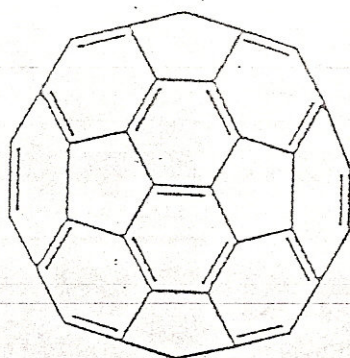


FULLERENY A VÝUKA ORGANICKÉ CHEMIE (I)

Ke známým alotropickým modifikacím uhlíku – diamantu a grafitu – se řadí od roku 1985 také *fullereny*. Tyto látky tvoří molekuly C_n , které jsou složeny z dvaceti a více atomů uhlíku (celkový počet atomů uhlíku je sudý). Molekuly fullerenu, označované také jako *klastry*, představují mnohostěny víceméně kulovitěho tvaru. Atomy uhlíku jsou umístěny ve vrcholech mnohostěnu. Objevitelé fullerenu – Angličan H. W. Kroto a Američané R. F. Curl a R. E. Smalley – obdrželi v roce 1996 Nobelovu cenu. Název fullerenu nebo buckminsterfulleren souvisí se jménem architekta R. Buckminster Fullera, který se proslavil stavbami, nápadně se podobajícími molekulám C_n . Fullereny vznikají v elektrickém oblouku mezi grafitovými elektrodami. Nověji je lze získat laserovým odpařováním grafitu.

Nejznámější z fullerenu je molekula C_{60} , která ve srovnání s ostatními má nejdokonalší kulovitý tvar. Je také považována za nejkrásnější a v anketě časopisu *Science* se stala molekulou roku 1990. V této molekule se atomy uhlíku nacházejí ve vrcholech mnohostěnu zvaného komolý ikosaedr. Má 32 stěn (12 pětiúhelníků a 20 šestiúhelníků).



Atomy uhlíku v molekule C_{60} jsou rovnocenné a vyznačují se trigonální sp^2 hybridizací. Jednotlivé atomy jsou spojeny třemi σ -vazbami a jednou π -vazbou. Molekula, ve které se střídají jednoduché a dvojně vazby, připomíná konjugovaný aromatický systém s delokalizovanými π -elektrony. Rentgenostrukturní analýzou bylo zjištěno, že v molekule jsou dva typy vazeb mezi atomy uhlíku. Délka 0,143 nm odpovídá jednoduché vazbě, délka 0,139 nm odpovídá dvojně vazbě. Kratší dvojně vazby, které jsou společné pro dva šestiúhelníky, se označují jako [6,6] vazby, delší jednoduché vazby, spojující pěti- a šestiúhelníky, se označují jako [5,6] vazby. V molekule C_{60} je celkem 90 vazeb mezi atomy uhlíku, z toho 30 dvojných a 60 jednoduchých. Energie jednoduché vazby mezi atomy uhlíku je 348 kJ/mol, energie dvojně vazby mezi atomy uhlíku je 612 kJ/mol.

V molekule C_{60} jsou nehybridní p-orbitály situovány kolmo na kulový povrch, což omezuje jejich překryv, a tedy úplnou delokalizaci π -elektronů. To se projevuje v již zmíněných rozdílných délkách vazeb mezi atomy uhlíku, především však v chemických vlastnostech fullerenů, které svými reakcemi připomínají spíše alkeny než areny.

Látka C_{60} tvoří černohnědé krystaly (kubická soustava). Mezi jednotlivými molekulami v krystalu působí van der Waalsovy síly. Krystaly jsou měkké, sublimují při teplotě $600\text{ }^\circ\text{C}$ a rozpouštějí se v toluenu na červenohnědý roztok. Tento fullerén při teplotě $1\,500\text{ }^\circ\text{C}$ za tlaku 10^5 Pa přechází v grafit, při laboratorní teplotě ($20\text{ }^\circ\text{C}$) a za vysokého tlaku ($1,5 \cdot 10^{10}\text{ Pa}$) se mění na diamant. Rozdílné vlastnosti diamantu, grafitu a fullerenu C_{60} ukazuje tabulka.

