

Nanotechnologie v medicíně//Fullereny

Fullereny

Fullereny je souhrnné označení třídy alotropických modifikací (<https://cs.wikipedia.org/wiki/Alotropie>) uhlíku, jež svým tvarem vytvářejí formu podobnou kouli, elipse či trubici. V odborné literatuře se též můžeme setkat s označením buckyball, které v češtině nemá přiřazeno přesný vědecký termín. Název vychází z konkrétního **kulového fullerenu**, který svým tvarem připomíná fotbalový míč.

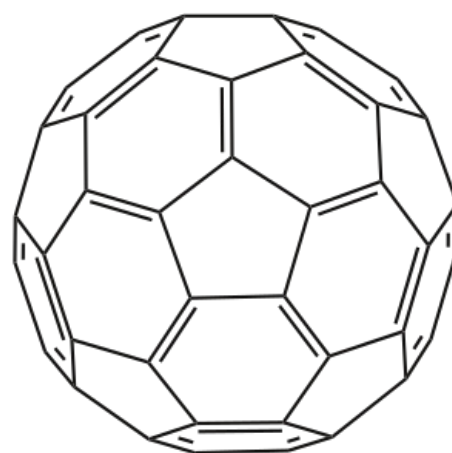
Fullereny se svou chemickou strukturou podobají grafitu, uhlíky jsou také uspořádané v **šestiúhelnících**, ty ale vytvářejí prostorová tělesa, tudíž je sumární počet atomů uhlíku vždy **sudý**. Jsou již ale známé i výjimky, ve kterých jsou fullereny složeny z pětiúhelníků, v krajních případech i ze sedmiúhelníků. Díky této struktuře jsou fullereny velice odolné vůči fyzikálním vlivům. Jejich struktura umožňuje vložit cizí molekulu do jejich vnitřního prostoru, a právě proto jsou častým zájmem studie vědců v rámci několika rozdílných oborů, neboť jejich vlastnosti lze využít v elektrotechnice nebo například v nanotechnologii.

Fullereny byly pojmenovány podle významného amerického architekta **R. Buckminster Fullera**, který se proslavil nejvíce díky své budově — geodetické kopuli v Montrealu, která svým tvarem fullereny připomíná.

Nejvýznamnější zástupci buckyballů jsou buckminsterfulleren (<https://en.wikipedia.org/wiki/Buckminsterfullerene>) C_{60} a C_{70} . Buckminsterfulleren C_{60} byl jako vůbec první zástupce této třídy připraven roku 1985. Jedná se o nejstabilnější látku, která překročila Mohsovu stupnici tvrdosti (https://cs.wikipedia.org/wiki/Mohsova_stupnice_tvrdosti), neboť je tvrdší než diamant. Její krystalická forma se nazývá fullerit.

Za objev a studium vlastností fullerenu byla v roce 1996 udělena Nobelova cena (https://cs.wikipedia.org/wiki/Nobelova_cena) za chemii **Robertu F. Curlovi a Richardu E. Smalleymu a Haroldu W. Krotoovi**.

[1] [2] [3] [4]



Struktura C_{60} fullerenu

História

1966 — David Jones (https://en.wikipedia.org/wiki/David_E._H._Jones), publikující pod pseudonymem Daidalos originálně nápady v časopise New Scientist (https://en.wikipedia.org/wiki/New_Scientist), špekuloval o obrovských dutých molekulách uhlíka ze stočených grafitových rovin. Na základe Eulerovej vety (https://cs.wikipedia.org/wiki/Mohost%C4%9Bn%E2%82%AC%80%99Eulerova_v.C4.9Bta) ukázal, že je treba 12 päťuholníkov k uzatvoreniu takéhoto objektu. Jeho diela neboli brané príliš vážne a tak tento nápad nebol prijatý.

