

Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta,  
Ústav geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů

# **Stabilita fullerenů v organických rozpouštědlech**

Diplomová práce

Stability of Fullerenes on Organic Solvents

Milan Bouša



Vedoucí diplomové práce: Mgr. Otakar Frank, PhD.

Praha 2009

Prohlašuji, že jsem na předložené diplomové práci pracoval samostatně pod vedením svého školitele Mgr. Otakara Franka, PhD. Veškeré údaje z publikované literatury i nepublikovaných zpráv, které jsem použil, jsou řádně citovány v textu a uvedeny v seznamu literatury.

Svoluji k půjčování své diplomové práce pro studijní účely a žádám, aby byla vedena evidence o výpůjčkách a převzaté údaje byly řádně citovány.

Milan Bouša



## **Poděkování**

Především bych velmi rád poděkoval svému školiteli Mgr. Otakaru Frankovi, PhD. z Ústavu geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů PřF UK za dvouleté vedení při práci na DP, za trpělivost a v neposlední řadě za mnohé cenné rady a poskytnutí studijních materiálů.

Dále děkuji Ing. Zdeňce Pokorné z Fyzikálního ústavu AV za mnoho cenných rad při řešení problémů, za analýzy HPLC a celkovou ochotu při pomoci během všech experimentů. Děkuji také Mgr. Miroslavu Kašparovi, CSc. za rady v oblasti organické chemie a Prof. Janu Jehličkovi, Dr. za konzultace.

Poděkování patří také mé rodině za dlouhodobou podporu mého studia na vysoké škole.

## ABSTRAKT

Tato práce je zaměřena na výzkum stability fullerenu  $C_{60}$  v organických rozpouštědlech, na jejich stabilitu v systému obsahujícím jednoduché aromatické uhlovodíky a na porovnání dekompozice  $C_{60}$  a  $C_{70}$ . V odborné literatuře doposud nebylo systematicky popsáno, nakolik se fullereny mohou rozkládat v jednoduchých organických rozpouštědlech jako je toluen, cyklohexan nebo heptan, popřípadě co může způsobovat jejich destrukci. Často se stává, že ve vzorku z jedné lokality najdou dva různí autoři rozdílné obsahy fullerenu. Jedno z možných vysvětlení může být právě dekompozice molekuly fullerenu při extrakci z horniny zvoleným rozpouštědlem. Při tvorbě této práce byl popsán podstatný úbytek fullerenu během varu v toluenu, u cyklohexanu či n-heptanu je úbytek minimální. Byly identifikovány oxidační produkty toluenu, které mohou radikálově napadat molekuly fullerenu a způsobovat jejich rozklad, což může značně zkreslovat některé publikované výsledky experimentů, při kterých byl k extrakci fullerenu použit právě toluen. Dále byly testovány možnosti zabránění oxidaci toluenu inhibitory radikálových reakcí nebo jeho varem pod inertní atmosférou. Při stopovém množství fullerenu v roztoku s toluenem, v řádech ppb či ppm, byl pozorován relativní úbytek znatelně větší, než tomu bylo u větších koncentrací. Je pravděpodobné, že molekuly fullerenu atakuje pouze omezený počet oxidačních činidel, ať již kyslíku či ozonu, nebo právě oxidačních produktů toluenu. V roztoku obsahujícím fullereny spolu s jednoduchými aromatickými látkami byl pozorován citelný úbytek koncentrace fullerenu, u  $C_{60}$  větší než u  $C_{70}$ . Tento proces může mít vliv na poměr  $C_{60}/C_{70}$  a na zachování fullerenu v horninách obecně.

## SUMMARY

This study is focused to the research of the fullerenes stability in organic solvents, their stability in the system with simple aromatic hydrocarbons and compares the decomposition of the C<sub>60</sub> and C<sub>70</sub> fullerenes. There exist no studies, which would have systematically described the behaviour of fullerenes in common solvents like toluene, cyclohexane or heptane. Sometimes some authors found fullerenes in the rocks and the others in the same sample did not. One of the possible explanations could be the decomposition of fullerenes in the process of C<sub>60</sub> extraction from the rocks. It was observed that quite a large amount of fullerenes is decomposed during the boiling in toluene, experiment with cyclohexane and n-heptane brought much better results. The oxidation products of toluene were described by the NMR and HPLC analytical method, which showed that the main products of pure toluene oxidation are benzylalcohol, benzaldehyde and probably benzoic acid. These substances probably could attack the double bonds in the molecules of fullerenes by the radical way and cause their destruction. This process could be very important because lots of published results were made by experiments when toluene was used for extraction. After these findings some experiments were prepared with radical reactions inhibitors and with argon (as an inert atmosphere) to stop or slow the oxidation of toluene. Next result is that the small relative decomposition in solution of toluene with higher concentration of fullerenes showed only a limited number of fullerene-attacking elements, like ozone or oxidation products of toluene. In solutions of fullerenes and simple aromatic hydrocarbons obvious decomposition of fullerenes was observed, the C<sub>60</sub> fullerene is more susceptible to the decomposition by the hydrocarbons than C<sub>70</sub>. This could mean that the C<sub>60</sub>/C<sub>70</sub> ratio in fullerenes containing rocks is changing during the geological time.

## OBSAH

|   |    |
|---|----|
| 1. ÚVOD .....   | 1  |
| 2. OBECNÁ ČÁST .....  | 2  |
| <b>2.1. Základní vlastnosti fullerenu</b> .....   | 2  |
| <b>2.2. Nálezy fullerenu</b> .....  | 4  |
| 2.2.1. Nálezy v České republice .....   | 6  |
| 2.2.2. Nálezy ve světě .....  | 6  |
| 2.2.3. Extraterrestrické nálezy fullerenu.....  | 8  |
| <b>2.3. Možné způsoby vzniku fullerenu</b> .....  | 10 |
| <b>2.4. Stabilita fullerenu</b> .....   | 13 |
| <b>2.5. Rozpustnost fullerenu</b> .....   | 18 |
| <b>2.6. Extrakční metody fullerenu</b> .....  | 19 |
| <b>2.7. Analytické metody pro detekci molekul fullerenu</b> .....                               | 22 |
| 3. METODIKA.....  | 24 |
| <b>3.1. Použité chemikálie</b> .....  | 24 |
| <b>3.2. Použité přístroje, chemické nádoby a pomůcky</b> .....                                  | 24 |
| <b>3.3. Použité analytické výpočty</b> .....  | 25 |
| <b>3.4. Obecné metodické postupy</b> .....  | 25 |
| <b>3.5. Metodika jednotlivých experimentů</b> .....   | 26 |
| 3.5.1. Výzkum stability $C_{60}$ v organických rozpouštědlech.....                              | 26 |
| 3.5.2. Výzkum stability $C_{60}$ a $C_{70}$ v roztocích obsahujících aromatické látky .....     | 28 |
| 4. VÝSLEDKY .....   | 32 |
| <b>4.1. Výzkum stability <math>C_{60}</math> v čistých rozpouštědlech při varu</b> .....        | 32 |
| 4.1.1. Testování vlivu toluenu a použitého standardu $C_{60}$ .....                             | 32 |
| 4.1.2. Zamezení oxidace toluenu .....   | 33 |
| <b>4.2. Výzkum stability <math>C_{60}</math> vůči jednoduchým aromatickým uhlovodíkům</b> ..... | 38 |
| 5. DISKUZE.....   | 43 |
| <b>5.1. Procesy zodpovědné za heterogenitu v obsahu fullerenu v hornině</b> .....               | 43 |
| <b>5.2. Procesy ovlivňující výtěžek extrakce fullerenu</b> .....                                | 43 |
| <b>5.3. Rozkladné procesy probíhající při extrakci organickými rozpouštědly</b> .....           | 44 |
| <b>5.4. Rozklad fullerenu vlivem jednoduchých aromatických uhlovodíků</b> .....                 | 46 |
| <b>5.5. Stabilita <math>C_{60}</math> a <math>C_{70}</math></b> .....                           | 46 |
| 6. ZÁVĚR.....   | 48 |
| 7. POUŽITÁ LITERATURA.....  | 49 |

## SEZNAM OBRÁZKŮ

- Obr. 1. Vlevo: Stavba architekta R. B. Fullera. (<http://sethjablon.com>) Vpravo: Fulleren  $C_{540}$ .
- Obr. 2. Systematické číslování fullerenu  $C_{60-I_h}$  v prostorovém zobrazení (bez dvojných vazeb) a v Schlegelově diagramu.
- Obr. 3. Molekula fullerenu  $C_{60}$  a  $C_{162}$ .
- Obr. 4. Nálezy fullerenů ve světě.
- Obr. 5. Porovnání spekter standardu  $C_{60}$  (A) a vzorku z impaktové struktury Ries (B) (převzato z Frank a kol., 2003).
- Obr. 6. Vztah mezi koncentrací fullerenů a vzdáleností od hořáku (podél osy plamene) při spalování směsi benzen/kyslík/argon. Upraveno podle Hebggen a kol. (2002).
- Obr. 7. A: PAU jako možné prekurzory fullerenů. Zleva naftalen, antracen a fenantren. B: Schéma možného vzniku části struktury fullerenu z naftalenu dehydrogenací a postupným natáčením jednotlivých členů. (Podle Pope a Howard, 1996).
- Obr. 8. Vznik fullerenu radikálovou reakcí iniciovanou sírou. 1)  $C_{20}H_{14}$  2)  $C_{60}H_{30}$  3, 4) proces cyklodehydrogenace – formování struktury fullerenu 5) Schlegelův diagram  $C_{60}$ . Upraveno podle Sarobe a kol. (1999), Frank a kol. (2008) a Pope a kol. (1993).
- Obr. 9. Průběh ozonizace roztoku  $C_{60}$  v toluenu. (Převzato Chibante a Heymann, 1993).
- Obr. 10. Hmotnostní spektra po ozonizaci toluenového extraktu  $C_{60}$  po 15, 75, 600 a 1000 sekundách. (Upraveno podle Manning a kol. 2006).
- Obr. 11.: Koncentrace  $C_{60}$  v roztoku v závislosti na čase 1)  $C_{60}$  v toluenu, 2)  $C_{60}$  v  $CCl_4$ , 3)  $C_{60}$  v hexanu. Koncentrace oxidů v roztoku  $C_{60}$  v toluenu 4)  $C_{60}O$ , 5)  $C_{60}O_2$ , 6)  $C_{60}O_3$ . Převzato z Bulgakov a kol. (2004).
- Obr. 12.: Závislost  $k_{log}$  adice  $C_6H_5CH_2\cdot$  na teplotě. (Převzato z Walbiner a Fisher, 1993).
- Obr. 13.: Závislost výtěžku (v % původní hmotnosti)  $C_{60}$  na délce zahřívání (Převzato z Chibante a kol., 1993).
- Obr. 14. Princip Soxletu.
- Obr. 15. Princip metody Soxtec.
- Obr. 16. Reflux.
- Obr. 17. Porovnání kolony ODS a kolony Byckyprep. Podmínky:  $1\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ , detekce UV 285 nm, 2,5 mg fullerenů / ml toluenu (<http://www.echemshop.com/pages.php?pageid=16>).
- Obr. 18. Spektra LD-TOF-MS A) čistého šungitu, B) šungit s 1 ppm  $C_{60}$  C) šungit s 10 ppm  $C_{60}$  (převzato z Frank a kol., 2004).
- Obr. 19. Hydrochinon.
- Obr. 20. Molekula 1) benzenu, 2) toluenu, 3) naftalenu, 4) 1-methylnaftalenu a 3) 2-methylnaftalenu.
- Obr. 21. NMR spektrum frakce okolo retenčního času 5,7 min.
- Obr. 22. Porovnání chromatogramů vzorků  $C_{60}$  vařených v toluenu a v cyklohexanu.
- Obr. 23. Zůstatek fullerenů v roztoku s cyklohexanem při varu  $C_{60}$  s jednoduchými aromatickými uhlovodíky.
- Obr. 24. Porovnání stability  $C_{60}$  a  $C_{70}$  při varu s aromatickými uhlovodíky.

Obr. 25. NMR spektrum naftalenu: 1 – čistého, 2 – přesublimovaného, 3- vařeného na vzduchu, 4 – vařeného pod argonem .

Obr. 26. Hmotnostní spektra získaná pomocí MALDI-TOF-MS na produktech rozpadu fullerenu při varu v toluenu.

Obr. 27. Chromatogramy pokusů XXXII A až XXXV A.

Obr. 28. Chromatogramy experimentů, kdy připraven roztok toluenu a benzaldehydu, popřípadě benzylalkoholu. Pro porovnání je také přiložen chromatogram experimentu, u něhož se téměř veškerý fulleren rozložil.

## SEZNAM TABULEK

Tab.1. Přehled výsledků dosažených metodou HPLC za použití toluenu jako extrakčního rozpouštědla.

Tab. 2. Zjištěné píky a předpokládané molekuly obsahující atomy C a O. (Upraveno podle Manning a kol. 2006).

Tab. 3. Rozpustnosti  $C_{60}$  v organických rozpouštědlech a ve vodě. Hodnoty převzaty z Dresselhaus a kol. (1996); Ruoff a kol. (1993), Sivaraman a kol. (1994); Heymann a kol. (1996).

Tab. 4. Změna barvy roztoků pokusu IV A 1-3 v průběhu času.

Tab. 5. Změna barvy roztoku  $C_{60}$  v toluenu SUPELCO.

Tab. 6. Přehled experimentů provedených za účelem výzkumu stability  $C_{60}$  v organických rozpouštědlech.

Tab. 7. Přehled experimentů provedených za účelem výzkumu stability  $C_{60}$  a  $C_{70}$  v roztoku obsahujícím aromatické sloučeniny.

Tab. 8. Úbytky  $C_{60}$  vzhledem ke standardu při použití různých druhů toluenu a standardu  $C_{60}$ .

Tab. 9. Píky chromatogramů ze vzorků toluenu s přídavkem benzylalkoholu, benzaldehydu a kyseliny benzoové potvrzující přítomnost oxidačních produktů toluenu.