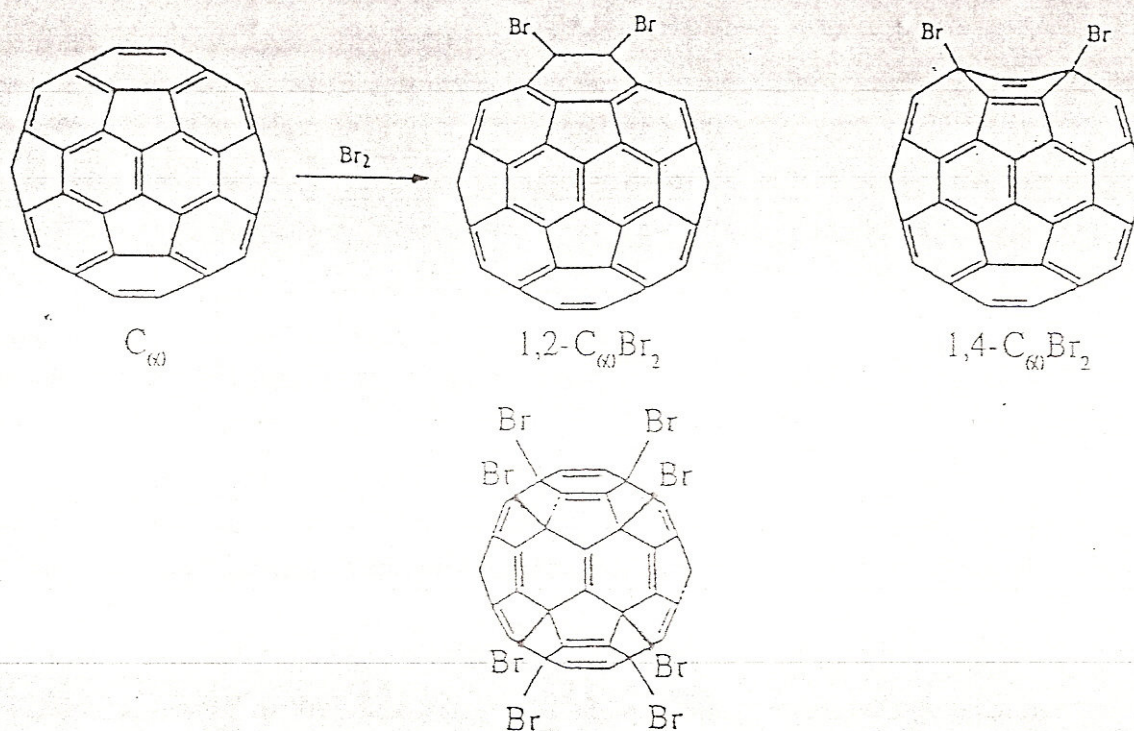
Vlastnosti diamantu, grafitu a fullerenu C_{60}

	Diamant	Grafit	Fulleren – C_{60}
Vzhled krystalů	bezbarvé, silně lámající světlo	šedočerné, vrstevnaté	hnědočerné, lesklé
Soustava	kubická	hexagonální	kubická
Tvrдость	velmi tvrdý	měkký	měkký
Teplota tání	netaje, při teplotách cca $1\,500\text{ }^\circ\text{C}$ přechází na grafit.	cca $3\,700\text{ }^\circ\text{C}$	sublimuje při cca $600\text{ }^\circ\text{C}$ za normálního tlaku
Hustota ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	3,51	2,26	1,65
Rozpustnost ve vodě	nerozpustný	nerozpustný	nerozpustný
Rozpustnost v toluenu	nerozpustný	nerozpustný	rozpustný
Elektrická vodivost	nevede elektrický proud	vede dobře elektrický proud	polovodič

Fulleren C_{60} se řadí mezi látky anorganické, poskytuje však reakce, které jsou typické pro organické sloučeniny. I když připomíná polycyklické areny, reaktivitou se blíží konjugovaným polyenům. U této látky probíhají obzvláště různé typy adičních reakcí (např. nukleofilní adice, cykloadice), a to především na [6,6] – dvojně vazbě.

Reaktivita C_{60} souvisí s vnitřním pnutím molekuly. Ve sférické molekule C_{60} je planární uspořádání sp^2 orbitalů atomu uhlíku nahrazeno tzv. pyramidálním uspořádáním. Důsledkem je vnitřní pnutí, které se stává hybnou silou adičních reakcí. Tyto reakce jsou spojeny s přeměnou sp^2 hybridních atomů uhlíku na sp^3 hybridní atomy uhlíku (změna planárního či spíše pyramidálního uspořádání na tetraedrické), dochází ke snížení vnitřního pnutí v molekule. Dvojně vazby molekuly C_{60} jsou proto „napadány“ převážně nukleofilními částicemi. Následně se tvoří karbaniony s tetraedrickým uspořádáním. Adičních reakcí se neúčastní všech třicet dvojných vazeb v mole-