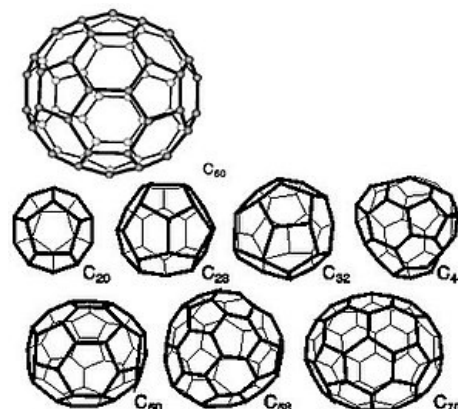
1970 — Eiji Osawa (https://en.wikipedia.org/wiki/Eiji_Osawa) z Technickej Univerzity v Toyohashi skúma štruktúru corannulenu — zmienka o tvare podobnému futbalovej lopte, predikcia stabilnej molekuly C_{60} . Jeho práce však boli publikované v japonštine, a tak nevzbudili väčšiu pozornosť.

Rovnako v roku 1970 R. W. Henson zmieňuje molekulu C_{60} . Bohužiaľ, dôkazy pre túto novú formu uhlíka neboli postačujúce, a tak jeho nápad nebol prijatý ani jeho kolegami. Výsledky neboli nikdy publikované, ale v roku 1999 žurnál s názvom Carbon ([https://en.wikipedia.org/wiki/Carbon_\(journal\)](https://en.wikipedia.org/wiki/Carbon_(journal))), obsahuje oneskorené uznanie za Hensonovu prácu.

Nezávisle na Hensonovi, v roku 1973 skupina vedcov zo ZSSR, pod vedením profesora Bochvara, pracovali na kvantovo-chemickom rozbere stability C_{60} . Rovnako ako v predchádzajúcich prípadoch ich výsledky boli nejasné a dôkazy neboli postačujúce, a tak vedecká komunita neprijala ich teoretické predpovede. Dokument bol publikovaný v roku 1973 na rokovaní Sovietskej akadémie vied (v ruštine).

1984 — Bádania firmy Exxon pri odparovaní grafitu laserom a ochladzovaním v nadzvukovej tryske, spozorovali zaujímavý úkaz: väčšie klastry uhlíkov obsahovali väčší počet molekúl s párnym počtom atómov ako s nepárnym počtom. Prevládajúci výskyt klastrov so 60 atómami nezaznamenali, a tak nespoznali, že sledujú fullerény.

V roku 1985 Harold Kroto (https://sk.wikipedia.org/wiki/Harold_Kroto), profesor z Univerzity v Sussex, Richard Smalley (https://sk.wikipedia.org/wiki/Richard_Smalley) a Robert Curl (https://sk.wikipedia.org/wiki/Robert_Curl), pôsobiaci na Univerzite v Rice skumajú zloženie hviezdnej atmosféry a mezihviezdneho prachu — cieľom pokusu bola snaha o reprodukovanie podmienok, za ktorých vznikajú tzv.



kyanopolyyny, kterých existencia v kozme bola spektrálne potvrdená. Pri výskume v laboratóriách kde imitovali vesmírne podmienky, objavili exotickú molekulu, ktorá bola zhukom 60 atómov uhlíka. Prvý čistý fullerit (zrazeninu C_{60} s klastrom C_{70}) vyrobili v Heidelbergu v ústave Maxa Plancka pre jadrovú fyziku.

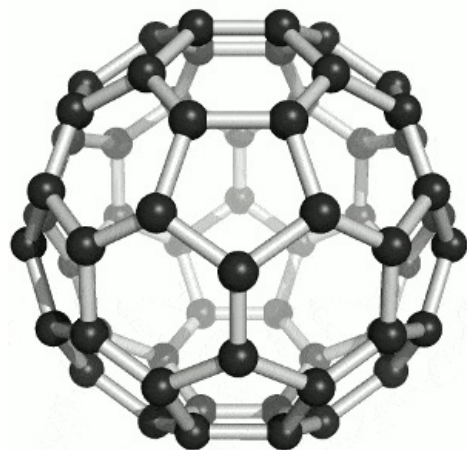
Táto nová forma uhlíka bola pomenovaná podľa amerického architekta Richarda Buckminstera Fullera, ktorý projektoval geodetické kopule podobného tvaru. Ukážkovým príkladom je stavba z roku 1967 navrhnutá pre svetovú výstavu v Montreale. Fuller však patentoval návrh na geodetickú kupolu už v roku 1954. Avšak, prvá stavba s touto štruktúrou bola postavená v Nemecku v roku 1922 doktorom Waltrom Buersfeldom. Dizaj kupoly bol takmer identický a ešte viac pozoruhodný pre technický úspech — vynález planetárneho projektora.