Tab. 10. Plochy píků okolo retenčního času 5,7 min. odpovídající produktům oxidace toluenu.

Tab. 11. Úbytky  $C_{60}$  při experimentech kdy byl použit Ar jako inertní atmosféra.

Tab. 12. Úbytky  $C_{60}$  při experimentech s inhibitory radikálových extrakcí.

Tab. 13. Rozpustnost (podle Dresselhaus a kol., 1996; Ruoff a kol., 1993, Sivaraman a kol., 1994; Heymann a kol., 1996) a úbytky  $C_{60}$  při experimentech s alternativními rozpouštědly.

Tab. 14. Porovnání výsledků dosažených v první sérii experimentů.

Tab. 15. Úbytek fullerenu  $C_{60}$  v roztoku s cyklohexanem s jednoduchými aromatickými uhlovodíky.

Tab. 16. Úbytek fullerenu  $C_{70}$  v roztoku cyklohexanu s jednoduchými aromatickými uhlovodíky.



## SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

|                                    |  |
|------------------------------------|--|
| C <sub>60</sub> (C <sub>70</sub> ) | Bucminster fulleren s 60 (70) uhlíky                                   |
| HPLC                               | Vysokoučinná kapalinová chromatografie                                 |
| MS                                 | Hmotnostní spektrometrie   |
| EI                                 | Elektronová ionizace   |
| LD                                 | Laserová desorpce  |
| TOF                                | Označení průletového analyzátoru MS                                    |
| MALDI                              | Typ zdroje MS - Matrix-assisted laser desorption/ionization            |
| APCI                               | Chemická ionizace při atmosferickém tlaku                              |
| NMR                                | Nukleární magnetická resonance   |
| HRTEM                              | Transmisní elektronová mikroskopie s vysokým rozlišením                |
| PAU                                | Polycyklické aromatické uhlovodíky                                     |
| P/T                                | Geologická hranice perm – trias  |
| K/T                                | Geologická hranice křída – terciér                                     |
| UV-Vis                             | Část spektra elektromagnetického vlnění – UV záření – viditelné záření |
| ODS                                | Octadecilsilica  |
| TCNQ                               | Tetracyanoquinodimetan   |

## 1. ÚVOD

Fullereny jsou sférické molekuly, spolu s diamantem, amorfním uhlíkem či grafitem jednou z alotropických forem uhlíku. Tvoří sférické molekuly o desítkách až stovkách atomů uhlíku uspořádaných ve vrcholech pěti- a šestiúhelníků. Tyto modifikace uhlíku, pojmenované po americkém architektovi Richardu Buckminster Fullerovi, byly objeveny v roce 1985 (Kroto a kol., 1985) a představily nový směr v oborech jako nanotechnologie, makromolekulární chemie či geochemie. Za tento objev byla v roce 1996 udělena kolektivu objevitelů Nobelova cena za chemii. Fullereny, nejprve uměle vyrobené (Kroto a kol., 1985), byly později objeveny i v přírodních materiálech majících některé společné znaky, jako například vysokou teplotu vzniku nebo velmi specifickou geologickou historii. Nález těchto uhlíkatých molekul může tedy indikovat určité jedinečné geologické či geochemické prostředí vzniku, a tak je hledání fullerenů v horninách předmětem geochemického bádání. Výzkum fullerenů se stal poměrně populárním a atraktivním a podílí se na něm mnoho vědeckých institucí po celém světě. Využití mohou fullereny nalézt například v lékařství, kde mohou být dobrými přenašeči léků či jiných látek na potřebná místa v organismu, například při léčbě AIDS. Dalším odvětvím, které je schopné využít fullereny, je materiálové inženýrství, například pro solární články.

Geochemie fullerenů se zabývá podmínkami vzniku těchto molekul v hornině i původem uhlíku, ze kterého fullereny vznikají, a optimalizací jejich extrakce a detekce. Výzkum možných prekurzorů fullerenů je nedílnou součástí tohoto výzkumu.

Fullereny se rozpouští v nepolárních rozpouštědlech, zejména organických. Pro tuto práci byla použita rozpouštědla jako toluen, hexan nebo heptan. Tyto chemikálie jsou pro extrakci fullerenů z geologických materiálů velmi často používané. Extrakce se provádí několika způsoby. Je to Soxhletova extrakce, dále ultrazvuková extrakce nebo zrychlená extrakce rozpouštědly. Pro detekci molekul v extraktu se využívají různé druhy hmotnostní spektrometrie nebo vysokotlaká kapalinová chromatografie, používaná při experimentech popsanych v této diplomové práci.

Praktická část této práce byla zaměřena na nalezení vhodných organických rozpouštědel pro použití při extrakci fullerenů z přírodních vzorků. V mnoha pracích zabývajících se extrakcemi fullerenů bylo dosaženo různých výsledků, dokonce i při výzkumu totožných vzorků různými autory. Tyto neshody mohou být zapříčiněny jednak heterogenitou materiálu, ale také rozdílnými metodami extrakce či detekce. V horninách jsou fullereny obsaženy pouze ve velmi malých koncentracích, řádově ppb či ppm a chování fullerenů při takových stopových množstvích není příliš známé. Pro potřeby předkládané práce byly experimentálně zjištěny úbytky fullerenů při varu v různých organických rozpouštědlech za různých podmínek.

Dále byl v praktické části zjišťován vliv různých druhů aromatických sloučenin při varu fullerenů v organickém rozpouštědle. Tyto aromáty mohly ovlivňovat vznik fullerenů v kapalných fázích hornin, například v pevných bitumenech.

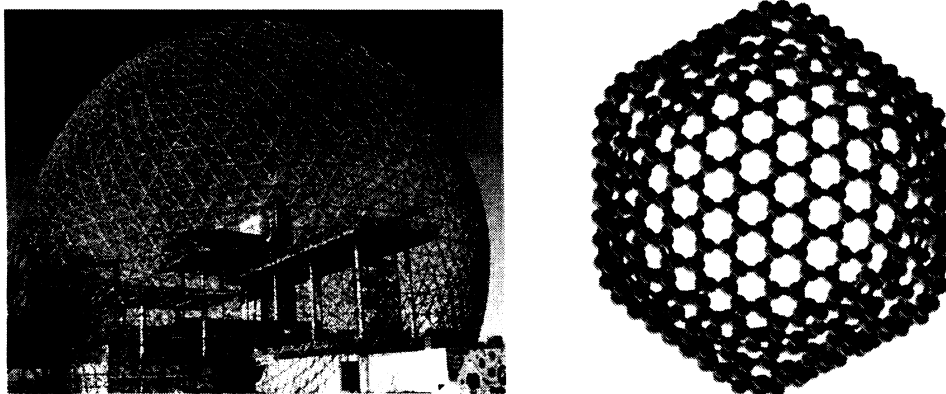
Poznámka k použitým jednotkám: jsou-li v textu použity jednotky ppm a ppb, bylo tak učiněno s ohledem na přesnou citaci původní práce.

Práce je částí projektů GAČR 205/07/0772 „Chování fullerenů v geologických materiálech“ a GAČR 205/06/P348 „Vznik a zachování fullerenů v horninách“. Byla zpracovávána v Ústavu geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů a ve Fyzikálním ústavu Akademie věd České republiky.

## 2. OBECNÁ ČÁST

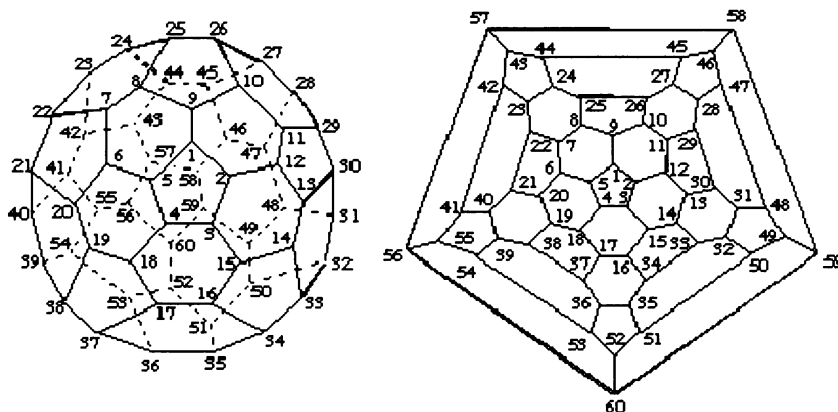
### 2.1. Základní vlastnosti fullerenu

Fullereny byly v roce 1985 objeveny při experimentu, během kterého na rotující grafitový disk dopadal laserový paprsek (Kroto a kol., 1993). Analýzou produktů hmotnostním spektrometrem byly objeveny struktury obsahující 60, popřípadě 70 atomů uhlíku. Tyto molekuly mají obecný tvar mnohoúhelníku, takzvaného komolého ikosaedru a jsou tvořeny pěti a šestiúhelníky umístěnými na povrchu duté koule. Jejich podobnost s kopacím míčem vystihuje triviální název „footbalen,“. Nejčastější triviální pojmenování je ale odvozeno od architekta R. B. Fullera, tedy fullereny. Tato podobnost je vidět na Obr. 1.



Obr. 1. Vlevo: Stavba architekta R. B. Fullera. (<http://sethjablon.com>) Vpravo: Fulleren  $C_{540}$ .

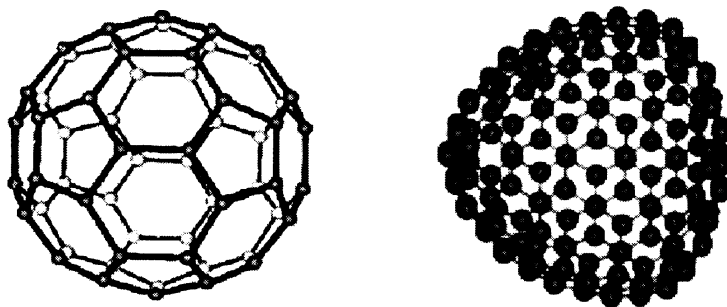
Triviální názvosloví fullerenu zjednodušuje pojmenování jednotlivých fullerenu, jelikož oficiální název podle International Union of Pure and Applied chemistry (Mezinárodní unie pro čistou a užitou chemii) by bylo příliš složité díky velkému počtu atomů, cyklů a prvků symetrie. Příklad doporučeného systematického názvu je pro  $C_{60}$ :  $(C_{60}-I_h)[5,6]$ fulleren. Člen  $I_h$  vymezuje grupu symetrie, čísla v hranatých závorkách pak cykly obsažené v molekule. Triviální název postrádá určení přítomných cyklů a je tedy pro  $C_{60}$ :  $C_{60}-I_h$ . Pro potřeby této práce je používáno pouze označení  $C_{60}$  apod. Příklad systematického očíslování fullerenu je na Obr. 2. (IUPAC, 1997)



Obr. 2. Systematické číslování fullerenu  $C_{60}-I_h$  v prostorovém zobrazení (bez dvojných vazeb) a v Schlegelově diagramu.

Je možné vytvořit i fullereny například o 24 nebo 36 atomech uhlíku, stabilní jsou však ty, které obsahují právě 12 pětiúhelníků, které navzájem nemají žádný společný atom, tedy jsou obklopeny pouze šestiúhelníky. Nejmenší stabilní fullerén je tedy  $C_{60}$  mající ve struktuře 20 šestičetných cyklů.

Na Obr. 3. jsou příklady fullerenu  $C_{60}$  a  $C_{162}$ . Molekuly mají kulovitý charakter.



Obr. 3. Molekula fullerenu  $C_{60}$  a  $C_{162}$ .

Povrch fullerenu je podobný grafenové struktuře běžné v jednotlivých vrstvách grafitu, ale aby se útvar mohl uzavřít, musí obsahovat poruchy v podobě pětičetných cyklů. Nejmenší možný fullerén je složen právě z dvanácti pětiúhelníků, tedy  $C_{20}$ . Dále je tedy možný každý další fullerén se sudým počtem uhlíků, mimo počet uhlíků 22 (Valenta, 1997).

Pro účely této práce byl použit fullerén  $C_{60}$ , který je nejběžnější, nejpoužívanější a také nejstabilnější. Fullerén  $C_{60}$  se ve větším měřítku začal uměle připravovat v roce 1990, což umožnilo rychlý rozvoj jeho výzkumu (Krätschmer a kol., 1990).

Povrch fullerenu je velmi reaktivní. Mohou vznikat kationy, například  $C_{60}^+$  nebo  $C_{60}^{2+}$ , nebo fulleridy, anionty  $C_{60}^-$ ,  $C_{60}^{2-}$ . Známa je i velmi snadná reakce s radikály, neboť ve struktuře fullerenu je mnoho dvojných vazeb, které s radikály interagují. Radikálové reakce zjistil již Krusic a kol. (1991) v plynné fázi či McEwen (1992) ve fázi kapalné. Pro tuto vlastnost jsou někdy fullereny označovány jako radikálová houba. Ochota reagovat má vliv i na výtěžnost při extrakci aromatickými rozpouštědly, kdy může docházet k rozdílným úbytkům vlivem některých funkčních skupin v molekule rozpouštědla fungujících jako donory elektronu, například methylová skupina. Tato skutečnost bude v dalších kapitolách ještě diskutována. Při reakcích na povrchu molekuly vznikají sloučeniny exohedrální. Příkladem mohou být sloučeniny s alkalickými kovy, jako je rubidium, draslík nebo mangan. Používají se v materiálovém inženýrství jako supravodiče nebo polovodiče či izolanty. Na povrch lze samozřejmě addovat i jiné prvky či molekuly. Naproti tomu vnitřní povrch molekuly je oproti vnějšímu nereaktivní, což umožňuje uzavřít do molekuly fullerenu atom nebo molekulu, samozřejmě v závislosti na velikosti fullerenu. Krätschmer a kol. změřili průměr fullerenu pomocí metody rentgenové difrakce 0,71 nm (Krätschmer a kol., 1990). Uzavřená molekula chemicky nereaguje s molekulou fullerenu, přesto je s ní svázána a nemůže reagovat s okolním prostředím. Tato vlastnost se právě může využít k přenosu léčiv a jiných látek ve zdravotnictví i dalších oborech. Tento rozdíl mezi vnitřním a vnějším povrchem je dán skutečností, že uhlík může být vázán jednoduchou či dvojnou vazbou a v zakřivené struktuře molekuly fullerenu mají atomy uhlíku pyramidální pozici (Haddon, 1993), čímž dochází k usnadnění reakcí vně molekuly.