kule, ale pouze určitý počet. Při jeho překročení se v molekule aduktů opět může uplatňovat rostoucí vnitřní pnutí. Látka C_{60} poskytuje typické reakce alkenů, např. hydrogenaci, halogenaci, hydroxylaci nebo Diels-Alderovu cyklizaci. Reakce fullerenu C_{60} s bromem může probíhat jako 1,2-adice a 1,4-adice. Adiční reakce se mohou uskutečnit na více dvojných vazbách. Při reakci C_{60} s bromem vzniká převážně $C_{60}Br_8$.



Ve výuce chemie na vysokých a do jisté míry středních školách by měl být vytvořen prostor určený informacím o struktuře a reaktivitě fullerenu.

V učivu organické chemie bývá zařazována většinou jen stručná zmínka o fullerelech, zřejmě vzhledem k jejich vnější příbuznosti s areny (právě do tohoto tematického celku), jak ukazují novější vydání tradičních vysokškolských učebnic. V časopisech, které jsou orientovány na výuku chemie, se přibližně v posledních pěti letech objevily příspěvky zaměřené na problematiku fullerenu. Pro účely výuky jsou komerčně dostupné modely a modelové stavebnice, návody pro vyhotovení modelů molekul fullerenu z papíru a jiné pomůcky. Příkladem může být i souprava umožňující demonstrovat strukturu a vlastnosti fullerenu. Tato souprava (např. Buckybox) obsahuje vzorky látek pro jednoduché pokusy, model C_{60} a další příslušenství. Jsou publikovány výukové experimenty, zaměřené jednak na reakce fullerenu, jednak i na jejich přípravu (většinou odpařováním grafitu v elektrickém oblouku za vakua v heliové atmosféře).

Z výukových experimentů je zřejmé, že reaktivita fullerenu se blíží spíše alkenům než arenům, i když existují určité rozdíly, např. pro alkeny je typická elektrofilní adice, u fullerenu jde spíše o adici nukleofilní. Pro výuku organické chemie je zajímavé srovnání struktury a reaktivity fullerenu, monocyklických a vícecyklických arenů a cykloalkenů.

Problematika fullerenů má své místo ve výuce organické chemie, vzhledem k již zmíněným souvislostem s chemií alkenů a arenů. Význam pro záměry výuky mají také informace o aplikacích fullerenů a jejich derivátů v oblasti elektroniky, zdravotnictví a dalších oborech.

(Pokračování)

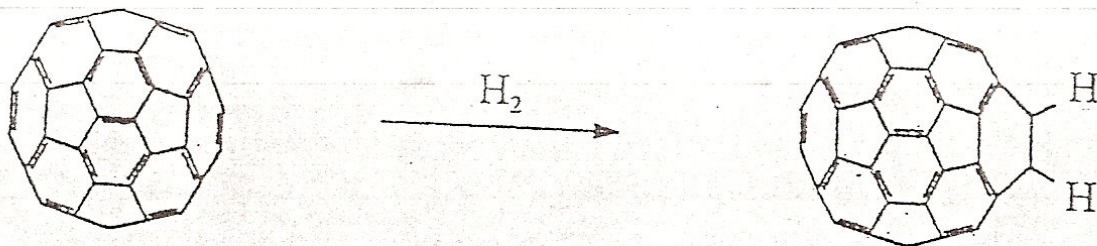
Doc. Ing. Karel Kolář, CSc., PedF VŠP Hradec Králové

FULLERENY A VÝUKA ORGANICKÉ CHEMIE (2)

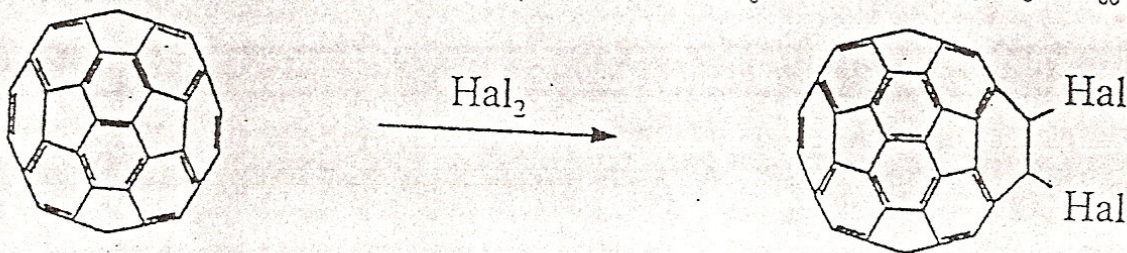
Fullereny se vyznačují zajímavými reakcemi, z nichž některé byly testovány za účelem jejich využití pro potřeby výuky. To platí především o fullerenu C_{60} . Reakce těchto látek vedou k exohedrálním nebo endohedrálním derivátům. Deriváty exohedrální vznikají při reakcích, které probíhají na povrchu sférické molekuly C_{60} , endohedrální deriváty se vztahují k procesům, které vedou k zabudování částic, např. atomu do nitra molekuly.

