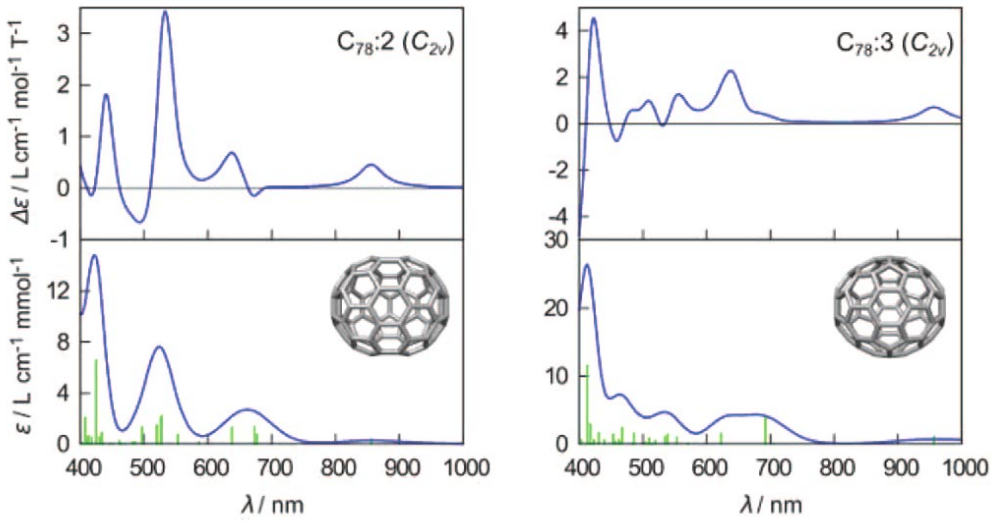
A jak tedy MCD technika pro fullereny funguje? Za prvé se ukazuje, že spektra lze většinou poměrně snadno měřit a k analýze stačí velmi malé množství vzorku, řádově miligramy. To je dáno vysokou absorpcí těchto sloučenin; v koncentrovaném stavu se jeví jako „černé“. Za druhé, jak plyne ze srovnání spekter pro C_{60} a C_{70} na obr. 4, MCD spektra skutečně poskytují více rozlišených pásů než obyčejná absorpční. A nakonec také vidíme, že výpočty poměrně dobře hlavní rysy pozorované v experimentu reprodukují. Přesnost výpočtu je samozřejmě omezená a je vidět, že např. v dlouhovlnné oblasti spektra (nad ~ 400 nm) je mnoho experimentálních rysů, které výpočet nereprodukuje. Ty lze přisoudit vibrační struktuře a představují výzvu pro budoucí zdokonalení výpočetních metod.

Důležitá je také schopnost MCD rozlišit isomery fullerenů o stejném sumárním vzorci. To je pro molekulu C_{78} dokumentováno na vypočtených spektrech na obr. 5. U isomerů C_{78}:2 a C_{78}:3 se liší i absorpční spektra; rozdíly v MCD jsou však lidským okem lépe pozorovatelné, a tedy více charakteristické pro strukturu molekuly. V tomto případě však experimentální spektra zatím nejsou známa.

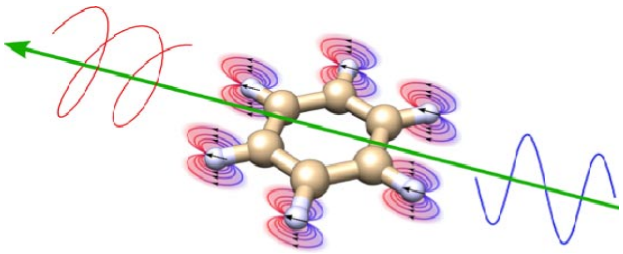
4.3. Nukleární spinový cirkulární dichroismus

Tzv. nukleární spinový cirkulární dichroismus (angl. nuclear spin circular dichroism, NSCD) si můžeme představit jako jakéhosi kříženec NMR a MCD spektroskopie. Jako v NMR jsou v magnetickém poli polarizována jádra a ta indukují cirkulární dichroismus místo vnějšího magnetického pole používaného v MCD (obr. 6). NSCD spektroskopie je však v zárodku; byla navržena ke studiu molekul teprve nedávno. Teoretické základy NSCD byly nicméně už položeny[69].