Čistá krystalická forma fullerenu se nazývá fullerit. Jde o malé černé krystaly. Jednotlivé atomy jsou k sobě navzájem vázány Van der Walsovými silami, díky čemuž má fullerit tvrdost 3,5 ve stupnici vytvořené Friedrichem Mohsem a používané pro hodnocení tvrdosti minerálů (Grégr, 2005). Byly provedeny i experimenty zvýšit tvrdost fulleritů jejich tvorbou za velmi vysokých tlaků a dostat se tak k tvrdosti větší než diamant (Blanc, 1998). Krystalová soustava závisí na teplotě prostředí. Při běžné pokojové teplotě má plošně centrovanou kubickou mřížku a při přítomnosti nečistot či zbytku rozpouštědla náleží do soustavy hexagonální (Van Tandeloo a kol. 1992). Fullerity jsou zajímavé pro rotační pohyb jednotlivých molekul fullerenu, které mohou ve svých mřížkových polohách rotovat kolem náhodně orientovaných os rychlostí až  $10^8$  otáček.s<sup>-1</sup>. Fullerity snadno pohlcují plyny a mezi jednotlivé atomy, do volných mezer, lze umístit jiné částice a umožnit tak například supravodivost (Dvořák 1996).

## 2.2. Nálezy fullerenu

Jak už bylo řečeno dříve, místa nálezů fullerenu souhlasí s lokalitami, jejichž horniny byly vystaveny určitým geologickým a geochemickým podmínkám. Byly nalezeny v dopadových kráterech meteoritů, například v impaktových brekciích struktury Sudbury v Kanadě (Becker a kol., 1994b), hraničních vrstvách perm-trias (Becker a kol. 2001) a křída-terciér (Heymann a kol., 1994), které souvisí s vymíráním velkých skupin druhů a velkými požáry. Fullereny byly identifikovány také v uhlíkatých meteoritech (Becker a kol., 1994a) či v mikrokráteru na umělé družici LDEF, Long Duration Exposure Facility (Di Brozolo a kol., 1994). Tyto nálezy jsou označovány jako impaktové, související s impaktem kosmického tělesa. Druhou samostatnou skupinou jsou horniny s velkým obsahem organického uhlíku jako jsou pevné bitumeny nalezené v Čechách (Jehlička a kol., 2003) a ruský šungit (Buseck a kol., 1992). Dalším prostředím s pozitivním nálezem fullerenu je uhlí v čínské provincii Yunann (Fang a Wong, 1997) nebo fulgurit, sklovitý útvar vytvořený úderem blesku do horniny (Daly a kol., 1993). Je více než jasné, že všechna tato prostředí musela pro vytvoření fullerenu obsahovat nějaké formy uhlíku, uhlíkaté prekurzory. Mapa světa s přehledem nálezů je na Obr. 4.

Jak již bylo nastíněno v úvodu, při identifikaci fullerenu v přírodních vzorcích dochází k mnoha problémům. V některých vzorcích byly naměřeny různé koncentrace fullerenu, popřípadě byly zjištěny pozitivní i nulové koncentrace v jednom vzorku. Důvodů může být více. První je různá distribuce fullerenu v daném geologickém materiálu. Podle práce Jehličky a kol. (2005) mohou být dalším problémem velmi malé koncentrace fullerenu v hornině. Autoři zjistili, že při použití běžných extrakčních metod jako je ultrazvuková extrakce či Soxhletova extrakce, a při koncentracích menších než 1 ppm je výtěžnost extrakce menší než 5 %.

Důvodů může být několik. Jednak fullereny mohou být adsorbovány na volná sorpční místa a právě při nízké koncentraci fullerenu může být počet volných míst dostatečný na imobilizaci většiny molekul C<sub>60</sub>. Při velké počáteční koncentraci C<sub>60</sub> zůstává i přes zaplnění těchto sorpčních míst značný počet molekul fullerenu v roztoku a výtěžek extrakce je vyšší. Dalším důvodem může být obsah reaktivních chemických individuí, jako je například molekula kyslíku nebo ozonu a mnoho dalších, které různými mechanismy způsobují rozkladné reakce. Detailněji bude o těchto procesech pojednáno v kapitole o stabilitě. Interakci mezi fullereny a různými uhlovodíky popisuje například Heymann a kol. (1995). Jedna část experimentů prováděných pro potřebu této práce byla právě interakce C<sub>60</sub> a některých aromatických sloučenin, jako je například benzen či naftaleny.

Další možnou příčinou rozdílných výsledků může být i použití různých metod extrakce, různých extrakčních činidel (nejčastěji toluen, CS<sub>2</sub>), a dále různých metod detekce fullerenu a detekčních limitů jednotlivých metod. Například v práci Jehličky a kol. (2005) je detekční limit HPLC (High Performance Liquid Chromatography) 0,02 až 0,03 ppm.

Je více než jasné, že při velmi malých koncentracích fullerenu v přírodních materiálech mohou být tyto efekty příčinou často rozdílných výsledků a eliminace těchto problémů je velmi důležitým úkolem. Důležitým krokem může být i demineralizace prováděná nejčastěji směsí HCl a HF, nebo HF a BF<sub>3</sub> (Becker a kol., 1996; Elsila a kol., 2005). Někteří autoři našli vyšší koncentrace fullerenu v demineralizovaných vzorcích, jiní naopak ve vzorcích, u nichž demineralizace neproběhla. Karbonáty je možno rozpustit kyselinou chlorovodíkovou. Demineralizace se používá u vzorku s nízkým obsahem organického uhlíku. Vítek (2006) zjistil ve vzorku černého uhlí s přidavkem syntetického C<sub>60</sub> po demineralizaci 3x – 7x nižší výtěžek, mohly se ale také uplatnit vlivy jako dekompozice molekul C<sub>60</sub> či adsorpce na pevnou fázi.



Obr. 4. Nález fullerenů ve světě.

1) fulgurit v Sheep Mountain, Colorado. 2) K/T Brazos River, Texas 3) impaktní kráter Sudbury, Kanada. 4) K/T Caravaca, Španělsko. 5) impaktní struktura Ries, Německo. 6) pevné bitumény Mítov, ČR. 7) K/T Stevns Klint, Dánsko. 8) impaktní struktura Gardnos, Norsko. 9) šungit Karelíe, Rusko. 10,11) K/T Sumbar a Malyi Balkhan, Turkmenistán. 12) P/T Yunann, Čína 13,14) P/T Inuyama, Sasayama, Japonsko. 15,16) K/T Woodside Creek a Flaxbourne River, Nový Zéland.

### 2.2.1. Nálezy v České republice

Jediné dva pozitivní nálezy fullerenu na území České republiky byly uskutečněny na vzorcích pevného bitumenu, pocházejícího z lokality Mítov u Plzně (Jehlička a kol. 2000, 2003). Tyto bitumeny vznikly termální alterací při kontaktu organické hmoty s horkým magmatem. Bitumeny jsou zde centimetrové akumulace v neoproterozoických polštářových lávách andezitického magmatu (stáří přibližně 565 mil. let) a jsou mezi jednotlivými polštáři uzavřené v křemité hmotě. Tyto dva vzorky byly extrahovány CS<sub>2</sub> a jako detekční metoda byla použita vysokoúčinná kapalinová chromatografie. Přítomnost C<sub>60</sub> pak byla potvrzena i hmotnostní spektrometrií s elektronovou ionizací (EI-MS). Koncentrace molekul C<sub>60</sub> byly stanoveny 0,2 ppm a 0,3 ppm. Žádné jiné fullereny identifikovány nebyly. Aby mohly být fullereny detekovány v takto starých bitumenech, je podstatné, aby byly chráněny před působením kyslíku, zejména ve formě O<sub>3</sub>. V bitumenech a šungitech jsou fullereny uzavřeny v mikro- a makropórech či minerálních inkluzích. Pro vznik fullerenu v tomto geologickém materiálu se zdá být splněna podmínka prekurzorů, polycyklických aromatických uhlovodíků PAU řasového původu.

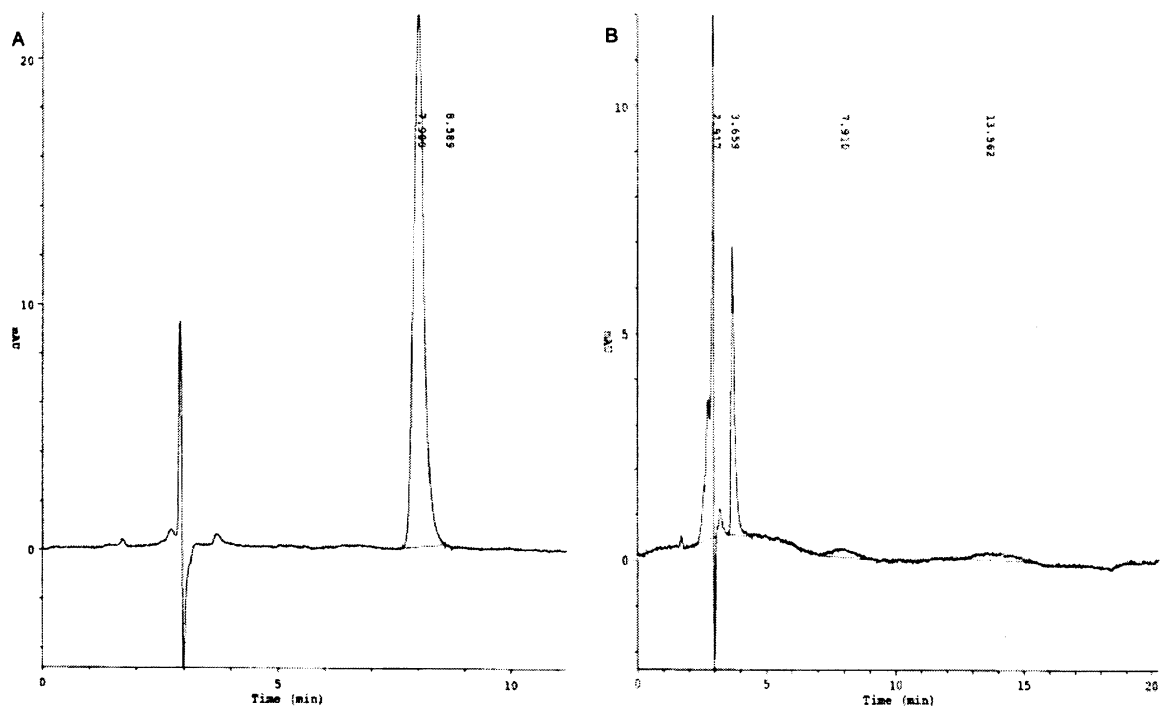
### 2.2.2. Nálezy ve světě

Fullereny byly na Zemi objeveny v několika geologicky typických oblastech. První z nich jsou impaktové struktury. Při nárazu vesmírného tělesa do Země se pohybová energie přemění na tepelnou a to je spolu s obsahem uhlíku ideální prostředí pro vznik molekul fullerenu. Z dosavadních výzkumů není zcela jasné, zda byly fullereny přítomné před nárazem již v kosmickém tělese, nebo zda vznikly až jeho dopadem. Příkladem je impaktový kráter Sudbury v Kanadě paleoproterozoického stáří. Pozitivní nález pochází z impaktové breccie formace Onaping (Becker a kol., 1994b). K výše zmíněným problémům vzniku molekul fullerenu přispívá i zjištění, že izotopický poměr uhlíku odpovídá biogennímu původu, je tedy možný i vznik z řas po zatopení dopadového kráteru vodou (Heymann a kol., 2003a). Analytickou metodou zde byla hmotnostní spektrometrie s laserovou difrakcí a průletovým analyzátozem (LD-TOF-MS) a EI-MS. Molekuly C<sub>60</sub> byly potvrzeny i v impaktových strukturách Gardnos v Norsku a Ries v Německu (Elsila a kol., 2005). V práci Frank a kol. (2003) jsou také zpracovávány vzorky z kráteru Ries a přestože je podle autorů splněno mnoho předpokladů, jako je sklovitá metamorfní matrice poskytující případným molekulám fullerenu ochranu před přístupem kyslíku, ozonu, popřípadě ultrafialového záření, nebyly metodou HPLC fullereny nalezeny (při detekčním limitu 0,01 ppm). Na Obr. 5. jsou chromatogramy standardu a toluenového extraktu ze vzorků z kráteru Ries. Na obrázku je vidět velmi slabý signál okolo retenčního času odpovídajícího fullerenu C<sub>60</sub> (7,910 min.), potvrdit ale přítomnost fullerenu nelze.

Z příkladu je opět vidět různorodost výsledků, jejichž příčinami mohou být důvody zmíněné výše, jako je například vliv použitých metod či rozdílná distribuce molekul C<sub>60</sub> v hornině a tedy i rozdílnost jednotlivých publikací.