Reaktivita fullerenu C_{60} je dána velkým vnitřním pnutím, které souvisí s deformací valenčních úhlů. Pro tuto látku jsou typické obzvláště adiční reakce, které probíhají převážně jako nukleofilní adice a cykloadice. Produkty těchto reakcí patří k exohedrálním derivátům.

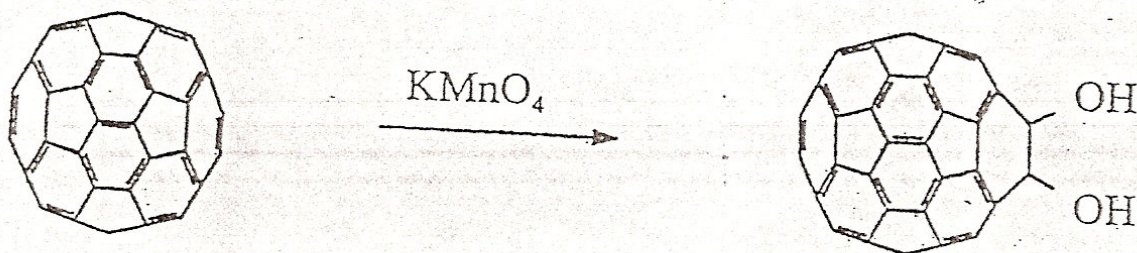
Při reakci fullerenu s vodíkem vznikají fullerany. Katalytickou hydrogenací C_{60} většinou vzniká směs látek s fulleranem $C_{60}H_{36}$ jako hlavním produktem.



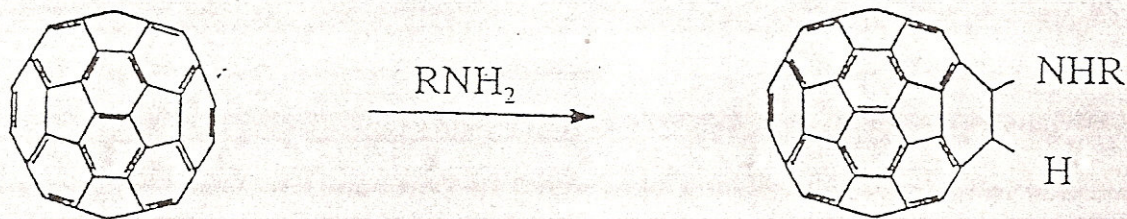
Reakce halogenu (Hal) s molekulou C_{60} probíhá jako 1,2-adice a 1,4-adice. Při reakci s bromem vznikají různé produkty, např. $C_{60}Br_6$, $C_{60}Br_8$ a $C_{60}Br_{24}$.



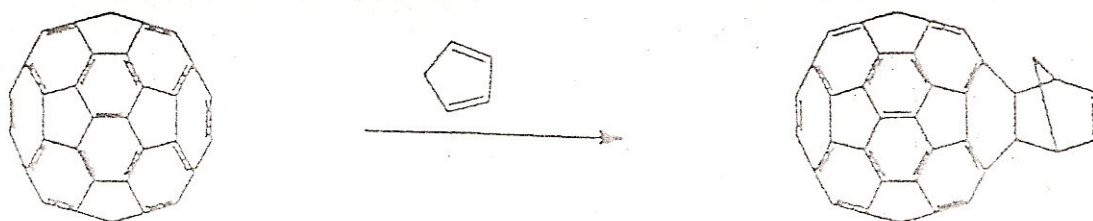
S manganistanem draselným reaguje fullerén C_{60} za vzniku alkoholů zvaných fulleroly obecného vzorce $[C_{60}(OH)_n]$. Bylo zjištěno, že v molekule se nachází maximálně 26 hydroxylových skupin.