Důležitou výhodou NSCD oproti MCD je, že NSCD signál závisí na konkrétním polarizovaném jádru; v ideálním případě lze pro každý magnetický atom s odlišným okolím v molekule získat jiný NSCD signál[46,69]. Naše výpočty fullerenu C_{70} to potvrzují. Obr. 7 ukazuje předpověděné NSCD signály pro pět typů uhlíkových atomů v C_{70} (obr. 1). Skutečně každé symetricky odlišné jádro ve fullerenu C_{70} poskytuje dostatečně odlišné spektrum[46]. NSCD tak poskytuje rozlišení lokální struktury v molekule. Přestože si na experiment zatím musíme

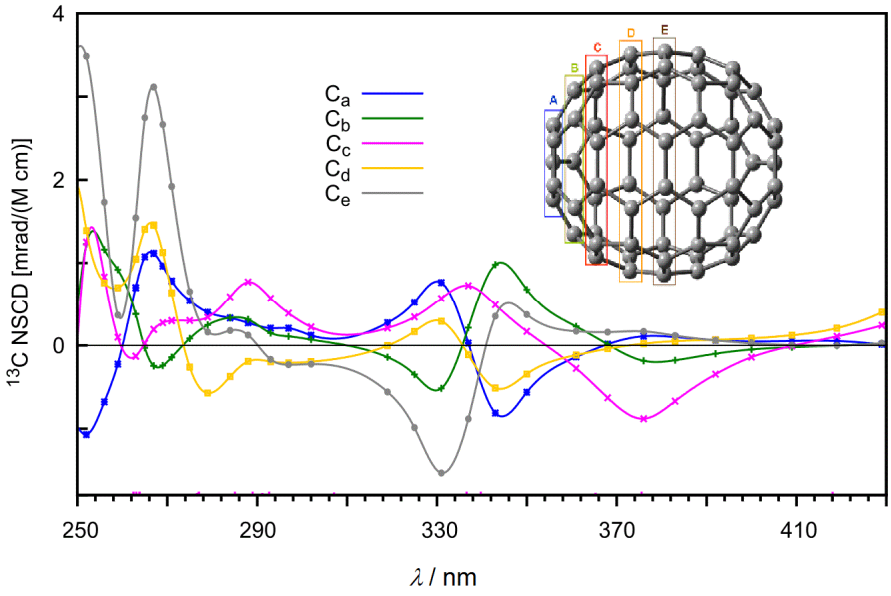


Obr. 5. **Vypočtená absorpční (*ε*) a MCD (Δ*ε*) spektra dvou isomerů (2 a 3) fullerenu C_{78}** (cit.[50])



Obr. 6. **Schématické znázornění nukleárního spinového cirkulárního dichroismu, kdy jádra – lokální magnety – indukují změnu polarizace světla.** Upraveno z cit.[46]

magnetickými momenty. Tyto sídlí převážně v 5f orbitalech atomů uranu. Vazebná analýza ukazuje nepředvídanou dvojitou ferromagnetickou vazbu mezi atomy uranu, kterou lze pochopit na základě teorie molekulových orbitalů (obr. 8), která předpovídá dvě jednoelektronové (angl. one-electron two-center) vazby neboli dvojnou „ferromagnetickou“ vazbu mezi urany, zhruba odpovídající klasické jednoduché vazbě[49]. Vazbu U–U potvrzuje také zvýšená „hustota energie“ mezi atomy uranu (obr. 9) a energie hypotetické reakce $2U_1@C_{80} = U_2C_{80} + C_{80}$ $\Delta E = -18$ kcal mol^{-1}, kde pravá strana rovnice obsahuje U–U vazbu a levá ne. Fullereny tak stabilizují nové chemické struktury.



Obr. 7. **Vypočtené NSCD spektrum C_{70} ukazuje, že jednotlivé symetricky ekvivalentní uhlíky C_a–C_e poskytují specifický signál.** Upraveno z cit.[46]

počkat, NSCD spektra fullerenů jsou pěkným příkladem toho, kdy teoretická chemie inspiruje další rozvoj experimentální metodologie.

