

ENDOHEDRÁLNÍ FULLERENY: OD EXOTICKÝCH CHEMICKÝCH VAZEB PO MOLEKULÁRNÍ OBVODY

Článek je věnován 70. výročí založení Ústavu organické chemie a biochemie AV ČR v Praze.

ADAM JAROŠ a MICHAL STRAKA

Ústav organické chemie a biochemie AV ČR, v.v.i., Flemingovo nám 2, 166 00 Praha 6, Česká republika
jaros@uochb.cas.cz, straka@uochb.cas.cz

Došlo 5.2.24, přijato 9.2.24.

Fullereny jsou již od svého objevu fascinujícím typem molekul s množstvím nevědění vlastností. Jednou z nich je existence kavity, do které lze uzavírat další atomy a molekuly za vzniku tzv. endohedrálních fullerenu. Z hlediska základního výzkumu poskytují endohedrální fullereny prostor pro studium vzácných typů chemických vazeb, které vznikají uvnitř fullerénové klece. Zároveň však endohedrální fullereny nachází i aplikace, například v solárních článcích, materiálové vědě, elektronice a molekulární elektronice. V tomto článku přibližujeme výzkum exotických vazeb ve fullerelech a využití fullerenu jako molekulárních součástí.

Klíčová slova: endohedrální fullereny, exotické chemické vazby, aktinoidy, molekulární součástky, memristor, spinristor

Obsah

1. Co jsou endohedrální fullereny a k čemu slouží
2. Endohedrální fullereny jako nanolaboratoř pro studium exotických chemických vazeb
3. Fullereny jako molekulární součástky
4. Fullerénové memristory
5. Spinristor
6. Závěr

1. Co jsou endohedrální fullereny a k čemu slouží

Fullereny jsou uhlíkové molekuly ve tvaru uzavřených klecí, které mohou být zvenku substituovány, podobně jako organické molekuly. Endohedrální fullereny obsahují uvnitř klece různé ionty, molekuly, nebo klastry. O fullerelech se v Chemických listech psalo již dříve, dokonce krátce po jejich objevu, v devadesátých letech¹⁻⁵.

Od prvního, trochu náhodného objevu fullerenu C₆₀ v roce 1985 uplynulo už téměř 40 let (cit.^{6,7}). Od té doby prošla věda o fullerelech obrovským vývojem. Postupně byly vyvinuty metody, které umožnily syntézu fullerenu a endohedrálních fullerenu ve větších množstvích, jakou jsou např. syntéza v elektrickém oblouku mezi grafitovými elektrodami v inertní atmosféře anebo metoda laserového vypařování z povrchu^{8,9}. Při těchto procesech se díky vysoké teplotě formují fragmenty C₂, které se postupně spojují ve fullereny různých velikostí, v závislosti na reak-

čních podmínkách. Pokud jsou před reakcí přidány do uhlíkových elektrod příměsi, např. kovy nebo oxidy kovů, mohou vznikat endohedrální kovové fullereny, jako například Th₂@C₈₀ a U₂@C₈₀ popisované níže^{10,11}, a fullereny s uzavřenými klastry složenými z kovů a p-prvků, např. Sc₃N@C₈₀ nebo Sc₂C₂@C₈₈ (cit.^{12,13}).

Endohedrální fullereny lze také vyrobit implantací atomů do již vytvořených klecí pomocí zvýšeného tlaku a teploty – takto vznikají endohedrální fullereny vzácných plynů, např. He@C_n či Xe@C₆₀ (cit.^{14,15}). Tyto jsou velmi užitečné pro studium fullerénových klecí a jejich reakcí pomocí nukleární magnetické rezonance (NMR). Uzavřený atom vzácného plynu totiž s klecí chemicky nereaguje, zatímco NMR signál jeho jádra velmi citlivě reflektuje, v jakém fullerelech a prostředí se atom He/Xe nachází¹⁶⁻¹⁸.

Endohedrální fullereny lze vyrobit také bombardováním atomů nebo iontů, které chceme uzavřít v kleci – takto vznikají např. fullereny N@C₆₀, P@C₆₀, a Li@C₆₀ (cit.^{9,19}).