V roku **1996** Kroto, Curl a Smalley získali Nobelovú cenu za chémiu.

1990 — W. Krätschmer (https://en.wikipedia.org/wiki/Wolfgang_Kr%C3%A4tschmer) z Heidelbergu a D. Huffman z Arizonskej univerzity so svojimi kolegami vypracovali technológiu, ktorá umožňovala pripravovať fullerény v makroskopickom množstve. 1991 — V Bellových laboratóriách bola objevená supravodivosť (<https://sk.wikipedia.org/wiki/Supravodivos%C5%A5>) C_{60} s alkalickými kovmi, ktorá existuje až do pomerne vysokej teploty okolo 30 kelvinov. Teoreticky boli predpovedané zaujímavé vlastnosti uhlíkových nanotrubičiek — pretiahnutých fullerénov. A takmer zároveň bol dokázaný ich vznik v oblúkovom výboji medzi uhlíkovými elektrodami za vhodných podmienok.

Rôzne formy fullerénov ako C_{60} , C_{70} , C_{76} , C_{82} alebo C_{84} sú produkované v prírode, ukryté v sadziach a formované pri výboji blesku v atmosfére. V roku 1992, boli fullerény objavené v mineráloch známych ako Shungites (<https://en.wikipedia.org/wiki/Shungite>) v Karelii, v Rusku. Najnovší objav siaha do roku 2010, kedy boli fullerény objavené v oblaku kozmického prachu obklopujúceho hviezdu, vzdialenú od Zeme 6500 svetelných rokov. ^[5] ^[6]

Některé typy fullerenů



Buckyball klastry

Jsou nejmenší typy fullerenů vyskytující se ve formě C_{20} a C_{60} (nejčastější). V přírodě jej můžeme nalézt v uhlí a sazích.

Nanotrubičky/cylindrické fullereny

Typ fullerenů s tvarem duté trubice, které mají otevřený a uzavřený konec. Existují v rozsahu délek od několika nanometrů až po několik milimetrů. Využívány jsou převážně v elektronickém průmyslu.^[7]

Nano-onions

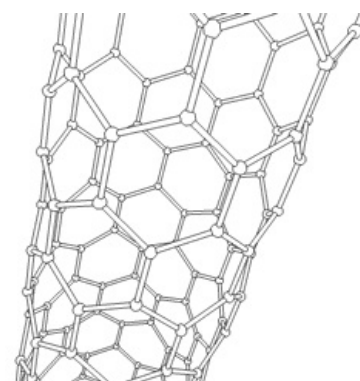
Sférické vícevrstevnaté fullereny, používané především jako mazivo a jsou zkoumány pro možnost využití při ukládání energie.^[8]

Fullerenové polymery

Fullerenové polymery: Polymerací (<https://cs.wikipedia.org/wiki/Polymerizace>) fullerenů lze dosáhnout velkého množství variací s rozdílnými vlastnostmi. Polymery fullerenů jsou symetrické mřížkovité molekuly tvořené výhradně atomy uhlíku.^[9]

Vlastnosti fullerenů

Fullereny jsou velmi malé molekuly s mimořádnou odolností vůči fyzikálním jevům (především tlaku a teplotě). Typická je supravodivost (<https://cs.wikipedia.org/wiki/Supravodivost>), kterou fullereny vykazují i při teplotách relativně vysoko nad absolutní nulou. Jejich vlastnosti lze jednoduše optimalizovat **přidáním jiného** prvku do molekuly.^[10] **Mají také katalytické, antibakteriální a antioxidační účinky.** Některé organické deriváty fullerenů se vyznačují též elektrickými a magnetickými vlastnostmi. Fullereny se svými vlastnostmi podobají zejména grafitu, jemuž je též podobná jejich struktura.^[11]