Další dvě prostředí související pravděpodobně s impakty jsou hraniční vrstvy perm-trias (P/T) a křída-terciér (K/T). Oba tyto eventy jsou spojeny s masivním vymíráním živočišných druhů. V případě K/T je dnes obecně přijímanou teorií, že před 65,5 miliony let dopadl na zemský povrch asteroid a to v oblasti poloostrova Yucatán v Mexickém zálivu. Kráter Chicxulub je široký asi 180 km a způsobilo ho těleso o průměru až 10 km. Důkazem o dopadu je mimo jiné i vrstva s obsahem iridia a jiných vzácných kovů oddělující sedimenty druhohor a třetihor. Taková vrstva se ovšem nenachází v hraniční vrstvě P/T. Pro extraterrestrický původ molekul fullerenu svědčí izotopické složení He<sup>3</sup>/He<sup>4</sup> uzavřeného v jejich molekulách, He@C<sub>60</sub>-C<sub>200</sub> (Becker a kol., 2000a). Ve vrstvě K/T byly fullereny nalezeny na lokalitách Woodside Creek a Flaxbourne River na Novém Zélandu, Caravaca ve

Španělsku, Sumbar a Malyi Balkhan v Turkmenistánu, Stevns Klint v Dánsku, Brazos River v Texasu a Raton Basin v Coloradu.



Obr. 5. Porovnání spekter standardu C<sub>60</sub> (A) a vzorku z impaktové struktury Ries (B) (převzato z Frank a kol., 2003).

U rozhraní P/T nejsou jednoznačné důkazy o dopadu vesmírného tělesa ani o rozsáhlých požárech, přesto například izotopické složení helia či argonu v Japonsku by odpovídalo spíše impaktové teorii (Chijiwa a kol., 1999). Tento výzkum byl ale některými jinými autory později zpochybněn (Braun a kol. 2001). Na vzorcích z lokality Inuyama byla použita kapalinová chromatografie, na vzorcích z lokality Sasayama hmotnostní spektrometrie LD-TOF. Kromě Japonska se podařilo fullereny v P/T vrstvě nalézt ještě na lokalitě Meishan v Číně. (Becker a kol., 2001).

Do skupiny „neimpaktových“ nálezů patří fullereny v šungitech, proterozoických horninách bohatých uhlíkem. Jediné naleziště šungitu je v oblasti Karélie v severozápadním Rusku. Šungity mají velmi různorodý obsah uhlíku a právě v polohách s nejvyšším obsahem se podařilo fullereny nalézt. Tyto horniny mají pravděpodobně organický původ, vznikají z bitumenních uhlovodíků a jejich metamorfozou za zvýšené teploty se přeměnily na negrafitizující uhlíkatý materiál. Nejpravděpodobnější teorií vzniku fullerenů je právě dlouhodobá teplotní metamorfóza, možným, ale ne příliš pravděpodobným vysvětlením jejich vzniku by také mohla být časová shoda s impaktem cizího tělesa, které vytvořilo kráter Sudbury (Heymann a kol., 2003). Výzkum byl proveden pomocí kapalinové chromatografie (Konkov a kol., 1994, Masterov a kol., 1994), LD-MS či transmisní



elektronovou mikroskopií s vysokým rozlišením (Buseck a kol., 1992) a EI-MS či nukleární magnetickou resonancí (Parthasarathy a kol., 1998).

Poněkud specifický nález se podařil Dalymu a kol. (1993), kteří objevili, pomocí metod LD-MS i EI-MS s elektronovou ionizací, ionty fullerenu  $C_{60}^+$  a  $C_{70}^+$  ve fulguritu z oblasti Sheep Mountain v Coloradu. Fulgurit zde vznikl úderem blesku do půdy. Tavení materiálu probíhá za velmi vysokých teplot (teplota vdychu v okolí blesku je až 30 000 °C), kdy za přítomnosti organického materiálu mohou vznikat i molekuly fullerenu.

### 2.2.3. Extraterrestrické nálezy fullerenu

Při výzkumu kosmu pomocí spektroskopie v infračervené oblasti nebyly identifikovány některé spektrální pásy a předpokládalo se, že by mohly náležet fullerenu. Později provedené laboratorní experimenty tuto teorii nepotvrdily, je však možné, že pásy indikují přítomnost fullerennového kationu, či fulleranu, tedy molekul  $C_{60}$  s navázaným vodíkem. Experiment provedený Krottem a kol. (1985) byl v mnoha ohledech simulací procesů, probíhajících ve výronech uhlíkatých hvězd. Přítomnost molekul  $C_{60}$  v mezihvězdném prostoru se zatím spolehlivě prokázat nepodařilo, jejich přítomnost v některých meteoritech ano. Jedná se o uhlíkaté chondrity, nejstarší materiál sluneční soustavy, který je cennou pomůckou při výzkumu původu Země či sluneční soustavy. Uhlíkaté chondrity mají alespoň 0,2 hmotnostních procent uhlíku a to ve formě jednoduchých organických sloučenin, splňují tedy předpoklad obsahu uhlíkatých prekurzorů. Fullereny byly nalezeny například v meteoritu Allende (Becker a kol., 1994a, 2000), ale Heymann (1997) jejich přítomnost nepotvrdil. Další pozitivní nález byl uskutečněn v meteoritech Murchison (Becker a kol., 2000) a Tagish Lake (Pizzarello a kol., 2001).

Za extraterrestrický nález se mohou považovat i fullereny objevené v mikrokráteru na umělé družici LDEF (Long Duration Exposure Facility) sloužící pro výzkum vlivů kosmu na různé materiály. Tyto fullereny byly pravděpodobně vytvořeny při nárazu uhlíkatého meziplanetárního prachu a mohly být už součástí částice dopadající na povrch družice, je tu ale i možnost, že vznikly až při nárazu. První možnost podporuje experiment, kdy byla hliníková hmota ostřelována uměle vytvořenými fullereny rychlostí 6,1 km.s<sup>-1</sup>. Jako analytická metoda byla pro tento experiment použita LD-MS a Ramanova spektroskopie (Di Brozolo a kol. 1994).

Při této práci byla naprostá většina extraktů měřena pomocí vysokoúčinné kapalinové chromatografie HPLC, která je spolu s hmotnostní spektrometrií MS obecně nejpoužívanější. Problém nastává u LD-MS kdy použití laseru může vyvolat nežádoucí druhotný vznik fullerenu. V Tab. 1. je přehled objevů fullerenu za pomoci analytické metody HPLC.

Tab.1. Přehled výsledků dosažených metodou HPLC za použití toluenu jako extrakčního rozpouštědla.

| Lokalita                       | Autor           | Rok          | Extr. činidlo             | Det. metoda | konc. C <sub>60</sub> |
|--------------------------------|-----------------|--------------|---------------------------|-------------|-----------------------|
| <b>Šungit</b>                  |                 |              |                           |             |                       |
| Karelie - Rusko                | Konkov a kol.   | 1994         | Toluen                    | HPLC, FTIR  | -                     |
| Karelie - Rusko                | Masterov a kol. | 1994         | Toluen                    | HPLC, MS    | -                     |
| <b>Rozhraní K/T</b>            |                 |              |                           |             |                       |
| Woodside Creek -Nový Zéland    | Heymann a kol.  | 1994         | Toluen                    | HPLC/UV-Vis | 0,17 ppm              |
| Flaxbourne River - Nový Zéland | Heymann a kol.  | 1994         | Toluen                    | HPLC/UV-Vis | 0,1 ppm               |
| Caravaca - Španělsko           | Heymann a kol.  | 1996         | Toluen                    | HPLC/UV-Vis | 11,9 ppb              |
| Sumbar - Turkmenistán          | Heymann a kol.  | 1996         | Toluen                    | HPLC/UV-Vis | 4,00 ppb              |
| Malyi Balkhan - Turkmenistán   | Heymann a kol.  | 1996         | Toluen                    | HPLC/UV-Vis | 1,8 ppb               |
| Stevens Klint - Dánsko         | Heymann a kol.  | 1996         | Toluen                    | HPLC/UV-Vis | 3,00 ppb              |
| Brazos River - Brazílie        | Heymann a kol.  | 1998         | Toluen                    | HPLC/UV-Vis | 7,2 ppb               |
| <b>Rozhraní P/T</b>            |                 |              |                           |             |                       |
| Inuyama - Japonsko             | Chijiwa a kol.  | 1999         | Toluen                    | HPLC        | 10-20 ppt             |
| <b>Pevný bitumen</b>           |                 |              |                           |             |                       |
| Mítov - ČR                     | Jehlička a kol. | 2000<br>2003 | CS <sub>2</sub><br>Toluen | HPLC, EI-MS | 0,2 ppm<br>0,3 ppm    |

Jak je vidět z Tab. 1., nejčastěji se k extrakci fullerenu z geologických materiálů používá toluen. Tato práce se zabývá stabilitou fullerenu v organických rozpouštědlech, tedy včetně toluenu, která může výrazně ovlivnit výsledek extrakce a detekovatelnost fullerenu při jejich velmi malé koncentraci v horninách. Jak bude popsáno dále, byla zjištěna velká nestabilita molekul fullerenu v rozpouštědle, kdy se jich při varu v toluenu rozložilo více než 95 %. Například Heymann a kol. (1996) se pozastavují nad tím, proč některé vzorky z dané lokality fullereny obsahují a jiné ne. Diskutují více možností, například vliv demineralizace nebo dekarbonizace, případně heterogenitu v obsahu fullerenu v hornině, vliv rozpouštědla však v úvahu neberou.

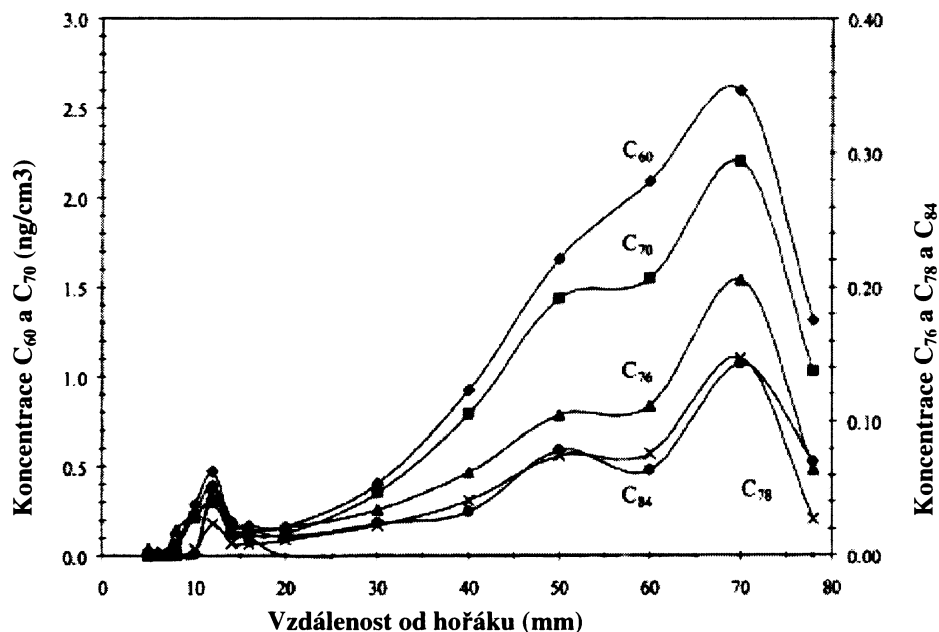
### 2.3. Možné způsoby vzniku fullerenu

Bylo již řečeno, že Kroto a kol. (1985) uměle vytvořil první fullereny pomocí laserové ablace na rotujícím grafitovém disku. Technologie laboratorní výroby se již posunula kupředu a umožnila poměrně levnou výrobu fullerenu. Nejčastěji využívanou metodou bývá pyrolýza, nebo metoda oblouková, při které se vypařuje grafit v elektrickém oblouku v prostředí inertního plynu. Při průmyslové výrobě se používá spalování acetyleny a benzenu ve formě plynů za vysokých teplot.

V přírodních podmínkách je možných hypotéz vzniku více a liší se v jednotlivých prostředích. Obloukovému výboji používanému při syntéze fullerenu se nejvíce podobá vznik fullerenu ve fulguritech. Daly a kol. (1993) ve fulguritu identifikoval pomocí hmotnostní spektrometrie píky  $C_{60}^+$  a  $C_{70}^+$ . Teplota v okolí blesku je až 30000 °C. Důležitá je určitá délka trvání výboje a také přítomnost uhlíkatých prekurzorů, ve fulguritech vzniklých na poušti pouze z křemitého písku fullereny indikovány nebyly.

Dalším prostředím vzniku jsou pravděpodobně masivní požáry, ke kterým došlo v hraničním období mezi koncem křída a začátkem terciéru. Tyto požáry mohly mít příčinu v dopadu asteroidu na zemský povrch. Vrstva z období K/T obshuje saze, což teorii požárů dokládá. Vznik fullerenu spalováním a jejich obsah ve vzniklých sazích předpokládali již Kroto a McKay (1988) či Curl a Smalley (1988). Gerhardt a kol. (1987) identifikoval uhlíkaté ionty  $C_{2n}$  ( $30 \leq 2n \leq 210$ ) a  $C_{2n+1}H_x$  ( $x \leq 2$ ) blízké fullerenu přímo v plamenech. Howard a kol. (1991) zkoumal saze vzniklé spalováním uhlovodíků za různých podmínek, kdy byly spektroskopicky dokázány fullereny  $C_{60}$  a  $C_{70}$  v množstvích odpovídajících různým teplotám, tlakům, poměru C/O a době spalování. Autorům se podařilo vytvořit 3g fullerenu na kilogram spálených uhlovodíků, poměr  $C_{60}$  a  $C_{70}$  uvádějí 0,26-5,7. Richter a kol. (1997) identifikovali fullereny až do  $C_{116}$  v materiálu vznikajícím při spalování směsi benzenu a kyslíku. Materiál byl 364 hodin extrahován v Soxhletově přístroji a analyzován HPLC-MS. Identifikovány byly molekuly  $C_{60}$ ,  $C_{60}O$ ,  $C_{60}CH_4$ ,  $C_{70}$ ,  $C_{70}O$ ,  $C_{76}$ ,  $C_{78}$ ,  $C_{80}$ ,  $C_{84}$ ,  $C_{86}$ ,  $C_{88}$ ,  $C_{90}$ ,  $C_{92}$ ,  $C_{94}$ ,  $C_{96}$ ,  $C_{98}$ ,  $C_{100}$ ,  $C_{102}$ , a  $C_{108}$ .