4.4. Stabilizace U–U vazby ve fullerenu

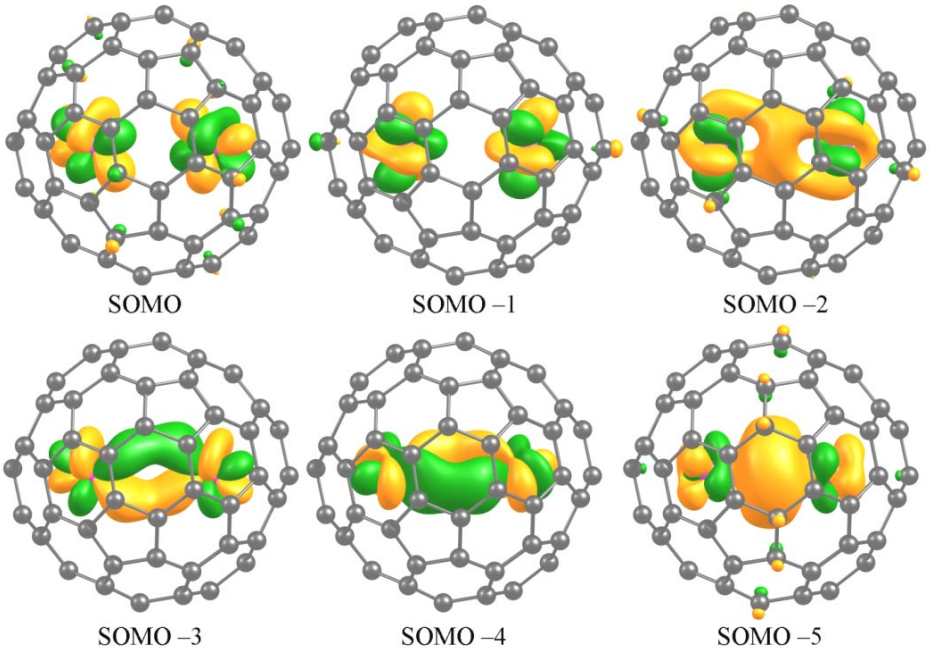
Vnitřní prostor fullerenových molekul, čili „kavita“, může sloužit i jako „laboratoř“, kde lze připravit exotické struktury, např. vzácnou vazbu mezi dvěma aktinoidy v molekule $U_2@C_{80}$ (cit.[27,49,70]). Aktinoidy totiž tvoří vzájemné vazby jen vzácně[70–72], což je v kontrastu se stovkami příkladů vazby kov-kov mezi prvky přechodných kovů. Je známo pouze několik aktinoidových fullerenů[73–75].

Při studiu molekuly $U_2@C_{80}$ bylo zjištěno, že tato má má strukturu $U_2@C_{80}$:7, čili sedmého IPR isomeru C_{80}, viz obr. 1. Základní stav molekuly je tzv. „septet“, což znamená, že obsahuje šest elektronů se stejně orientovanými

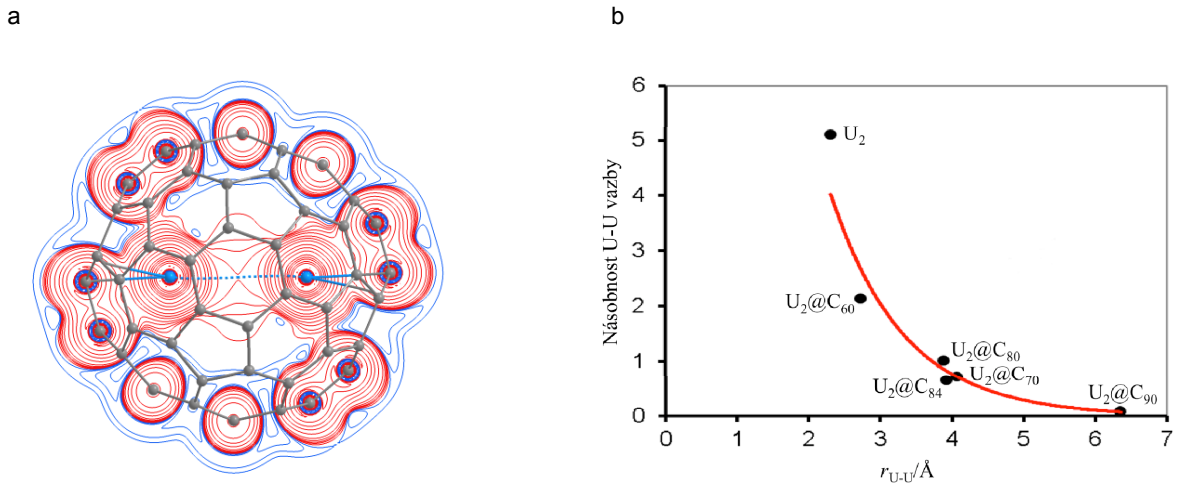
Další studie odkrývají, že charakter U–U vazby lze ovlivňovat typem uhlíkové klece. Jak jsme uvedli, u $U_2@C_{80}$ se jedná o vazbu jednoduchou, v $U_2@C_{60}$ se tvoří vazba, kterou by klasická chemická teorie označila jako trojnou, a v $U_2@C_{90}$ atomy uranu vazbu netvoří (obr. 9).