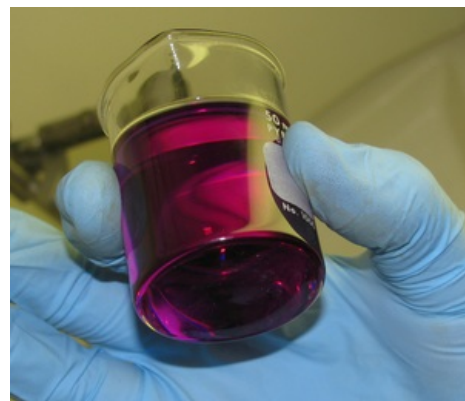
Model uhlíkové nanotrubičky

Fullereny jsou velmi stálé, ale ne tak docela nereaktivní. Chovají se jako elektronově deficitní polyeny s lokalizovanými vazbami a charakteristickou reakcí je pro ně elektrofilní adice.^[12] Jsou rozpustné v nepolárních rozpouštědlech (např. toluenu, obecně v arenech). Barva čistých roztoků fullerenu se liší v závislosti na stoupající molekulové hmotnosti. Nižší fullereny jsou obvykle fialové, vyšší potom červenohnědé.^[13]

Výroba fullerenu

Fullereny se připravují za velmi **vysokých teplot**. Nejběžněji využívaná technika využívá vypařování grafitu v elektrickém oblouku v atmosféře inertního plynu. Po vypaření grafitu dochází ke **vzniku uhlíkových atomů**, které se dále shlukují do skupin ve tvaru krátkých lineárních řetězců, nebo uhlíkových monocyklič. Během chlazení se postupně přeměňují na polycyklické sloučeniny a ty se v závěru pospojují do fullerénové struktury.

Metoda vypařování grafitu v elektrickém oblouku ale není jediná možnost přípravy fullerenu. Pro vznik vysokých teplot a následně vznik fullerenu se využívá metody **spalování organického materiálu** a jeho následnou extrakci. Dále se také může využívat pyrolýzy organických sloučenin laserem. Nejnáročnější z celé fáze procesu je odseparování jednotlivých fullerenu pomocí tzv. kapalinové chromatografie.



Fulleren rozpouštěný v benzenu

[14]

Využití fullerenu

Fullereny jsou zatím stále velmi drahé a jejich výroba časově náročná, nicméně jsou velkým příslibem do budoucnosti a jejich využití se předpokládá v mnoha oborech.

Jednou z jejich základních vlastností je schopnost mnohonásobných **adičních reakcí**. Předpokládá se proto tedy, že by svojí schopností vychytávat volné radikály mohly sloužit jako **léky proti stárnutí**, či se uvažuje o možnosti využít jejich antioxidační schopnosti do mnoha materiálů a polymerů. V biofarmaceutice by mohly najít široké uplatnění jako neuroprotektory například proti Alzheimerově (https://cs.wikipedia.org/wiki/Alzheimerova_choroba) nebo Parkinsonově chorobě (https://cs.wikipedia.org/wiki/Parkinsonova_nemoc). Rovněž by mohly sloužit jako inhibitory AIDS proteázy, nebo jako léky proti arterosklerose. Jejich široké využití se také předpokládá v **elektronice a optice**, například do solárních panelů, transistorů, nebo jako ochrana před elektromagnetickými zářeními.