V průběhu let byly připraveny endohedrální fullereny s uzavřenými atomy a klastry prvků napříč velkou částí periodického systému¹⁹. Implantací, ostřelováním, ablací, či pomocí elektrického oblouku byly uzavřeny atomy vzácných plynů, alkalických kovů, dusíku a fosforu, atomy prvků 2., 3. a 4. skupiny, a zejména atomy lanthanoidů a lehkých aktinoidů. Nedávná syntéza di-aktinoidových endohedrálních fullerenu s thoriem a uranem^{10,11} otevřela dveře ke studiu zřídka pozorované aktinoid-aktinoidové vazby, kterou se také zabýváme, viz níže^{20,21}. Dosud však chybí experimentální evidence pro endohedrální fullereny

těžších d- a p-prvků¹⁹. Hledání příčiny absence těchto systémů je dosud záhadou a také předmětem právě probíhajícího teoretického výzkumu v naší skupině.

Fullereny mají pro své vlastnosti zajímavý aplikační potenciál. Již v devadesátých letech bylo zjištěno, že draslíkem, cesiem nebo rubidiem dopovaný fullerén C₆₀ je při velmi nízkých teplotách supravodičem^{22–24}. Endohedrální fullerény obsahující lanthanoidy (La, Ce, Gd, Tb, Dy, Ho, Er), zejména v kleci C₈₂, byly zkoumány pro jejich magnetické vlastnosti s možnými aplikacemi od supravodičů až po magnety pro paměťové moduly. Skutečně praktickou a hojně využívanou aplikací fullerenu je využití derivátů C₆₀ v solárních buňkách, kde tyto působí jako elektronový akceptor pro přenos elektronu²⁵. Fullerénové klece jsou také hojně studovány pro jejich potenciální uplatnění v medicíně²⁶ a v materiálové vědě²⁷.

V našem výzkumu využíváme fullerénové klece jako laboratoře pro studium exotických chemických vazeb a design nových prvků molekulární elektroniky a molekulárních spínačů.

2. Endohedrální fullerény jako nanolaboratoř pro studium exotických chemických vazeb

Velkou pozornost v posledních letech přitáhly endohedrální fullerény s dvojicí aktinoidových atomů kvůli možnosti vzniku velmi vzácné vazby mezi dvěma atomy ze skupiny aktinoidů. Zatímco u komplexních sloučenin d-kovů jsou známy stovky příkladů sloučenin s vazbou mezi dvěma d-prvky, vazby mezi f-prvky jsou vzácné. Jedním z důvodů je, že koordinační chemie 4f-prvků, lanthanoidů je řízena především elektrostatickou interakcí mezi ionty kovů a ligandy a valenční f-elektrony se kvůli své inertnosti neúčastní vazebných interakcí. V případě 5f-prvků, aktinoidů jsou valenční d- a f-elektrony ochotnější tvořit vazby s dalšími atomy, nicméně experimenty s nimi komplikuje nestabilita jejich jader – většina izotopů aktinoidů je silně radioaktivní.

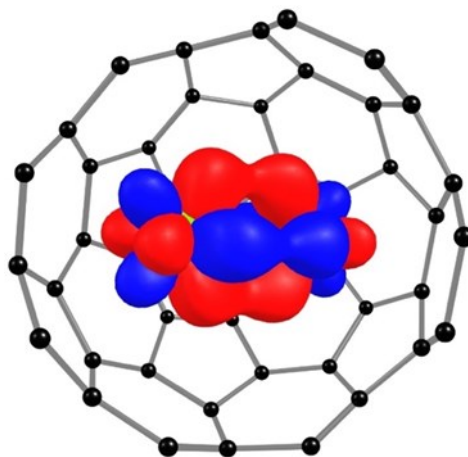
Situaci změnila nedávná experimentální příprava endohedrálních fullerenu U₂@C₆₀, Th₂@C₈₀, a U₂@C₈₀ (cit.^{10,11,28}). V případě druhého a třetího systému byla dokonce změřena jejich krystalová struktura. Přestože zatím neexistuje jednoznačný experimentální důkaz (ne)existence Th–Th nebo U–U vazby v těchto molekulách, náš aktuální výpočetně-chemický výzkum pomocí spolehlivých a ověřených metod předpověděl, že mezi dvěma atomy thoria v molekule Th₂@C₈₀ je jednoduchá kovalentní vazba, tj. atomy thoria sdílí dva elektrony. Stejný přístup prokázal, že v systému U₂@C₈₀ se U–U vazba netvoří²⁹. Zajímavé je, že v obou systémech jsou dva atomy kovu v přibližně stejné vzdálenosti od sebe (cca 380 pm). Vysvětlení spočívá v prostorovém uspořádání a obsazenosti 6d a 5f orbitalů, které vazbu tvoří. Větší zapojení difuznějších d-orbitalů v případě lehčího thoria umožňuje lepší orbitální překryv a silnější vazebnou interakci mezi