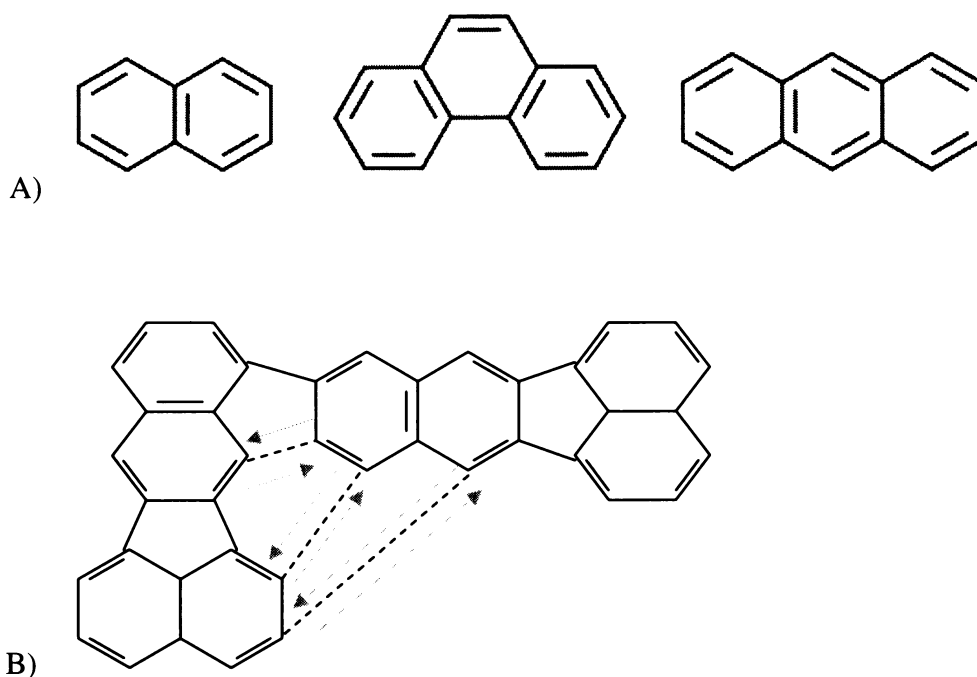
Hebgen a kol. (2002) studovali konkrétní podmínky vzniku fullerenu v plamenech, kdy vliv na vznik fullerenu mají podmínky, jako jsou poměr paliva/kyslíku nebo tlak ve spalovací komoře. Největší koncentrace byla naměřena při tlaku 5,3 KPa poblíž místa největší teploty plamene. Byla pozorována dvě maxima koncentrace vzniku fullerenu ve vztahu k vzdálenosti od hořáku, jak je vidět na Obr. 6. Četnost vzniku fullerenu je tedy evidentně vázána na poměrně specifické podmínky spalování.



Obr. 6. Vztah mezi koncentrací fullerenů a vzdáleností od hořáku (podél osy plamene) při spalování směsi benzen/kyslík/argon. Upraveno podle Hebgen a kol. (2002).

Názory na mechanismus vzniku se u jednotlivých autorů liší. Předpokládá se, že jako prekurzory fullerenů fungují polycyklické aromatické uhlovodíky (PAU), vznikající při spalování, a také že fullereny mohou vznikat i v právě vzniklých sazích. Pope a kol. (1993) vysvětluje vznik fullerenů jako adici acetylenu na molekulu PAU, probíhající eliminací atomu vodíku a následnou cyklizaci, dále jako koagulaci aromatických molekul PAU a změnu vnitřního uspořádání molekul. Baum a kol. (1992) popisuje vznik fullerenů v plynné fázi, kdy se dvě molekuly PAU eliminací vodíku spojí a zároveň se změní vnitřní uspořádání molekul za vzniku pětičlenných kruhů, charakteristických pro fullereny. Dále předpokládají možný vznik fullerenů v čerstvě z kondenzovaných sazích.

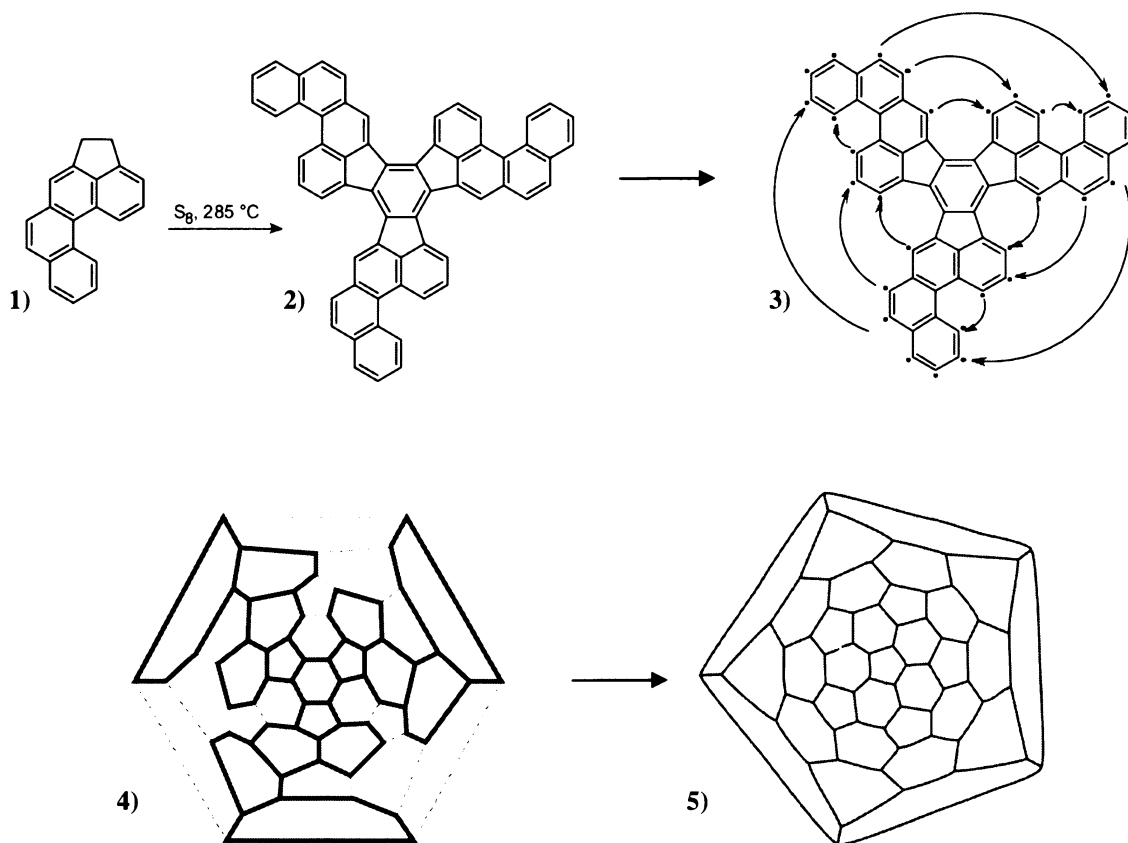
Při spalování uhlíkatých fází, především při spalování nedokonalém, vznikají polycyklické aromatické uhlovodíky PAU. Na Obr. 7. jsou PAU, které mohou vznikat při spalování a mohou tak fungovat jako možné prekurzory fullerenů. Fullereny vznikají při spalování naftalenu, butadienu, toluenu halogenovaných uhlovodíků, největší množství však produkuje spalování benzenu (Hebgen a kol., 2002). Pro vnik molekul fullerenů je podstatné, aby kromě běžných PAU obsahujících šestičlenné kruhy vnikaly i molekuly obsahující kruhy pětičlenné, způsobující zakřivení struktury fullerenů. Těmi mohou být například dicyklopenta[*cd,fg*]pyren nebo benzo[*ghi*]fluoranten (Pope a kol. 1993).



Obr. 7. A: PAU jako možné prekurzory fullerenů. Zleva naftalen, antracen a fenantren.

B: Schéma možného vzniku části struktury fullerenu z naftalenu dehydrogenací a postupným natáčením jednotlivých členů. (Podle Pope a Howard, 1996).

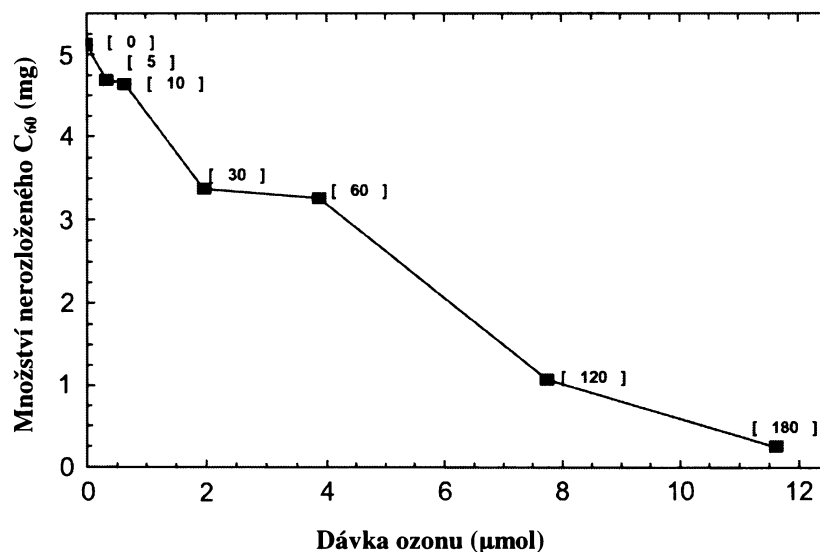
Poněkud jiný způsob vzniku fullerenů než při výše zmiňovaném hoření biomasy se předpokládá například v šungitu, bitumenech a v hornině formace Onaping ve struktuře Sudbury. Heymann a kol (2003) předpokládá, že jako zdroj uhlíku posloužila organická hmota z odumřelých řas, ze kterých v průběhu přeměny organického materiálu vznikly polycyklické aromatické uhlovodíky, včetně vyšších PAU jako jsou například  $C_{60}H_n$  a  $C_{70}H_m$ . Jejich dehydrogenací a současně probíhající cyklizací mohly vznikat molekuly fullerenů (Heymann a kol. 2003). Proces vzniku fullerenů je vázán na zvýšené teploty při kontaktní metamorfóze při výstupu horkého magmatu. Ni-katalyzovanou pyrolýzou naftalenu dosáhli Conley a Lagowsky (2002) při teplotě  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  vzniku fullerenů. Detekce byla provedena hmotnostní spektrometrií toluenového extraktu. Mechanismus opět souvisí s dehydrogenací molekul PAU a spojováním jednotlivých naftalenových jednotek. Podle Sarobe a kol. (1999) je možnost vzniku fullerenů radikálová reakce, kdy v tavenině 4,5-dihydrobenz-(1)-acefenantrylenu ( $C_{20}H_{14}$ ) a  $S_8$  může mimo jiné vznikat molekula  $C_{40}H_{20}S$  a především  $C_{60}H_{30}$ , ze které již cyklodehydrogenací může vzniknout molekula fullerenu, jak je naznačeno na Obr. 8.



Obr. 8. Vznik fullerenu radikálovou reakcí iniciovanou sírou. 1)  $C_{20}H_{14}$  2)  $C_{60}H_{30}$  3, 4) proces cyklodehydrogenace – formování struktury fullerenu 5) Schlegelův diagram  $C_{60}$ . Upraveno podle Sarobe a kol. (1999), Frank a kol. (2008) a Pope a kol. (1993).

## 2.4. Stabilita fullerenu

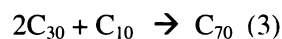
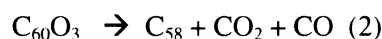
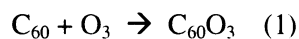
I přes vysokou symetrii, která umožňuje rovnoměrné rozložení elektronového obalu a v některých případech snižuje reaktivitu, jsou fullereny poměrně náchylné vůči vlivům okolního prostředí. Degradaci fullerenu lze pozorovat při jejich oxidaci na vzduchu. Oxidací vznikají sloučeniny  $C_{60}O_n$ , kdy  $n = 1, 2, \dots, 6$  (Chibante a Heymann, 1993). Oxidační produkty  $C_{60}$  jsou daleko více náchylné k dekompozici než samotná molekula  $C_{60}$ . Molekuly mohou být před oxidací uchráněny například uchováním v mořských sedimentech při dosažení rovnováhy  $O_2$  a  $CO_2$ , nebo například přítomností dostatečného množství  $Fe^{2+}$ , jež může  $O_2$  či  $O_3$  zredukovat za vzniku oxidů železa (Heymann a kol., 1996). Chibante a Heymann (1993) zjistili až o pět řádů rychlejší dekompozici molekul fullerenu působením ozonu než  $O_2$ . Na Obr. 9. je vidět závislost množství  $C_{60}$  v roztoku toluenu na množství ozonu v systému. Ozonizace probíhala probubláváním roztoku ozonem při  $25,5\text{ }^\circ\text{C}$ . Počáteční množství  $C_{60}$  bylo  $5,1\text{ mg}$  a přísun  $O_3$   $66\text{ nmol}\cdot\text{s}^{-1}$ . K pozorovatelným změnám došlo již při dodání  $0,5\text{ }\mu\text{mol}$   $O_3$ . Naopak při probublávání diatomárním kyslíkem nebyl pozorován rozklad ani po 17 hodinách při celkové dávce  $0,1\text{ mol}$   $O_2$ . Při oxidaci molekul  $C_{60}$  dochází ke změně barev roztoku z typicky tmavě fialové po světle žlutou.