5. Shrnutí

Cílem přehledu bylo ukázat příklady z naší práce stejně jako možnosti a úskalí spojené se spektroskopickými, teoretickými a chemickými vlastnostmi fullerenů. Domníváme se, že fullerenová chemie je disciplína stimulující mnoho oborů, která má svá specifika; na druhé straně získané poznatky lze uplatnit obecně, např. při vývoji nových výpočetních metod, experimentálních technik a nových materiálů.



Obr. 8. **Nejvyšší obsazené molekulové orbitaly v $U_2@C_{80}$:7. Dva protivazebné a čtyři vazebné orbitaly tvoří dvojitou feromagnetickou vazbu mezi dvěma atomy uranu.** Upraveno z cit.[49]



Obr. 9. **a) Vypočtená hustota energie v $U_2@C_{80}$. Zvýšená hustota (červené kontury) indikuje kovalentní vazby mezi U–U a U–C atomy. b) Závislost stupně vazby mezi dvěma atomy uranu na jejich vzdálenosti v diuranofullerenech a molekule U_2 pro porovnání.** Upraveno z cit.[49]

Tato práce byla podpořena Grantovou agenturou České republiky (14-03564S a 13-03978S). Výpočetní zdroje byly získány z projektů Metacentrum (MŠMT, LM2010005) a CERIT Scientific Cloud (CZ.1.05/3.2.00/08.0144).

LITERATURA

1. Osawa E., v knize: *The Fullerenes*. (Kroto H. W., Walton D. R. M., ed.), str. 1. Cambridge University Press, Cambridge 1993.