atomy thoria, zatímco v atomu uranu jsou dominantnější f-orbitály, které jsou díky většímu efektivnímu náboji jádra příliš kompaktní a jejich vzájemný orbitální překryv není tak účinný. Oproti tomu v molekule U₂@C₆₀ jsou atomy uranu uzavřené v menší kleci, díky které jsou od sebe vzdálené pouze cca 270 pm, což vede ke vzniku U–U vazby.

Zde je nutné podotknout, že i zmíněná kratší vzdálenost mezi uranovými atomy je na poměry běžné chemie i tak velmi dlouhá (například v organických sloučeninách je vzdálenost mezi atomy uhlíku 120–150 pm). V naší původní studii jsme předpověděli obecný trend, že vznik vazby u dvojuranových fullerenu určuje velikost fullerénové klece, která nutí kovové ionty setrvat v určité vzdálenosti a tím řídí sílu M–M vazby²¹.

Kromě „exotičnosti“ ve smyslu vzácného výskytu jsou v případě chemických vazeb mezi aktinoidovými atomy zajímavé i typy jejich vzájemných vazebných interakcí. Zatímco běžné organické sloučeniny tvoří pouze σ- a π-vazby, mezi dvěma atomy s překrývajícími se d- a f-orbitály můžeme pozorovat také δ-vazby, viz vazebný molekulový δ-orbital na obr. 1.

Zkoumali jsme také, jak se mezi sebou budou vázat různé dvojice aktinoidů od thoria po americium v různých velkých klecích fullerenu. Ukázalo se, že nejvhodnějšími kandidáty na An–An vazbu jsou atomy Th a Pa (thorium a protaktinium), což je hlavně díky jejich prostorově dostupným d-, a částečně f-orbitalům^{20,29}. V rámci budoucího výzkumu bychom rádi zjistili, zda se mezi sebou mohou v kleci vázat různé aktinoidy anebo aktinoidy s jinými kovy, např. s lanthanoidy, a také, jestli je přece jen možné vytvořit např. Th–Th vazby také mimo prostor fullerenu, například pomocí speciálních ligandů.



Obr. 1. Vazebný δ-orbital mezi dvěma atomy uranu v systému U₂@C₆₀

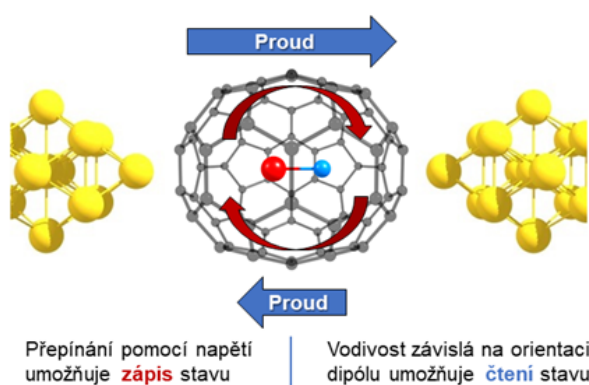
3. Endohedrální fullereny jako molekulární součástky

Díky svým vlastnostem a stabilitě jsou endohedrální fullereny potenciálně velmi zajímavé jako komponenty pro molekulární elektroniku, kde každá molekula sama o sobě může být aktivní/pasivní součástí elektrického obvodu. Jednou z prvních vlašovek na poli molekulární elektroniky na bázi endohedrálních fullerenů byla naše teoretická studie z roku 2016, kdy byl představen koncept elektrickým polem řízeného molekulárního přepínače, ve kterém dipolární molekula složená z kovu a nekovu (například LiCl nebo CaO) je uzavřena v elipsoidní kleci (například C_{70})³⁰.