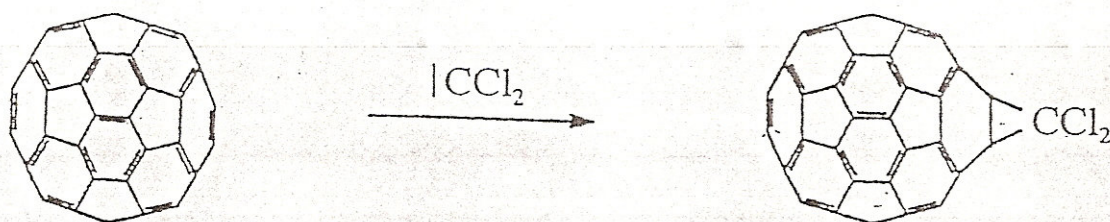
Na dvojně vazby fullerenu C_{60} se adují různé aminy ($R-NH_2$, $R-NH-CH_2-CH_2-NH-R$).



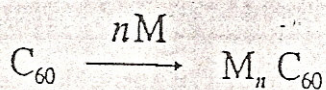
Cyklopentadien reaguje s fullerenem C_{60} ve smyslu Dielsovy-Alderovy adice. Kromě monoadduktu vznikají i di-, tetra- a hexaadukty.



Cyklopropanové kruhy se tvoří při reakci látky C_{60} s chloroformem v přítomnosti hydroxidu draselného (vzniká přechodně dichlorkarben, $|CCl_2$) a s brommalonanem ethylnatým v přítomnosti hydridu sodného.



Fulleren C_{60} reaguje s alkalickými nebo i jinými kovy za vzniku látek zvaných fulleridy. Příkladem je sloučenina K_3C_{60} .



Molekula fullerenu C_{60} může být součástí koordinačních sloučenin, např. platiny, iridia nebo rhodia.

Působením laseru na grafit impregnovaný chloridem lanthanitým vzniká endohedrání derivát látky C_{60} . Ion lanthanu se nachází uvnitř fullerénové molekuly. Vzorec endohedráního komplexu se vyznačuje specifickou symbolikou $La @ C_{60}$. Ve směsi látky C_{60} a helia se po pěti hodinách zahřívání při teplotě $600^\circ C$ a tlaku $2,5 \cdot 10^8 Pa$ tvoří endohedrání komplex $He @ C_{60}$.

Přehled reakcí fullerenu C_{60} je pouze malou ukázkou rozmanitosti chemických přeměn, kterým uvedená látka podléhá. Některé z těchto reakcí se staly podkladem

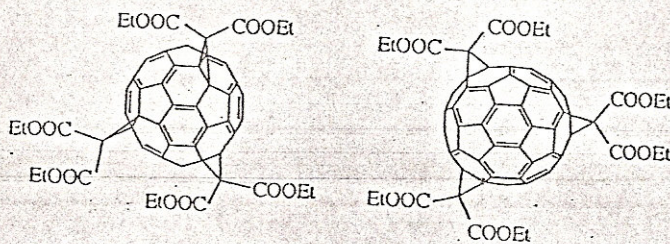
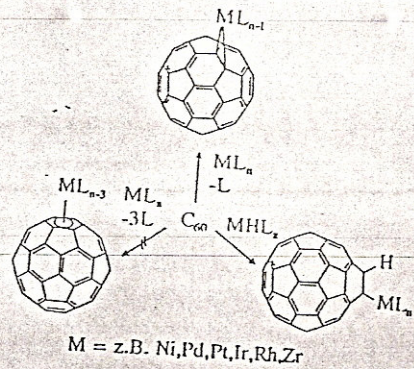
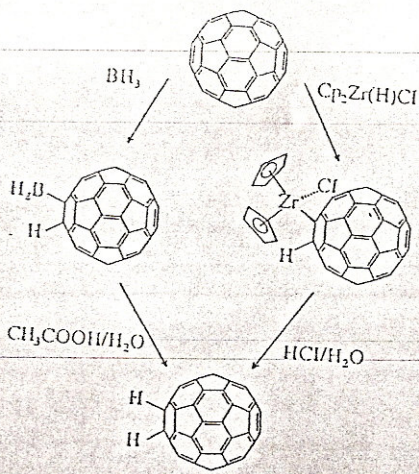
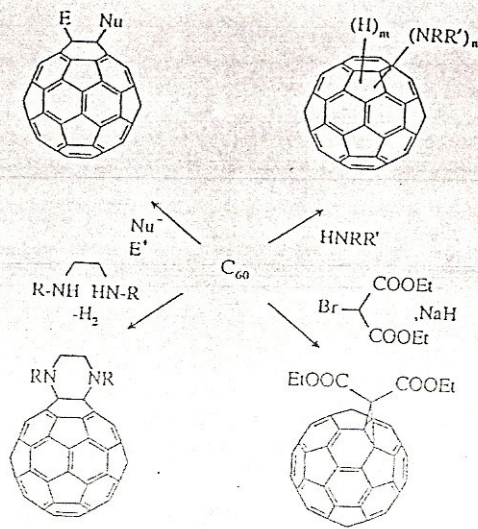
pro záměry výukových chemických experimentů (např. reakce s bromem nebo manganistanem draselným).

