

## KDE TY DVOJNÉ VAZBY V C<sub>60</sub> JSOU?

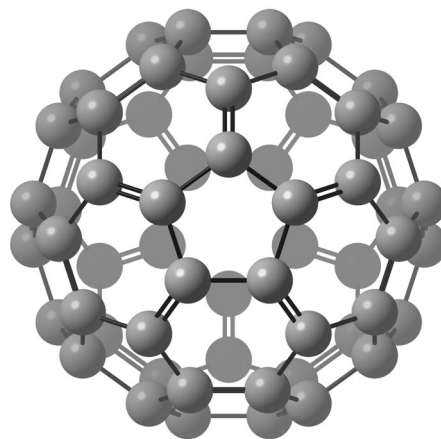
ZDENĚK SLANINA

TARA centrum, Cukubská univerzita, Japonsko

Na letošní rok připadá 30. výročí pozorování fullerenů v plynné fázi<sup>1</sup> a pětadvacáté výročí jejich přípravy v krystalické formě<sup>2</sup> (mimořádně – i 40 let od prvního Czech-made příspěvku<sup>3</sup> výzkumu nanouhlíků). Je proto jisté na místě, že Bulletin ČSCH v předchozích číslech zařadil na úvodní stranu grafickou variaci na téma C<sub>60</sub>, a pro úplnost může být užitečné – na potřeby – uvést i (poměrně zřídka vídanou) strukturu se správným rozložením dvojných vazeb.

Když bylo v r. 1990 zveřejněno<sup>4</sup> NMR spektrum C<sub>60</sub> (prvně na konferenci v nám blízké Kostnici<sup>5</sup>), bylo to definitivním potvrzením hypotézy z r. 1985, že C<sub>60</sub> má podobu jednoho ze třinácti (semi-regulárních) Archimédovských mnohostěnů, jmenovitě komolého ikosaedru. Archimédovské mnohostěny jsou tvořeny dvěma či více pravidelnými mnohoúhelníky, přičemž jejich uspořádání kolem všech vrcholů je identické (a tedy NMR spektrum by bylo tvořeno jedinou linií). V případě C<sub>60</sub> jde o pravidelné pětiúhelníky a šestiúhelníky. Univerzální vlastností všech fullerenů je, že vždy obsahují právě deset pětiúhelníků<sup>6</sup>. Ježto z každého vrcholu komolého ikosaedru vychází tři hrany, celkový počet vazeb v C<sub>60</sub> (zatím nerozlišovaných na jednoduché a dvojně) je  $3 \cdot 60 / 2 = 90$  (a dle Eulerovy formule<sup>7</sup> počet stěn  $2 + 90 - 60 = 32$ , takže šestiúhelníků je 20). Další důležitou geometrickou vlastností komolého ikosaedru je, že všechny jeho pětiúhelníky jsou tzv. izolované – každý je obklopen pěti šestiúhelníky (takže nikdy dva pětiúhelníky nesdílejí společnou vazbu). V C<sub>60</sub> jsou jen dva typy vazeb: buď sdílené pěti- a šestiúhelníkem (5/6 vazby) nebo dvěma šestiúhelníky (6/6 vazby). Vzhledem k právě tučtu pětiúhelníků je počet 5/6 vazeb  $12 \cdot 5 = 60$ , takže 6/6 vazeb je  $90 - 60 = 30$ . V rámci geometrie je délka všech vazeb stejná, ne tak ale v C<sub>60</sub>. Např. výpočty<sup>8,9</sup> provedené v období 1985–86 poskytly pro 5/6 vazby délku 1,464 Å, a pro 6/6 vazby 1,385 Å, což umožňuje formálně hovořit o jednoduchých a dvojných vazbách. Bez ohledu na to, zda 5/6 a 6/6 vazby mají stejnou nebo různou délku, patří komolý ikosaedr i C<sub>60</sub> pod bodovou grupu symetrie I<sub>h</sub>. Ta obsahuje zejména pěti- (procházejí středy protilehlých pětiúhelníků) a trojčetné osy symetrie (spojují středy protilehlých šestiúhelníků). Ty trojčetné osy souvisí s tím, že každý šestiúhelník je na přeskáčku obklopen třemi pěti- a třemi šestiúhelníky. Ergo v každém šestiúhelníku jsou na přeskáčku tři jednoduché a tři dvojně vazby, což je zásadní rozdíl od benzenu, ve kterém je všech šest C–C vazeb identických (benzen patří pod D<sub>6h</sub> grupu symetrie, takže vykazuje šestičetnou osu, v C<sub>60</sub> nepřítomnou). Na základě této geometrické rozvahy můžeme již zakreslit správné rozložení