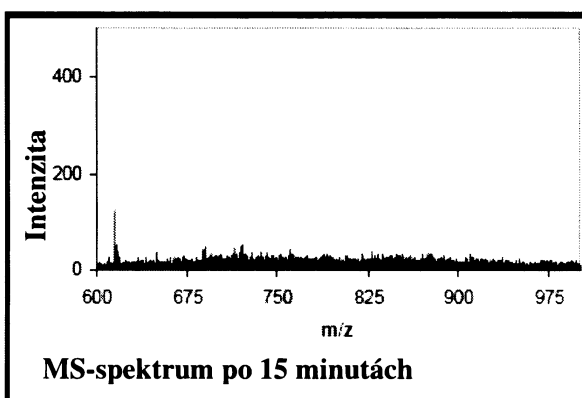
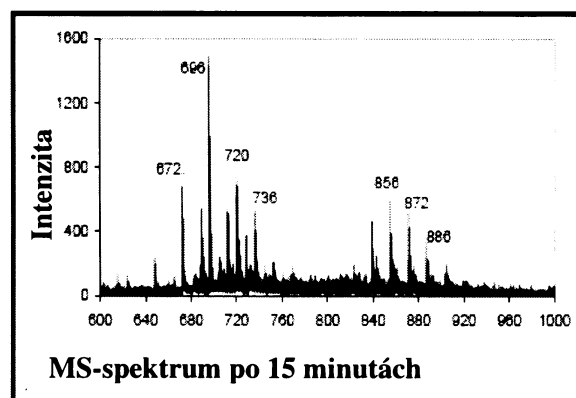
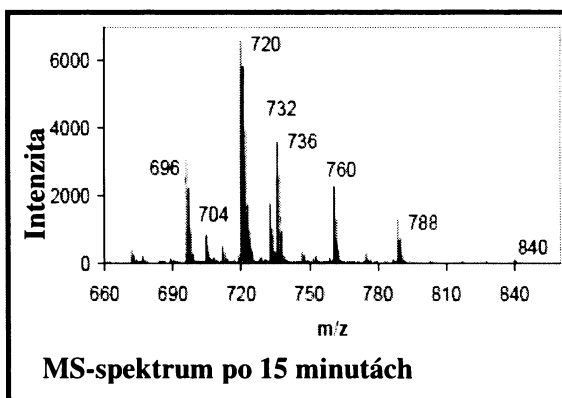
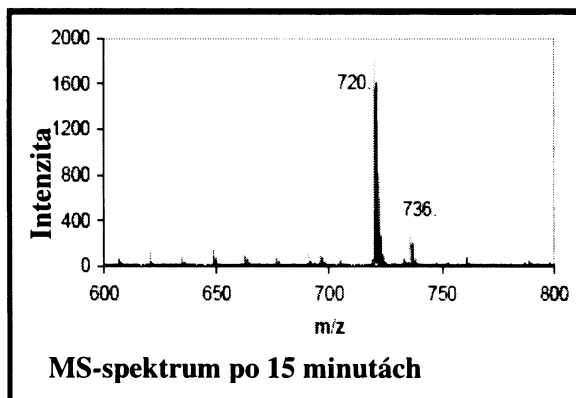


Obr. 9. Průběh ozonizace roztoku C<sub>60</sub> v toluenu. (Převzato Chibante a Heymann, 1993).

Chibante a Heymann dále vystavili krystalický C<sub>60</sub> ozonu za pokojové teploty. Rychlost, s jakou docházelo k úbytku, byla zdatně nižší. Po 10 minutách byl úbytek 0 %, po 24 hodinách několik málo procent, po 7 dnech již 80 %. V produktech však nebyly nalezeny žádné oxidy, což si autoři vysvětlují jejich rychlou oxidací na sloučeniny nerozpustné v toluenu, které již mezi produkty nalezeny byly.

Manning a kol. (2006) zkoumal možnost případné polymerace při ozonizaci toluenového roztoku C<sub>60</sub>. Analytickou metodou byla LD-TOF-MS. Výsledky ozonizace po 15, 75, 600 a 1000 sekundách jsou na Obr. 10. a Tab 2. Na spektrech je vidět vznik různých forem čistého uhlíku i oxidů, například C<sub>60</sub>O, C<sub>58</sub>O, C<sub>56</sub> apod. Po 1000 sekundách ozonizace již ve spektru měřitelné píky větších molekul nejsou, uhlík je pravděpodobně ve formě CO či CO<sub>2</sub> a menších organických molekul. Ozon ve struktuře fullerenů atakuje dvojné vazby za vzniku kyslíkatých funkčních skupin. Zajímavá je skutečnost, že se podařilo identifikovat molekuly o více atomech uhlíku než je C<sub>60</sub>. Vznik formy C<sub>58</sub> autoři vysvětlují reakcemi 1. a 2., mechanismus vzniku C<sub>70</sub> reakcí 3. Molekula C<sub>30</sub> může být produkt ozonizace C<sub>60</sub>. Přítomnost molekuly C<sub>8-11</sub> byla potvrzena hmotnostní spektrometrií.





| Čas ozonizace (s) | m/z | Předpokládaná molekula         |
|-------------------|-----|--------------------------------|
| 15                | 720 | C <sub>60</sub>                |
|                   | 736 | C <sub>60</sub> O              |
| 75                | 672 | C <sub>56</sub>                |
|                   | 696 | C <sub>58</sub>                |
|                   | 705 | C <sub>59</sub>                |
|                   | 712 | C <sub>58</sub> O              |
|                   | 720 | C <sub>60</sub>                |
|                   | 732 | C <sub>61</sub>                |
|                   | 736 | C <sub>60</sub> O              |
|                   | 760 | C <sub>62</sub> O              |
|                   | 788 | C <sub>63</sub> O <sub>2</sub> |
|                   | 840 | C <sub>70</sub>                |
| 600               | 648 | C <sub>54</sub>                |
|                   | 672 | C <sub>56</sub>                |
|                   | 688 | C <sub>56</sub> O              |
|                   | 696 | C <sub>58</sub>                |
|                   | 712 | C <sub>58</sub> O              |
|                   | 720 | C <sub>60</sub>                |
|                   | 728 | C <sub>58</sub> O <sub>2</sub> |
|                   | 736 | C <sub>60</sub> O              |
|                   | 840 | C <sub>70</sub>                |
|                   | 856 | C <sub>70</sub> O              |
| 1000              | 872 | C <sub>70</sub> O <sub>2</sub> |
|                   | 888 | C <sub>70</sub> O <sub>3</sub> |
| 1000              | -   | -                              |

Obr. 10. Hmotnostní spektra po ozonizaci toluenového extraktu C<sub>60</sub> po 15, 75, 600 a 1000 sekundách.

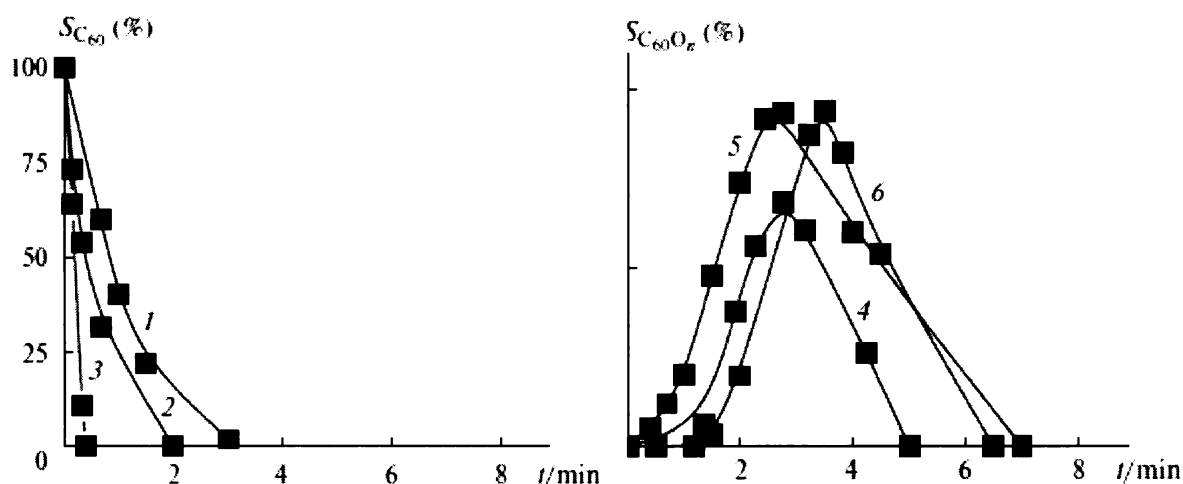
Tab. 2. Zjištěné píky a předpokládané molekuly obsahující atomy C a O.

(Upraveno podle Manning a kol. 2006)



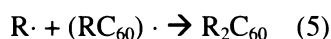
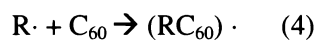
Podle práce Scanlon a kol. (1994) je směs fullerenu více náchylná k oxidaci než čistý  $C_{60}$  či  $C_{70}$ . Například směs 90 %  $C_{60}$  a 10 %  $C_{70}$  byla na kontaktu se vzduchem o teplotě 300 °C ponechána po dobu 24 hodin. Vzniklý produkt obsahoval 95 % původní váhy a poměr C/O 2,3. Při použití 99,5 %  $C_{60}$  byl úbytek menší než 1 % a produkt neobsahoval žádný detekovatelný kyslík. Úbytek váhy je způsobován vznikem oxidů CO a  $CO_2$ . Nárůst obsahu kyslíku je podle píků IR-spektroskopie pravděpodobně zapříčiněn tvorbou skupin C=O a  $C_{sp^2}$ -O.

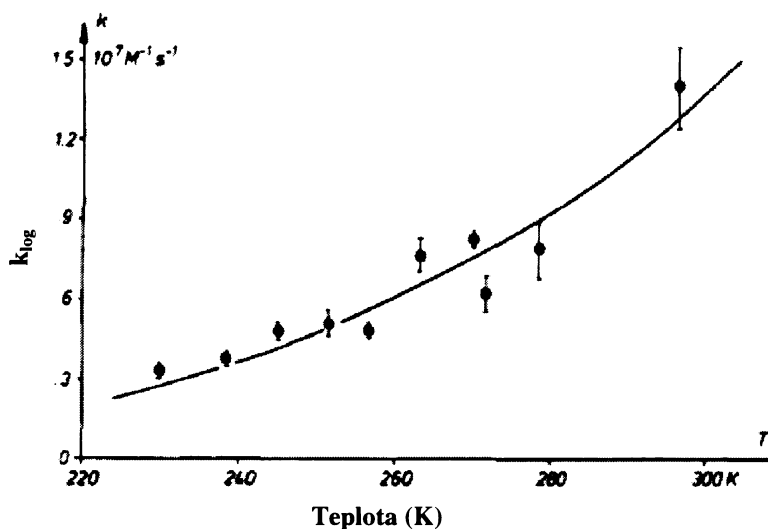
Bulgakov a kol. (2004) pozoroval průběh ozonolýzy  $C_{60}$  rozpuštěného v  $CCl_4$ , toluenu a hexanu. Roztok o koncentraci  $1,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  byl při teplotě 300 °C probubláván směsí  $O_3$  a vzduchu ( $0,7 \text{ mmol } O_3 \cdot h^{-1}$ ) nebo směsí  $O_3$  a  $O_2$  ( $1,4 \text{ mmol} \cdot h^{-1}$ ). Analýza byla provedena HPLC, UV a IR spektroskopii. Během prvních 1-3 minut vzrostla nejprve koncentrace oxidů  $C_{60}O_n$  ( $n = 1-6$ ), po pěti minutách však jejich koncentrace klesla na nulu.  $C_{60}$  v roztoku je přeměněn na tyto oxidy a zároveň je z roztoku vysrážen (průběh na Obr. 11.). Oxidace  $C_{60}$  je dokončena v pevné fázi, kdy vniká oxid  $C_{60}O_{16}$ . Ozon napadá dvojnou vazbu mezi uhlíky za vzniku dvou C=O skupin, čímž dojde k otevření šestičtého kruhu. To má za následek vznik polyketonů a esterů jako stabilních produktů ozonolýzy roztoku  $C_{60}$ .



Obr. 11. Koncentrace  $C_{60}$  v roztoku v závislosti na čase 1)  $C_{60}$  v toluenu, 2)  $C_{60}$  v  $CCl_4$ , 3)  $C_{60}$  v hexanu. Koncentrace oxidů v roztoku  $C_{60}$  v toluenu 4)  $C_{60}O$ , 5)  $C_{60}O_2$ , 6)  $C_{60}O_3$ . Převzato z Bulgakov a kol. (2004).

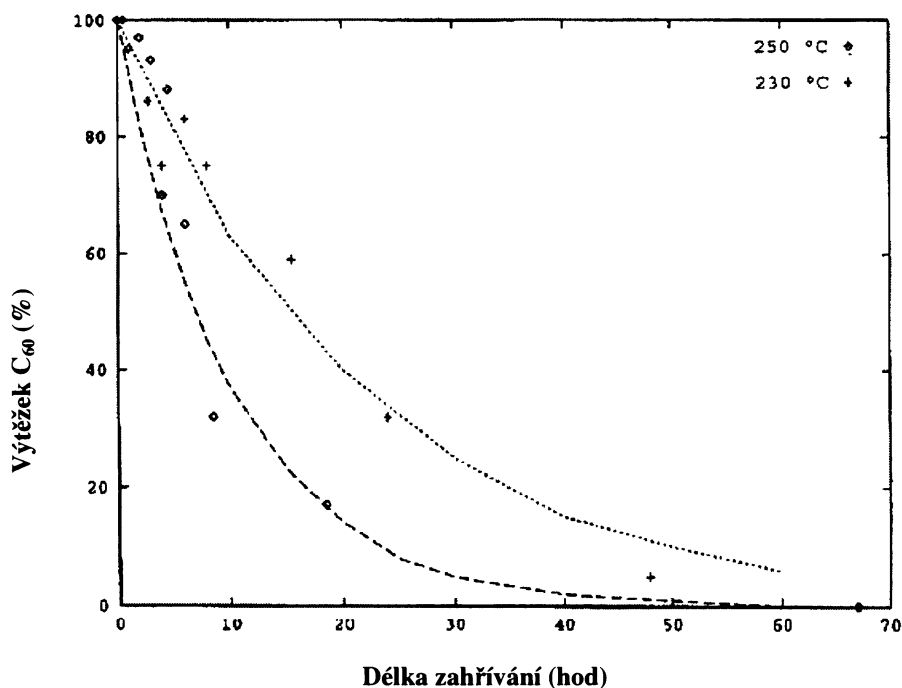
Fullereny velmi snadno reagují s radikály. Jako příklad je možné použít práci Walbina a Fischer (1993). Nukleofil poskytne fullerenu elektron, čímž dojde k adici. Oproti běžnějším alkenům ( $\leq 0,5 \text{ eV}$ ) mají fullereny větší elektronovou afinitu (2,65 eV) Na Obr. 12. je graf závislosti logaritmu rychlostní konstanty  $k$  adice  $C_6H_5CH_2\cdot$  na teplotě. Dimitrijevič a kol. (1993) zkoumali radikálové reakce fullerenu  $C_{60}$  a jejich rychlostní konstanty. Autoři pozorovali nárůst rychlostní konstanty spolu s koncentrací  $C_{60}$ , což vysvětluje možnou převahou reakce 4 nad reakcí 5, kdy volný radikál atakuje molekulu  $C_{60}$  raději, než by tvořil dimer  $R_2C_{60}$ .