[15]

Využití v nanotechnologii

Fullereny v podobě svinutých rovin grafitu uzavřených polokoulemi tvoří uhlíkové nanotrubičky, které by se podle výpočtů měly chovat buď jako kovy, nebo jako polovodiče v závislosti na svém poloměru a šroubovitým tvaru. Tyto hypotézy se v současnosti potvrzují náročnými experimenty s jednotlivými nanotrubičkami. Strukturní změny vykazují zásadní vliv na transportní vlastnosti nanotrubiček. Potenciální využití je značné. Díky vysokému poměru pevnosti ku hmotnosti by mohly být nanotrubičky použity jako **'miniaturní uhlíková vlákna v superpevných a lehkých kompozitních materiálech (tj. složených z různých prvků)**. **K využití v nanotechnologiích se nabízí i vnitřek trubiček a jejich povrch. Například lze vnitřek nanotrubičky vyplnit kovem a získat tak vysoce vodivý drátek** o průměru jen několika nanometrů.

[16]

Reference

1. DVOŘÁK Vladimír | Nestandardní uspořádání atomů | Vesmír 75, 566, 1996/10. Dostupné z: <http://casopis.vesmir.cz/clanky/clanek/id/4091>
2. VALENTA Jan | Nejkulatější molekula | Vesmír 76, 65, 1997/2. Dostupné z: <http://casopis.vesmir.cz/clanky/clanek/id/2616>
3. Allotropes of carbon and nanochemistry | BBC. Dostupné z: <http://www.bbc.co.uk/bitesize/guides/z3ntjty/revision/2>
4. CÍLEK Václav | Fullereny i na Pravčické bráně? | Vesmír 76, 628, 1997/11. Dostupné z: <http://casopis.vesmir.cz/clanky/clanek/id/3083>
5. Jan Valenta | Vesmír: Najkulatější molekula | Dostupné na: <http://casopis.vesmir.cz/clanky/clanek/id/2616>
6. Henson, R.W. | The History of Carbon or Buckminsterfullerene | Dostupné na: <http://web.archive.org/web/20130615212528/http://www.solina.demon.co.uk/c60.htm>
7. Muniba Safdar | Fullerene: Its Definition, Types and Scope | Biotech Articles | Dostupné na: <https://www.biotecharticles.com/Nanotechnology-Article/Fullerene-Its-Definition-Types-and-Scope-469.html>
8. Gogotsi Yury | Carbon Onions | Drexel Nanomaterials Group | Dostupné na: <http://nano.materials.drexel.edu/research/synthesis-of-nanomaterials/carbon-onions/>
9. Giacalone Francesco | Fullerene Polymers: Synthesis and Properties | American Chemical Society | Chem. Rev. | 12/2006 | pp 5136–5190 | Dostupné na: <https://pubs.acs.org/action/cookieAbsent>
10. Prato Maurizio | There Is a Hole in My Bucky | American Chemical Society | 117 | 7/1995 | Dostupné na: <https://pubs.acs.org/action/cookieAbsent>
11. Yadav B.C. | Structure, properties and applications of fullerenes | International Journal of Nanotechnology and

- Applications | 2008 | Volume 2 | pp 15-24 | Dostupné na:
https://www.researchgate.net/publication/233816061_Structure_properties_and_applications_of_fullerene
12. Lhoták Pavel | Chemie fullerenů | Ústav organické chemie | VŠCHT Praha | pp 195 | Dostupné na:
http://www.uochb.cas.cz/Zpravy/PostGrad2004/7_Lhotak.pdf
 13. Dresselhaus M.S. | Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes | Academic Press | 2/1996 | pp 437
 14. PAVEL, Lhoták. *Základy supramolekulární chemie: Fullereny* [online]. 2015, 2015-11-14, : 3-8 [cit. 2015-11-14]. Dostupné z: <https://uoch.vscht.cz/download/zakladysupra>
 15. PAVEL, Lhoták. *Základy supramolekulární chemie: Fullereny* [online]. 2015, 2015-11-14, : 25-26 [cit. 2015-11-14]. Dostupné z: <https://uoch.vscht.cz/download/zakladysupra>
 16. VALENTA Jan | Nejkulatější molekula | Vesmír 76, 65, 1997/2. Dostupné z:
<http://casopis.vesmir.cz/clanky/clanek/id/2616>