2. Kroto H. W.: Angew. Chem. Int. Ed. Engl. *31*, 111 (1992).
3. Kroto H. W., Heath J. R., O'Brien S. C., Curl R. F., Smalley R. E.: Nature *318*, 162 (1985).
4. Kratschmer W., Lamb L. D., Fostiropoulos K., Huffman D. R.: Nature *347*, 354 (1990).
5. Popov A. A., Yang S., Dunsch L.: Chem. Rev. *113*, 5989 (2013).
6. Krive I. V., Shekhter R. I., Jonson M.: Low Temp. Phys. *32*, 887 (2006).
7. Zheng Y. B., Jiang Z. G., Zhu P. W.: J. Inorg. Mater. *30*, 793 (2015).
8. Cami J., Bernard-Salas J., Peeters E., Malek S. E.: Science *329*, 1180 (2010).
9. Campbell E. K., Holz M., Gerlich D., Maier J. P.: Nature *523*, 322 (2015).
10. Ehrenfreund P., Foing B.: Nature *523*, 296 (2015).
11. Buseck P. R., Tsipursky S. J., Hettich R.: Science *257*, 215 (1992).
12. Jehlička J., Svatoš A., Frank O., Uhlík F.: Geochim. Cosmochim. Acta *67*, 1495 (2003).
13. Frank O., Jehlička J., Vítek P., Juha L., Hamplová V., Pokorná Z.: Chem. Listy *104*, 762 (2010).
14. Fowler P. W., Manolopoulos D. E.: *An Atlas of Fullerenes*. Oxford University Press, Oxford, U.K. 1995.
15. Garcia-Borras M., Osuna S., Luis J. M., Swart M., Sola M.: Chem. Soc. Rev. *43*, 5089 (2014).
16. Cong H. L., Yu B., Akasaka T., Lu X.: Coord. Chem. Rev. *257*, 2880 (2013).
17. Rivera-Nazario D. M., Pinzon J. R., Stevenson S., Echegoyen L. A.: J. Phys. Org. Chem. *26*, 194 (2013).
18. Jin P., Tang C., Chen Z.: Coord. Chem. Rev. *270*, 89 (2014).
19. Wang T., Wang C.: Acc. Chem. Res. *47*, 450 (2014).
20. Klusoň P., Drobek M., Bártková H., Budil I.: Chem. Listy *101*, 262 (2007).
21. Slanina Z.: Chem. Listy *109*, 807 (2015).
22. Wang G.-W., Saunders M., Khong A., Cross R. J.: J. Am. Chem. Soc. *122*, 3216 (2000).
23. Wang Y., Diaz-Tendero S., Alcami M., Martin F.: Nat. Chem. *7*, 927 (2015).
24. Tan Y.-Z., Chen R.-T., Liao Z.-J., Li J., Zhu F., Lu X., Xie S.-Y., Li J., Huang R.-B., Zheng L.-S.: Nat. Commun. *2*, 420 (2011).
25. Zhai H.-J., Zhao Y.-F., Li W.-L., Chen Q., Bai H., Hu H.-S., Piazza Z. A., Tian W.-J., Lu H.-G., Wu Y.-B., Mu Y.-W., Wei G.-F., Liu Z.-P., Li J., Li S.-D., Wang L.-S.: Nat. Chem. *6*, 727 (2014).
26. Zhang J., Stevenson S., Dorn H. C.: Acc. Chem. Res. *46*, 1548 (2013).
27. Popov A. A., Avdoshenko S. M., Martín Pendas A., Dunsch L.: Chem. Commun. *48*, 8031 (2012).
28. Saunders M., Cross R. J., Jimenez-Vazquez H. A., Shimshi R., Khong A.: Science *271*, 1693 (1996).
29. Sternfeld T., Saunders M., Cross R. J., Rabinovitz M.: Angew. Chem. Int. Ed. *42*, 3136 (2003).
30. Reed C. A., Bolskar R. D.: Chem. Rev. *100*, 1075 (2000).
31. Prato M.: J. Mater. Chem. *7*, 1097 (1997).
32. Diederich F., Thilgen C.: Science *271*, 317 (1996).
33. Iyoda M., Yoshida M.: J. Synth. Org. Chem. Jpn. *53*, 756 (1995).
34. Taylor R., Walton D. R. M.: Nature *363*, 685 (1993).
35. Fagan P. J., Chase B., Calabrese J. C., Dixon D. A., Harlow R., Krusic P. J., Matsuzawa N., Tebbe F. N., Thorn D. L., Wasserman E.: Carbon *30*, 1213 (1992).
36. Murata M., Murata Y., Komatsu K.: Chem. Commun. *2008*, 6083.
37. Komatsu K.: Philos. Trans. A. Mat. Phys. Eng. Sci. *371*, 20110636 (2013); DOI: 10.1098/rsta.2011.0636.
38. Bakry R., Vallant R. M., Najam-Ul-Haq M., Rainer M., Szabo Z., Huck C. W., Bonn G. K.: Int. J. Nanomed. *2*, 639 (2007).
39. Nagase S.: Bull. Chem. Soc. Jpn. *87*, 167 (2014).
40. Straka M., Vaara J.: J. Phys. Chem. A *110*, 12338 (2006).
41. Straka M., Lantto P., Vaara J.: J. Phys. Chem. A *112*, 2658 (2008).
42. Taubert S., Straka M., Pennanen T. O., Sundholm D., Vaara J.: Phys. Chem. Chem. Phys. *10*, 7158 (2008).
43. Kaminský J., Buděšínský M., Taubert S., Bouř P., Straka M.: Phys. Chem. Chem. Phys. *15*, 9223 (2013).
44. Standara S., Kulhánek P., Marek R., Straka M.: J. Comput. Chem. *34*, 1890 (2013).
45. Štěpánek P., Straka M., Andrushchenko V., Bouř P.: J. Chem. Phys. *138*, 151103 (2013).
46. Straka M., Štěpánek P., Coriani S., Vaara J.: Chem. Commun. *50*, 15228 (2014).
47. Pyykkö P., Wang C., Straka M., Vaara J.: Phys. Chem. Chem. Phys. *9*, 2954 (2007).
48. Wang C., Straka M., Pyykkö P.: Phys. Chem. Chem. Phys. *12*, 6187 (2010).
49. Foroutan-Nejad C., Vicha J., Marek R., Patzschke M., Straka M.: Phys. Chem. Chem. Phys. *17*, 24182 (2015).
50. Yamada M., Slanina Z., Mizorogi N., Muranaka A., Maeda Y., Nagase S., Akasaka T., Kobayashi N.: Phys. Chem. Chem. Phys. *15*, 3593 (2013).
51. Fahleson T., Kauczor J., Norman P., Coriani S.: Mol. Phys. *111*, 1401 (2013).
52. Malkin V. G., Malkina O. L., Eriksson L. A., Salahub D. R.: Theor. Comput. Chem. *2*, 273 (1995).
53. Sychrovský V., Gräfenstein J., Cremer D.: J. Chem. Phys. *113*, 3530 (2000).
54. Honda Y., Hada M.: J. Chem. Phys. *123*, 164113 (2005).
55. Seth M., Ziegler T., Autschbach J.: J. Chem. Phys. *122*, 094112 (2005).
56. Wang G.-W., Saunders M., Cross R. J.: J. Am. Chem. Soc. *123*, 256 (2001).
57. Štěpánek P., Bouř P., Straka M.: Chem. Phys. Lett. *500*, 54 (2010).
58. Syamala M. S., Cross R. J., Saunders M.: J. Am. Chem. Soc. *124*, 6216 (2002).
59. Sears D. N., Jameson C. J.: J. Chem. Phys. *118*, 9987 (2003).