Jak takový systém funguje, vidíme uprostřed obr. 2. Pro jednoduchost si můžeme představit, že uzavřený dipól se snaží zorientovat podle elektrického pole mezi elektrodami, to znamená kladný pól dipolární molekuly oproti záporné elektrodě a naopak. Přepólováním elektrody spolu s dostatečně velkým napětím dojde k otočení malé molekuly uvnitř systému. Díky vnitřní bariéře proti otočení si systém v nulovém poli zachovává molekulární „paměť“ a lze jej manipulovat pouze od určité velikosti napětí mezi elektrodami.

4. Fullerenové memristory

V naší další výpočetní studii se ukázalo, že molekuly $MX@C_{70}$ nejsou pouhými přepínači, ale splňují charakteristiky dříve předpovězené součástky zvané memristor³¹. Název *memristor* vznikl spojením anglických slov *memory* (paměť) a *resistor* (odpor). Součástka má totiž proměnlivý odpor v závislosti na proudu, který součástkou prošel v minulosti. Zajímavým faktem je, že memristor byl teoreticky předpovězen už v roce 1971 (cit.³²), ale k praktické realizaci došlo až v roce 2008 (cit.³³).



Obr. 2. Schéma memristoru na bázi $MX@C_{70}$. Upraveno z (cit.³¹)

Dle navrhovaného konceptu lze u našeho memristoru (obr. 2) použít nízké elektrické napětí k „přečtení“ stavu systému (tj. orientace molekuly uzavřené ve fullerenu) měřením procházejícího proudu a větší napětí k „zapsání“ stavu systému (změna stavu systému otočením molekuly uvnitř klece). Na platformě YouTube jsme publikovali vizualizaci funkce memristoru³⁴.

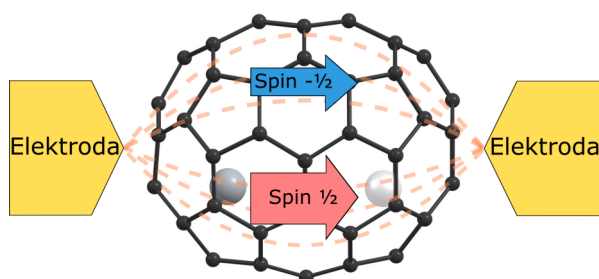
Nedávno jsme také publikovali studii, která poskytuje široký přehled o systémech, které jsou vhodné na vytvoření fullerenového memristoru, a navíc i vzhled do toho, jak konkrétní uzavřené dipolární molekuly ovlivňují vlastnosti celého systému³⁵. Mimo jiné jsme zjistili, že nejdůležitějším parametrem pro dobrou spínací funkci memristoru je správná velikost a polarita MX molekuly. Bariéra pro otočení MX nesmí být příliš malá, aby nedocházelo k samovolnému přepínání tepelným pohybem, ani příliš velká, aby mohlo dojít k přepnutí elektrickým polem. Polárnější MX molekuly reagují silněji na elektrické pole a je tedy snazší změnit jejich orientaci.

Kromě představených endohedrálních fullerenů s uzavřenými dipolárními molekulami lze také využívat molekuly s atomem kovu uzavřeným v kleci a pomocí externího pole měnit jeho polohu v kleci. Tento koncept byl předpovězen již v roce 2004 pro molekulu $Li@C_{60}$ a v roce 2020 ověřen experimentálně s molekulou $Gd@C_{82}$ za nízkých teplot^{36,37}. Dalším velkým průlomem byla syntéza a následné sestavení elektrického obvodu s molekulou $Sc_2C_2@C_{88}$ (cit.¹³). Tento systém obsahuje v kleci uzavřený klastr Sc_2C_2 , jehož konformaci lze měnit externím polem, což mění i vodivost molekuly a potvrzuje naše předchozí předpovědi^{30,31}. Zmíněná experimentální studie byla přelomová především proto, že součástka dokáže provádět základní logické operace, a to i za pokojové teploty.