Reakce s manganistanem draselným, známá pod názvem Baeyerova zkouška, se používá k důkazu dvojně vazby mezi atomy uhlíku v alkenech. Byla také testována jako demonstrační experiment s fullerenem C_{60} . Roztok C_{60} v toluenu se protřepává s roztokem manganistanu draselného v 10% vodném roztoku uhličitanu sodného. Fialový roztok manganistanu draselného přechází na žlutohnědý a vylučuje se hnědá sraženina, kterou tvoří oxid manganičitý a nerozpustné fulleroly. Průběh této reakce ukazuje, že fullerén C_{60} se vyznačuje spíše vlastnostmi alkenů než arenů.

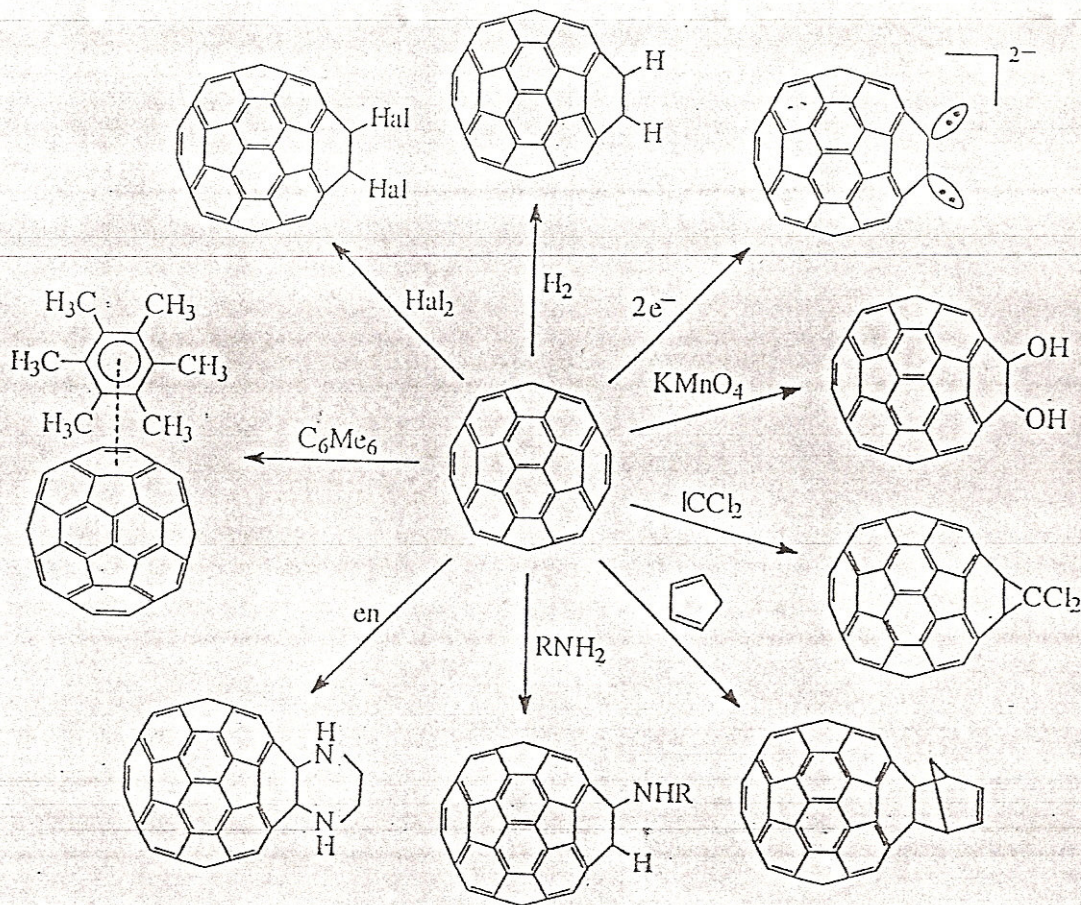
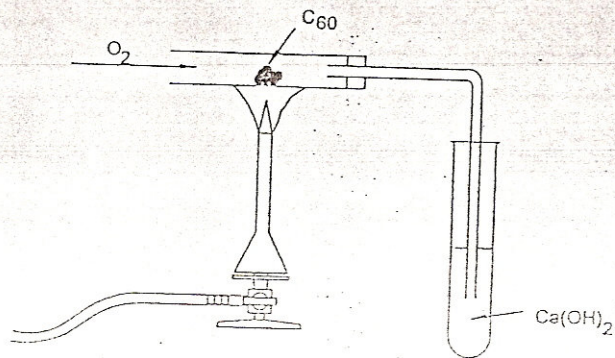
(Pokračování)