(formálních) dvojných vazeb v C<sub>60</sub>. Dvojně vazby jsou ty, které sdílejí dva šestiúhelníky, v každém jsou tři, takže celkem jich je  $3 \cdot 20 / 2 = 30$ . Musí to takhle být:



Obr. 1. Struktura C<sub>60</sub> vypočtená<sup>8,9</sup> v letech 1985–86 na Hokkaidské univerzitě

Vazba 5/6 je ale kratší než jednoduchá vazba v ethanu, a vazba 6/6 je delší než dvojná vazba v ethylenu (pyramidalizační úhel v C<sub>60</sub> je zhruba aritmetickým průměrem hodnot pro oba tyto uhlovodíky). X-paprsková strukturální analýza C<sub>60</sub> po osmylaci<sup>10</sup> poskytla délku 1,434 Å pro 5/6 a 1,386 Å pro 6/6 vazby; X-paprskové hodnoty<sup>11</sup> v plynné fázi jsou 1,458 Å (5/6) a 1,401 Å (6/6). Blízkost délek vazeb se projevuje i v relativní blízkosti formálních energií<sup>12</sup> vazeb C<sub>60</sub> (5/6 ~ 105 kcal/mol; 6/6 ~ 112 kcal/mol). Oba typy vazeb však vykazují chemickou reaktivitu různou.

C<sub>60</sub> není jediný možný ikosaedrální (grupa symetrie I<sub>h</sub> nebo I) fullerén; dokonce jich je nekonečně mnoho. Pro každý počet uhlíkových atomů n vyjádřitelný v součtovém tvaru  $n = 20(i^2 + ij + j^2)$  (kde i, j jsou nezáporná celá čísla) existuje<sup>13</sup> fullerén s ikosaedrální symetrií. Tedy i nejmenší fullerén C<sub>20</sub> by měl být ikosaedrální, leč u něj nastává redukce<sup>14</sup> symetrie v důsledku Jahn-Tellerova efektu, stejně jako u ikosaedrálního C<sub>80</sub>. Této redukci u C<sub>80</sub> lze ale zabránit vhodnou enkapsulací dovnitř klece (značenou @) jako např. u<sup>15</sup> La<sub>2</sub>@C<sub>80</sub> nebo<sup>16</sup> Sc<sub>3</sub>N@C<sub>80</sub>, k čemuž přispívá i rotace enkapsulátu. Vyšší symetrie je u fullerenů poměrně častá, což může usnadňovat<sup>17</sup> jejich charakterizaci.

### LITERATURA

1. Kroto H.W., Heath J.R., O'Brien S.C., Curl R.F., Smalley, R.E.: Nature 318, 162 (1985).
2. Krätschmer W., Lamb L.D., Fostiropoulos, K., Huff-

- man, D.R.: *Nature* 347, 354 (1990).
- Slanina Z.: *Radiochem. Radioanal. Lett.* 22, 291 (1975).
  - Taylor R., Hare J.P., Abdul-Sada A.K., Kroto H.W.: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1423 (1990).
  - Slanina Z.: *Int. J. Hist. Eth. Natur. Sci. Technol. Med. NTM* 9, 41 (2001).
  - Slanina Z.: *Chem. Listy* 86, 327 (1992).
  - Slanina Z.: *Vesmír* 67, 13 (1988).
  - Slanina Z., Rudziński J.M., Togasi M., Ōsawa E.: *J. Mol. Struct. (Theochem)* 61, 169 (1989).
  - Rudziński J.M., Slanina Z., Togasi M., Ōsawa E., Iizuka T.: *Thermochim. Acta* 125, 155 (1988).
  - Hawkins J.M., Meyer A., Lewis T.A., Loren S.: *ACS Symposium Series* 481, 91 (1992).
  - Hedberg K., Hedberg L, Bethune D.S., Brown C.A., Dorn H.C., Johnson R.D., De Vries M.: *Science* 254, 410 (1991).
  - Slanina, Z., Ōsawa, E.: *Fullerene Sci. Technol.* 5, 167 (1997).
  - Goldberg M.: *Tohoku Math. J.* 43, 104 (1937).
  - Slanina Z., Adamowicz L.: *Fullerene Sci. Technol.* 1, 1 (1993).
  - Yamada M., Minowa M., Sato S., Slanina Z., Tsuchiya T., Maeda Y., Nagase S., Akasaka, T.: *J. Am. Chem. Soc.* 133, 3796 (2011).
  - Slanina Z., Nagase S.: *ChemPhysChem* 6, 2060 (2005).
  - Huffman D.R., Krätschmer W.: *Materials Res. Soc. Proc.* 206, 601 (1991).