5. Spinristor

Ve svém principu je memristor přepínač a dioda zároveň. V rámci naší nejnovější studie jsme objevili další možnou funkci endohedrálních fullerenů – spinovou filtraci³⁸. Námí navržený systém, $Ti@C_{70}$, podobně jako memristor mění vodivost dle polohy atomu titanu v kleci, ale navíc klade rozdílný odpor elektronům s opačným spinem. Kromě dříve zmíněných vlastností memristoru takový systém navíc ještě funguje jako přepínací spinový filtr a byl podle toho pojmenován jako spinristor (obr. 3).

Je ovšem důležité zmínit, že pro navržený spinristor zatím vůbec neexistuje žádná ekvivalentní součástka v makrosvětě. Z dosud studovaných systémů se zdá být nejbližší výše zmíněný $Gd@C_{82}$, u kterého se experimentálně potvrdily vlastnosti memristoru, nicméně jeho spinová vodivost nebyla dosud změřena.



Obr. 3. Spinristor na bázi Ti@C_{70} . Tloušťka šipek znázorňuje rozdílnou vodivost elektronů s opačným spinem. Upraveno z (cit.³⁸)

6. Závěr

Přestože výzkum fullerenů probíhá již bezmála 40 let, má evidentně stále co nabídnout a poskytuje cenné informace o základních chemických konceptech i pokročilé aplikace.

Své specifické místo v srdcích experimentálních i teoretických chemiků mají endohedrální fullereny, které ke komplexitě čistě uhlíkových fullerenů přidávají další rozměr. Základní výzvou je vždy samotná příprava endohedráního fullereny, která není triviální a obtížně se optimalizuje. Přesto se daří vytvářet nové endohedrání fullereny a zdá se, že vyčerpání možností se jen tak nedočkáme.

Ve článku jsme ukázali, že endohedrání fullereny jsou pro teoretické i experimentální chemiky hřištěm, na kterém často neplatí pravidla známá pro běžné chemické sloučeniny, jako například vazby mezi dvěma aktinoidovými atomy. Základní výzkum však není jedinou doménou endohedráních fullerenů a zejména v posledních několika letech se ukazuje, že je lze využít k sestavení molekulárně-elektronických obvodů a posouvat se tak směrem další miniaturizace výpočetní techniky.