Obr. 12. Závislost  $k_{\log}$  adice  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$  na teplotě. (Převzato z Walbiner a Fisher, 1993).

Vliv teploty na stabilitu fullerenů popisuje Chibante a kol. (1993). Při experimentu, kdy byl vzduch v okolí  $\text{C}_{60}$  zahříván na teploty 150-250 °C po dobu 1-743 hodin, se výtěžnost téměř exponenciálně snižovala. Na Obr. 13. je vidět úbytek  $\text{C}_{60}$  v závislosti na čase zahřívání a na teplotě. Ve směsi  $\text{C}_{60}$  a  $\text{C}_{70}$  je opět dekompozice molekul rychlejší, než je tomu u čistého  $\text{C}_{60}$ .



Obr. 13. Závislost výtěžku (v % původní hmotnosti)  $\text{C}_{60}$  na délce zahřívání (převzato z Chibante a kol., 1993).

Na degradaci fullerenu má vliv i záření. Fotodisociace molekuly  $C_{60}$  byla poprvé popsána v práci Taylor a kol. (1991). Práce pojednává o dekompozici  $C_{60}$  v hexanu při ozařování UV-lampou po dobu 10-16 hodin, kdy byl pozorován jednak rozpad 9 % fullerenu a zároveň vznik žlutohnědé sraženiny. Předpokládali, že jako finální produkt fotooxidace mohou vznikat aldehydy a ketony. Arbogast a Foote (1991) pozorovali při ozařování  $C_{70}$  na denním světle po 9 dnech vytvoření HPLC píku patřícího produktu rozkladu fullerenu. Bylo již provedeno mnoho experimentů s ozařováním fullerenu za předpokladu vzniku kyslíkatých sloučenin, například epoxidů. Chibante a Heymann (1993) popisují změny v  $C_{60}$ ,  $C_{70}$ ,  $C_{60}O$  a  $C_{60}O_2$  v toluenu způsobené UV-254 nm zářením. Jako analytická metoda byla použita HPLC.  $C_{60}$  a  $C_{70}$  byly transformovány na oxidy  $C_{60}O$  a  $C_{70}O$ , píky vyšších oxidů zaznamenány nebyly. Při ozařování  $C_{60}O$  byla rychlost dekompozice stanovena dvakrát vyšší než v případě molekuly samotného fullerenu, u oxidu  $C_{60}O_2$  čtyřicet až padesátkrát vyšší. V žádných produktech rozpadu oxidů nebyly identifikovány píky  $C_{60}$  ani  $C_{60}O$ . Autoři také popisují vznik oxidů  $C_{60}O_n$  ( $n > 1$ ) při ozařování za podmínky, že je přítomno dostatečné množství molekul  $O_3$ . Dekompozice směsi fullerenu při ozařování je opět rychlejší, než je tomu u čistého fullerenu (Chibante a Heymann, 1993).

## 2.5. Rozpustnost fullerenu

Fullereny jsou dobře rozpustné v nepolárních organických rozpouštědlech a velice málo rozpustné v polárních, jak je vidět v Tab. 3. V této práci byl jako rozpouštědlo používán toluen, cyklohexan a n-heptan. Nejlepší rozpustnost mají fullereny v méně dostupných rozpouštědlech, jako jsou různé substituované naftaleny, nejčastěji je však jednoznačně používán toluen, popřípadě o dost méně sirouhlík či cyklohexan. Tato práce má za úkol popsat vhodnost použití různých rozpouštědel jako alternativu k toluenu a to především vzhledem k stabilitě molekuly fullerenu v roztoku.

| Rozpouštědla               | Rozpustnost (mg.ml <sup>-1</sup> ) |
|----------------------------|------------------------------------|
| pentan                     | 0,005                              |
| hexan                      | 0,042                              |
| cyklohexan                 | 0,036                              |
| heptan                     | 0,049                              |
| trichlorethylen            | 1,400                              |
| 1,1,2,2,-tetrachlorethylen | 5,300                              |
| benzen                     | 1,570                              |
| toluen                     | 2,475                              |
| xylen                      | 5,200                              |
| 1-methylnaftalen           | 33,000                             |
| 1-chlornaftalen            | 51,000                             |
| sirouhlík                  | 6,530                              |
| ethanol                    | 0,001                              |
| voda                       | 0,04 (ng.l <sup>-1</sup> )         |

Tab. 3. Rozpustnosti  $C_{60}$  v organických rozpouštědlech a vodě. Hodnoty převzaty z Dresselhaus a kol. (1996); Ruoff a kol. (1993), Sivaraman a kol. (1994); Heymann a kol. (1996).

## 2.6. Extrakční metody fullerenů

Jak již bylo uvedeno, fullereny jsou rozpustné v nepolárních organických rozpouštědlech, kterých se tedy využívá k extrakci fullerenů z pevné fáze. Výsledek extrakce závisí na několika skutečnostech. První z nich je rozpustnost daného fullerenu v jednotlivých organických rozpouštědlech. Při rozpustnosti  $2,475 \text{ mg.ml}^{-1}$  je toluen používán nejčastěji. Vhodnost některých jiných rozpouštědel je omezena jejich cenou nebo například příliš vysokou teplotou tání či varu. Takováto metoda se nazývá rozpouštěcí, druhou možností je metoda sublimační.

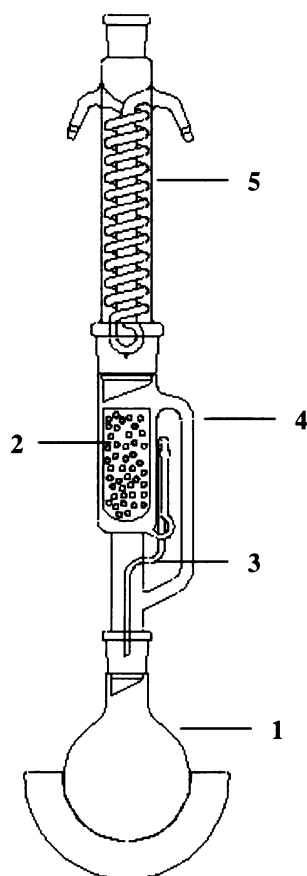
Metod pro extrakci fullerenů z matrice je používáno více. Problém nastává ve chvíli, kdy jsou extrahovány fullereny z reálného geologického vzorku, ve kterém jsou zastoupeny pouze ve velmi malých koncentracích v řádech ppm či ppb oproti například laboratorně běžně používaným fullerenovým sazím, kde je koncentrace řádově o  $10^4$  až  $10^7$  větší. Této problematice se věnuje práce Jehličky a kol. (2005). Autoři porovnávali nejběžnější metody extrakce – Soxletovu extrakci, ultrazvukovou extrakci, podkritickou extrakci a extrakci mícháním za pokojové teploty. K různým přírodním matricím bylo přidáváno různé množství syntetického  $C_{60}$ , vzorek byl následně homogenizován a extrahován. Analytickou metodou byla zvolena HPLC. Ukázalo se, že vliv koncentrace fullerenů v matrici a použitá extrakční metoda jsou určující pro výtěžnost extrakce, a tedy identifikaci fullerenů. Pokud byla iniciální koncentrace fullerenů nižší než 1 ppm, bylo dosahováno výtěžku pouze v jednotkách procent. U původních koncentrací přesahujících 1 ppm byl výtěžek mnohem vyšší a to v závislosti na použité metodě a matrici. Uhlíkaté materiály jsou schopny na svůj povrch sorbovat molekuly fullerenů, což potvrzuje i použití křemene jako referenčního materiálu, kdy nedostatek sorpčních míst pravděpodobně způsobil nejvyšší výtěžek oproti uhlí a ostatním uhlíkatým materiálům. Menší výtěžnost u nižších koncentrací může být tedy vysvětlena tím, že v daném systému je pouze omezený počet sorpčních míst, popřípadě reaktivních chemických látek. Je zřejmé, že nízké či negativní nálezy fullerenů u některých autorů v přírodních vzorcích mohou být zapříčiněny právě těmito jevy. To spolu se stabilitou molekul fullerenů v jednotlivých rozpouštědlech může vést k velkému zkeslení výsledků v celém „fullerenovém” výzkumu.

Jednou z používaných metod extrakce fullerenů je ultrazvuková extrakce. Při této metodě je používán zvuk o frekvenci vyšší než 20000 Hz, který v kapalině způsobuje jev zvaný kavitace. Principem je vznik mikrobublin v kapalině jako důsledku lokálního snížení tlaku. Nejprve může být bublina vyplněna vakuem, difundují do ní však plyny z okolní kapaliny. V určité fázi dojde ke kolapsu bubliny, k implozi, čímž dojde ke vzniku mikroskopického proudu. Tento proud má vliv na okolní pevné částice či povrchy, může způsobit jejich destrukci a tím ovlivnit i samotnou extrakci. Další jev uplatňující se při kavitaci je prudké zvýšení a následné snížení teploty během vzniku a kolapsu mikrobublin. Při extrakci může být zdroj ultrazvukového vlnění ponořen do roztoku, nebo připevněn ke stěně nádoby obsahující roztok se vzorkem. Vlnění je vytvářeno piezoelektrickým materiálem, reagujícím na vysokofrekvenční střídavý proud roztahováním a smršťováním.

Zajímavého výsledku dosáhl Frank (2005), kdy výtěžek z grafitu a křemene při extrakci mícháním za pokojové teploty byl vyšší než v případě běžněji používaných metod. Tento výsledek může napovídat něco o destrukci fullerenů vyšší teplotou či vznikem reaktivních látek z rozpouštědla při zvýšené teplotě.

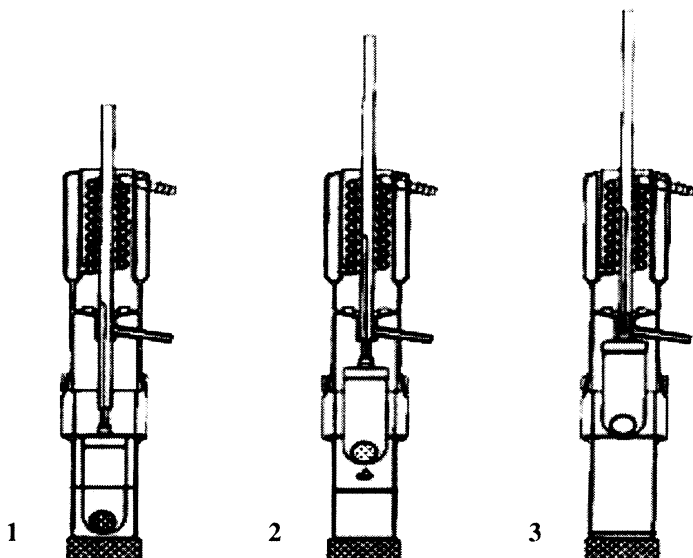
Další extrakční metodou je Soxhletova extrakce vynalezena za účelem extrakce tuků z pevných materiálů. Princip metody je vidět na Obr. 14. Ve spodní části je zahříváno rozpouštědlo. Páry rozpouštědla stoupají do chladiče, kde se ochlazují a kondenzují do střední části obsahující patronu s pevným vzorkem. Patrona se vzorkem se začne plnit a dochází k extrakci. Jak se hladina ve střední části postupně zvedá, dochází v určitém okamžiku k naplnění postranní přepadové trubice a rozpouštědlo s vyextrahovaným materiálem odtéká zpět do baňky. Tím jak se tento proces neustále

opakuje, dochází k zakoncentrování roztoku v baňce. Po stanovené době se proces přeruší a může se odpařit rozpouštědlo v baňce a tím vzorek zakoncentrovat.



Obr. 14. Princip Soxletu. 1 – baňka s rozpouštědlem, 2 – patrona se vzorkem, 3 – přepadová trubice, 4 – postranní trubice pro vzestup par, 5 – chladič.

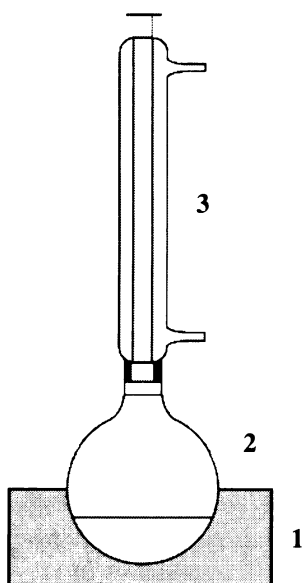
Určitého zlepšení a zrychlení Soxletovy extrakce dosahuje systém Soxtec, viz Obr. 15. Jde o metodu, při níž se kádinka se vzorkem umístí přímo do rozpouštědla, které je přivedeno k varu a páry stoupají do chladiče. V chladiči páry zkondenzují a stékají do nádoby se vzorkem. Tuto fázi extrakce je možné přirovnat k louhování pytlíku čaje v horké vodě. Poté se kádinka vytáhne nad hladinu vroucího rozpouštědla a vzorek se nechá dále promývat kondenzujícím a stékajícím rozpouštědlem. Na konci procesu se pozastaví přístup kondenzovaného rozpouštědla do kádinky a dojde k zakoncentrování extraktu.