Doc. ing. Karel Kolář, CSc., Katedra chemie PedF, VŠP Hradec Králové

Reakce fullerenu

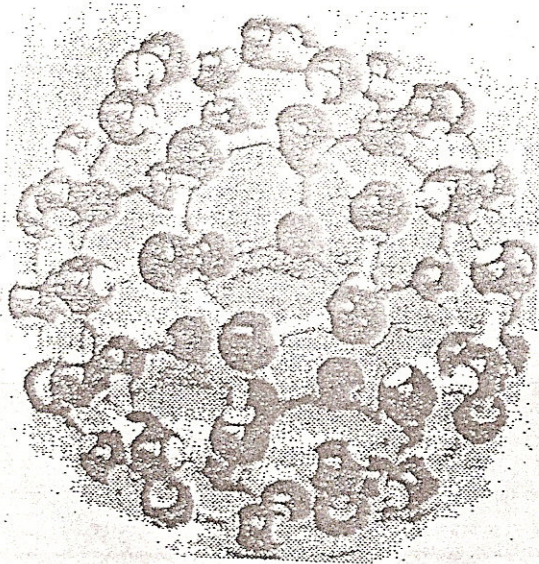


Výukové experimenty

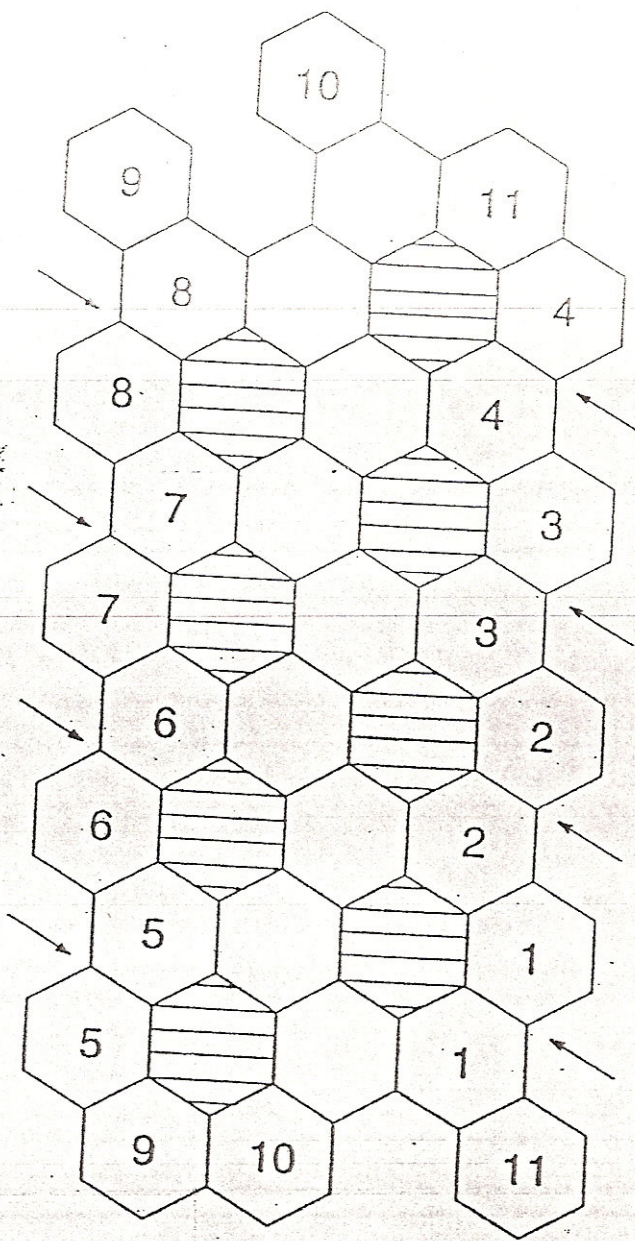


FULLERENY A VÝUKA ORGANICKÉ CHEMIE (3)