LITERATURA

1. Straka M., Bouř P.: Chem. Listy 110, 344 (2016).
2. Frank O., Jehlička J., Vítek P., Juha L., Hamplová V., Pokorná Z.: Chem. Listy 104, 762 (2010).
3. Klusoň P., Drobek M., Bartková H., Budil I.: Chem. Listy 101, 262 (2007).
4. Jech C.: Chem. Listy 85, 1153 (1991).
5. Slanina Z.: Chem. Listy 86, 327 (1992).
6. Kroto H. W.: Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 31, 111 (1992).
7. Kroto H. W., Heath J. R., O'Brien S. C., Curl R. F., Smalley R. E.: Nature 318, 162 (1985).
8. Krätschmer W., Lamb L. D., Fostiropoulos K., Huffman D. R.: Nature 347, 354 (1990).
9. Popov A. A., Yang S., Dunsch L.: Chem. Rev. 113, 5989 (2013).
10. Zhang X., Wang Y., Morales-Martinez R., Zhong J., de Graaf C., Rodriguez-Fortea A., Poblet J. M., Echegoyen L., Feng L., Chen N.: JACS 140, 3907 (2018).
11. Zhuang J. a 11 spoluautorů: Nat. Commun. 12, 2372 (2021).
12. Krause M., Dunsch L.: ChemPhysChem 5, 1445 (2004).
13. Li J. a 20 spoluautorů: Nat. Mater. 21, 917 (2022).
14. Saunders M., Cross R. J., Jiménez-Vázquez H. A., Shimshi R., Khong A.: Science 271, 1693 (1996).
15. Saunders M. M., Jiménez-Vázquez H. A., Cross R. J., Mroczkowski S., Freedberg D. I., Anet F. A. L.: Nature 367, 256 (1994).
16. Vícha J., Vaara J., Straka M.: PCCP 25, 10620 (2023).
17. Straka M., Lantto P., Vaara J.: J. Phys. Chem. A 112, 2658 (2008).
18. Straka M., Vaara J.: J. Phys. Chem. A 110, 12338 (2006).
19. Popov A. A.: Endohedral fullerenes: electron transfer and spin. Springer, Cham 2017.
20. Jaroš A., Foroutan-Nejad C., Straka M.: Inorg. Chem. 59, 12608 (2020).
21. Foroutan-Nejad C., Vícha J., Marek R., Patzschke M., Straka M.: PCCP 17, 24182 (2015).
22. Hebard A. F., Rosseinsky M. J., Haddon R. C., Murphy D. W., Glarum S. H., Palstra T. T. M., Ramirez A. P., Kortan A. R.: Nature 350, 600 (1991).
23. Kelty S. P., Chen C.-C., Lieber C. M.: Nature 352, 223 (1991).
24. Rosseinsky M. J., Ramirez A. P., Glarum S. H., Murphy D. W., Haddon R. C., Hebard A. F., Palstra T. T. M., Kortan A. R., Zahurak S. M., Makhija A. V.: Phys. Rev. Lett. 66, 2830 (1991).
25. Jia L., Chen M., Yang S.: Mater. Chem. Front. 4, 2256 (2020).
26. Castro E., Garcia A. H., Zavala G., Echegoyen L.: J. Mater. Chem. B 5, 6523 (2017).
27. Liu F. a 10 spoluautorů: Nat. Commun. 8, 16098 (2017).
28. Moreno-Vicente A., Roselló Y., Chen N., Echegoyen L., Dunk P. W., Rodríguez-Fortea A., de Graaf C., Poblet J. M.: J. Am. Chem. Soc. 145, 6710 (2023).
29. Jaroš A., Straka M.: Phys. Chem. Chem. Phys. 25, 31500 (2023).
30. Foroutan-Nejad C., Andrushchenko V., Straka M.: Phys. Chem. Chem. Phys. 18, 32673 (2016).
31. Jaroš A., Bonab E. F., Straka M., Foroutan-Nejad C.: J. Am. Chem. Soc. 141, 19644 (2019).
32. Chua L.: IEEE Trans. Circuit Theory 18, 507 (1971).
33. Strukov D. B., Snider G. S., Stewart D. R., Williams R. S.: Nature 453, 80 (2008).
34. Molecular Memristor animation by Tomáš Belloň. https://www.youtube.com/watch?v=Z2h_HdVN1CM (2019), staženo 1. 2. 2024.
35. Tučková L., Jaroš A., Foroutan-Nejad C., Straka M.: Phys. Chem. Chem. Phys. 25, 14245 (2023).

36. Zhang K. a 25 spoluautorů: *Nat. Nanotechnol.* 15, 1019 (2020).
37. Delaney P., Greer J. C.: *Appl. Phys. Lett.* 84, 431 (2004).
38. Jaroš A., Sasar M., Tučková L., Bonab E. F., Badri Z., Straka M., Foroutan-Nejad C.: *Adv. Electron. Mater.* 9, 2300360 (2023).

A. Jaroš and M. Straka (*Institute of Organic Chemistry and Biochemistry, Czech Academy of Sciences, Prague, Czech Republic*): **Endohedral Fullerenes: From Exotic Chemical Bonding to Molecular Circuits**

Since their discovery, fullerenes represent a fascinating type of molecule with many unusual properties. One of these is the existence of a cavity into which other atoms and molecules can be enclosed to form the so-called endohedral fullerenes. In terms of fundamental research, endohedral fullerenes provide a platform for studying exotic chemical bonds between atoms enclosed inside the fullerene cage. At the same time, endohedral fullerenes also find practical applications, for example in solar cells, material science, electronics and molecular electronics. In this article, we review the research on exotic bonds in fullerenes and the use of fullerenes as molecular components.

Keywords: endohedral fullerenes, exotic chemical bonding, actinides, molecular devices, memristor, spinristor



Užití tohoto díla se řídí mezinárodní licencí Creative Commons Attribution License 4.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/legalcode.cs>), která umožňuje neomezené využití, distribuci a kopírování díla pomocí jakéhokoliv média, za podmínky řádného uvedení názvu díla, autorů, zdroje a licence.