60. Standara S., Kulhánek P., Marek R., Horníček J., Bouř P., Straka M.: Theor. Chem. Acc. *129*, 677 (2011).
61. Lantto P., Standara S., Riedel S., Vaara J., Straka M.: Phys. Chem. Chem. Phys. *14*, 10944 (2012).
62. Stephens P. J.: J. Chem. Phys. *52*, 3489 (1970).
63. Michl J.: J. Am. Chem. Soc. *100*, 6801 (1978).
64. Michl J.: Tetrahedron *40*, 3845 (1984).
65. Seth M., Autschbach J., Ziegler T.: J. Chem. Theor. Comput. *3*, 434 (2007).
66. Solheim H., Ruud K., Coriani S., Norman P.: J. Phys. Chem. A *112*, 9615 (2008).
67. Štěpánek P., Bouř P.: J. Comput. Chem. *36*, 723 (2015).
68. Štěpánek P., Bouř P.: J. Comput. Chem. *34*, 1531 (2013).
69. Vaara J., Rizzo A., Kauczor J., Norman P., Coriani S.: J. Chem. Phys. *140*, 134103 (2014).
70. Wu X., Lu X.: J. Am. Chem. Soc. *129*, 2171 (2007).
71. Cotton F. A., Marler D. O., Schwotzer W.: Inorg. Chem. *23*, 4211 (1984).
72. Gagliardi L., Roos B. O.: Nature *433*, 848 (2005).
73. Guo T., Diener M. D., Chai Y., Alford M. J., Haufler R. E., McClure S. M., Ohno T., Weaver J. H., Scuseria G. E., Smalley R. E.: Science *257*, 1661 (1992).
74. Akiyama K., Sueki K., Tsukada K., Yaita T., Miyake Y., Haba H., Asai M., Kodama T., Kikuchi K., Ohtsuki T., Nagame Y., Katada M., Nakaharaa H.: J. Nucl. Radiochem. Sci. *3*, 151 (2002).
75. Akiyama K., Zhao Y. L., Sueki K., Tsukada K., Haba H., Nagame Y., Kodama T., Suzuki S., Ohtsuki T., Sakaguchi M., Kikuchi K., Katada M., Nakahara H.: J. Am. Chem. Soc. *123*, 181 (2001).

M. Straka and P. Bouř *(Institute of Organic Chemistry and Biochemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague):* **Spectroscopic Research of Fullerenes and Computer Simulations**

Fullerenes are carbon-based materials that exhibit unique chemical and physical properties. They can be conveniently characterized with spectroscopic methods combined with quantum-chemical computations. We review some aspects of quantum-chemical and molecular-dynamics simulations of the nuclear magnetic resonance (NMR) and magnetic circular dichroism (MCD) spectra. The theoretical analysis of the spectroscopic and chemical data provides better understanding of fullerene properties and guidance useful for developing their applications.