Prostorové uspořádání atomů uhlíku ve fullerenech klade značné nároky na představivost studentů. Plošné znázornění molekul (obrázky, transparenty) není postačující pro bližší poznávání struktury těchto látek. K detailnímu seznámení studentů se strukturou fullerenu jsou vhodné různé typy modelů. Existují komerčně vyráběné stavebnice, umožňující sestavit mimo jiné také modely fullerenu; dále speciální stavebnice, určené pouze pro sestavení modelu molekuly C_{60} .



Kulíčkový a papírový model molekuly C_{60}



Jinou alternativou jsou modely této molekuly vyrobené z papíru. Podle příslušných instrukcí lze model snadno zhotovit s využitím vhodné šablony (viz obr.).

Tyto modely mohou alespoň do určité míry zpřesnit představy o struktuře fullerenů, především molekuly C_{60} .

Literatura

1. VALENTA, J.: Vesmír 76, 65 (1997).
 2. JECH, Č.: Chem. Listy 85, 1153 (1991).
 3. SLANINA, Z.: Chem. Listy 86, 327 (1992).
 4. HILDEBRAND, A., BLUME, R.: Prax. Naturwiss. Unterr. Chemie 46, 13 (1997).
 5. BOO, W.O.J.: J. Chem. Educ. 69, 605 (1992).
 6. HILDEBRAND, A. – BLUME, R.: Prax. Naturwiss. Unterr. Chemie 46, 7 (1997).
 7. HIRSCH, A.: Chem. unserer Zeit 28, 79 (1997).
 8. HECHT, C.E.: J. Chem. Educ. 69, 645 (1992).
 9. HILDEBRAND, A. – HILGERS, U. – BLUME, R. – WIECHOCZEK, D.: J. Chem. Educ. 73, 1066 (1996).
 10. HILDEBRAND, A., BLUME, R.: Prax. Naturwiss. Unterr. Chemie 46, 24 (1997).
 11. SOLOMONS, T.G.W.: Organic Chemistry, J. Wiley & Sons, INC, New York 1996.
 12. BEATON, J.M.: J. Chem. Educ. 69, 610 (1992).
 13. LACOE, D.W. – POTTER, W.T. – TEETERS, D.: J. Chem. Educ. 69, 663 (1992).
 14. CRAIG, N.C., GEE, G.C., JOHNSON, A.R.: J. Chem. Educ. 69, 665 (1992).
 15. MÜLLER, U.C. – ROHR, S. – MÜLLER, F.: Chem. unserer Zeit 29, 29 (1995).
 16. KOLÁŘ, K. – HELLBERG, J.: Přír. Vědy Šk. 40, 216 (1988-89).
 17. KOLÁŘ, K.: Aktuální otázky výuky chemie, Sborník přednášek VII., Gaudeamus, Hradec Králové 1997, 216.
 18. GEOMIX – Chem STANDARD, GEOMIX – Chem MINOR, Fullerene C_{60} , RATEC Modelsysteme GHS – Frankfurt am Main.
 19. MOLECULAR MODELS molymod, SPIRING Enterprises Ltd., Billingshurst, RH 149 HF England.
 20. BUCKYBOX, Cornelsen Experimenta, Holzhauser Str. 76, D-13509 Berlin.
- Papírový model molekuly fullerenu C_{60} .

Karel Kolář, Karel Myška, Milan Hirsch, katedra chemie, PedF VŠP, Hradec Králové

SNIŽOVÁNÍ EMISÍ OXIDU SIŘIČITÉHO V ČESKÉ REPUBLICE

Problematicke znečišťování ovzduší byl v tomto časopisu věnován seriál článků^{1,2}, zaměřený kromě obecných otázek zejména na problematiku emisí znečišťujících látek a důsledků jejich přítomnosti v ovzduší. V tomto článku se věnujeme emisím oxidu siřičitého v ČR a postupu jejich snižování.

Oxid siřičitý patří dlouhá léta k látkám nejvíce ohrožujícím životní prostředí v našem státě. Současná strategie snižování emisí SO_2 je založena na nekompromisním dodr-