Obr. 15. Princip metody Soxtec. 1 – extrakce, 2 – promývání, 3 – zakoncentrování.

Při zrychlené extrakci rozpouštědly probíhá vlastní extrakce při zvýšené teplotě a tlaku. Při vyšších teplotách roste rozpustnost látek v rozpouštědlech, tudíž je spotřeba činidla menší a celý proces poměrně rychlý (do určitého momentu daného nejvyšší rozpustností fullerenu při teplotách okolo 280K). Další možnou, přesto nepříliš používanou metodou extrakce fullerenu je mikrovlnná extrakce.

Jak již bylo řečeno, v současné době neexistují žádné práce zabývající se systematicky stabilitou fullerenu při velmi nízkých koncentracích běžných v přírodních materiálech, tedy v řádech ppb až ppm. Pro simulaci podmínek, které na fullereny při extrakci horkými rozpouštědly působí, byla v této práci použita běžná aparatura se zpětným chlazením (reflux) – Obr. 16. Topné hnízdo ohřívá baňku s rozpouštědlem s přidávkem fullerenu a popřípadě jiných látek, rozpouštědlo je přivedeno do varu a ve zpětném chladiči chlazeném vodou kondenzuje a stéká zpět do varné baňky.

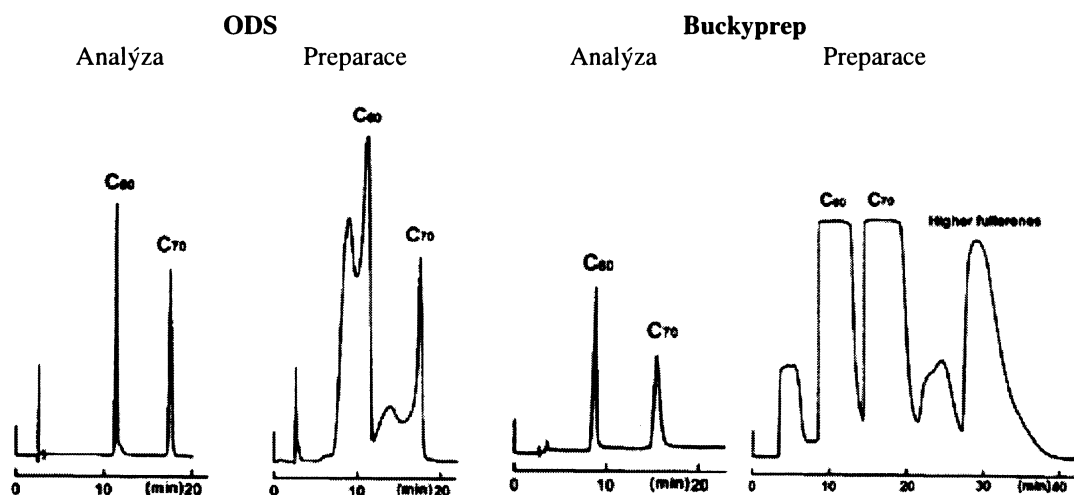


Obr. 16. Reflux. 1 – topné hnízdo, 2 – varná baňka s rozpouštědlem, 3 – chladič.

## 2.7. Analytické metody pro detekci molekul fullerenu

Detekci fullerenu je možno provádět na vzorku v pevném stavu, nebo v kapalném stavu po extrakci z pevného materiálu, kdy následuje detekce fullerenu v roztoku nejčastěji vysokoúčinnou kapalinovou chromatografií (HPLC) či hmotnostní spektrometrií s laserovou desorcí (LD-MS) nebo ionizací nárazem elektronů (EI-MS). Nevýhoda laserové desorpce je riziko druhotného vzniku fullerenu vlivem samotného laseru, u HPLC naopak překrytí píků fullerenu látkami s podobným retenčním časem (Frank a kol., publ. v přípravě). V takovém případě je vhodné odebrat z eluentu frakci okolo retenčního času fullerenu a analyzovat pomocí MS. Jako ideální zapojení se jeví kombinace HPLC-MS.

Při analýzách použitých v této práci byla užívána HPLC kolona COSMOSIL Buckyprep se stacionární fází - 3-(1-pyrenyl)propyl silikagel, určená přímo pro dělení fullerenu. Porovnání analytické i preparační schopnosti kolony Buckyprep oproti klasické koloně ODS (octadecilsilica) je na Obr. 17.

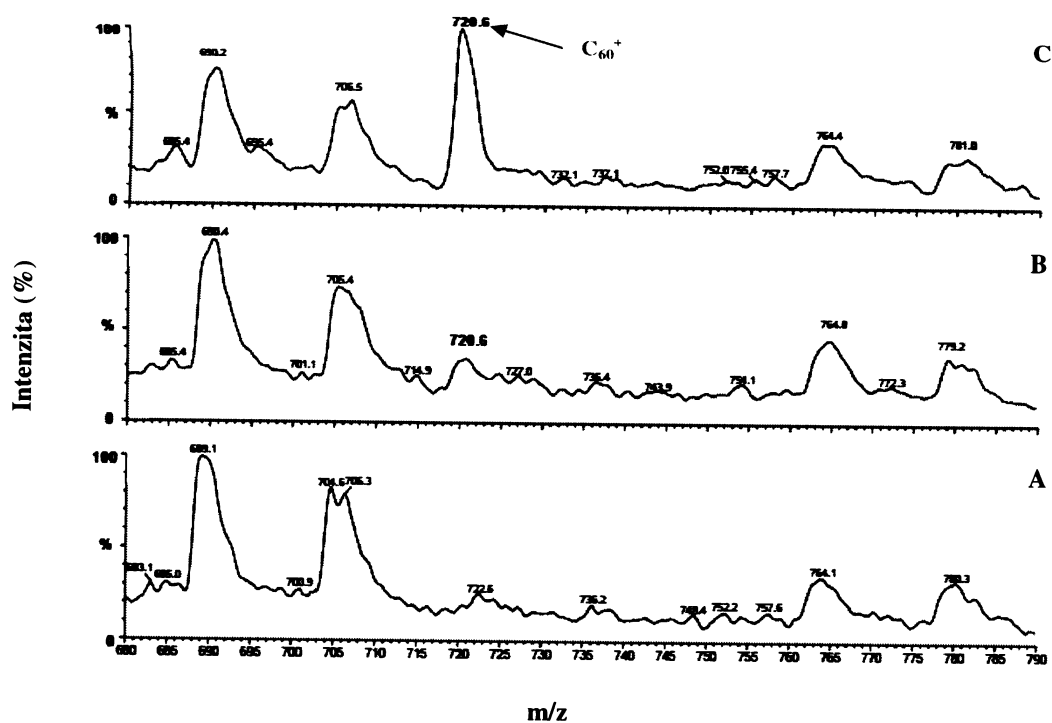


Obr. 17. Porovnání kolony ODS a kolony Buckyprep. Podmínky: 1 ml.min<sup>-1</sup>, detekce UV 285 nm, 2,5 mg fullerenu / ml toluenu (<http://www.echemshop.com/pages.php?pageid=16>).

Kolona ODS je běžně používaná, cenově dobře dostupná. Při použití kolony ODS je vhodné používat směs silných a slabých rozpouštědel, jako příklad může sloužit směs toluenu a acetonitrilu 55:45 použitá v případě Obr. 17., nebo směs toluenu a metanolu 40:60 použitá v práci Heymann a kol. (1995). U kolony Buckyprep je možné použít různé mobilní fáze, nejčastěji však toluen. Jako další mobilní fáze slouží například chlorbenzen pro urychlení separace, 1,2,3-trichlorbenzen v případě detekce vyšších fullerenu nebo n-hexan pro zvýšení rozlišení (tedy i prodloužení separace). Detekce u metody HPLC probíhá v oblasti UV-VIS části spektra, konkrétně 330 nm u námi používaného přístroje. HPLC je nejběžněji používanou metodou, pro identifikaci byla použita na například v pracích Heymanna (1994, 1996, 1998) a mnoha dalších, viz. Tab. 1.

Hmotnostní spektrometrie může být využita při velmi malých koncentracích fullerenu v roztoku díky samotnému principu MS, tedy detekce jednotlivých iontů. Lze použít více variací MS jako je EI-MS (Daly a kol., 1993; Jehlička a kol., 2003), či LD-MS (Di Brozolo a kol., 1994). Ionty jsou identifikovány na základě poměru hmotnosti ku náboji iontů, C<sub>60</sub><sup>+</sup> například odpovídá píku 720.

Analýzu v pevném stavu lze provést několika způsoby. Stejně jako u extraktů lze použít metodu LD-MS opět s rizikem druhotného vzniku fullerenu, dále transmisní elektronovou mikroskopií s vysokým rozlišením (HRTEM), nukleární magnetickou rezonancí (NMR), Ramanovu spektroskopii nebo Rentgenovu difrakci. Porovnáním metod HRTEM, LD-TOF-MS a Ramanovy spektroskopie se zabývá práce Frank a kol. (2004). Autoři metody testovali na přírodních materiálech s přidavkem  $C_{60}$  konkrétně pevný bitumen šungit, dále grafit z lokality Český Krumlov, černé uhlí z Kladna a jako referenční materiál byl použit křemen. Koncentrace fullerenu v homogenizovaném materiálu byla 1 – 900 ppm. V případě HRTEM nedosáhl detekční limitu 100 ppm, je však možné pomocí této metody získat informace o uspořádání fullerenu v geologickém materiálu. Při detekci Ramanovou spektroskopii využívající laser je potřeba vyladit jeho energii tak, aby nedocházelo vlivem zvyšování teploty k destrukci fullerenu, čímž se mez detekce opět dostává maximálně k 100 ppm. O jeden až dva řády je citlivější metoda LD-TOF-MS. Pro uhlí byl zjištěn detekční limit 10 ppm, pro šungit a grafit 1 ppm. Jak je vidět, některé metody jsou pro identifikaci nevhodné vzhledem k tomu, že nebyla nikde na světě zjištěna koncentrace v přírodním vzorku přesahující 10 ppm. Spektra získaná pomocí LD-TOF-MS jako nevhodnější metody pro analýzu vzorku v pevném stavu jsou na Obr. 18.



Obr. 18. Spektra LD-TOF-MS A) čistého šungitu, B) šungit s 1 ppm  $C_{60}$ , C) šungit s 10 ppm  $C_{60}$  (převzato z Frank a kol., 2004).



### 3. METODIKA

#### 3.1. Použité chemikálie

Při experimentech byla použita tato organická rozpouštědla: toluen čistoty HPLC (CHROMAPUR G. CHROMSERVIS s.r.o., čistota 99,9 %, voda max 200 ppm), toluen čistoty HPLC (LiChrosolv® Merck KgaA, čistota 99,9 %, voda max 500 ppm) a toluen SUPELCO (Sigma-Aldrich, čistota 99,9 %, voda max 300 ppm), benzen (Benzen p.a./G.R., LACH-NER, s.r.o. Neratovice, čistota 99,8 %, obsah celk. síry max 3 ppm, obsah thiofenu max 2 ppm), cyklohexan čistoty HPLC (LiChrosolv® Merck KgaA, čistota 99,9 %, voda max 100 ppm), heptan čistoty HPLC (CHROMASOLV®, čistota 99 %, volné kyseliny max 10 ppm, voda max 100 ppm).

Dále byly použity chemikálie ze skupiny naftalenů: naftalen (G.R. CHEMAPOL, čistota 99 %), 1-Me naftalen (Sigma-Aldrich, čistota 95 %), 2-Me naftalen (Merck KgaA, čistota 95 %).

Byl použit fulleren C<sub>60</sub> (C<sub>60</sub> standard SES Research, čistota 99,5 %) a C<sub>60</sub> (C<sub>60</sub> standard Hoechst Gold Grade, čistota 99,4 %) a dále fulleren C<sub>70</sub> (C<sub>70</sub> standard Gold Grande, čistota 97 %).

Pro zjištění případné kontaminace byl použit amoniak, kyseliny dusičná a chlorovodíková, kyselina octová, komerční detergent a mycí prášek. Jako inhibitor radikálových reakcí byl použit chlorid měďnatý, siřičitan sodný a hydrochinon. Jako inertní plyn byl použit Argon (čistota 99,999 %, kyslík max 2 ml/m<sup>3</sup>, dusík max 5 ml/m<sup>3</sup>, voda max 3 ml/m<sup>3</sup>, C<sub>n</sub>H<sub>m</sub> max 0,2 ml/m<sup>3</sup>).

#### 3.2. Použité přístroje, chemické nádoby a pomůcky

HPLC byla použita v následující konfiguraci: semi-preparativní kolona COSMOSIL Buckyprep 10 x 250 mm, ochranná kolona Biospher Phenyl, pumpa DeltaChrom™ SDS 030, 45 W, hlava 10 ml (0,01-9,99 ml.min<sup>-1</sup>), tlak 0-6000 psi (420 atm), přesnost 0,2 % (materiál : rubín, safír, nerezová ocel typ 316 a fluoakarbonový polymer), detektor Wellchrom LAMP K-2701 KNAUER. Jako mobilní fáze byl použit toluen, stacionární fáze 3-(1-pyrenyl)propyl group, velikost částic 5 μm, průměrná velikost pórů 120 Å, specifický povrch 300 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. Veškeré vzorky, u nichž se používalo jiné rozpouštědlo, byly před měřením na HPLC převedeny do toluenu. Detektor byl nastaven na analýzu při 330 nm. Tok mobilní fáze 3 ml.min<sup>-1</sup> (<http://www.echemshop.com>). Měřeno na Fyzikálním ústavu AV ČR.

Hmotnostní spektrometrie: MS MALDI (Matrix-assisted laser desorption/ionization), Reflex IV, Bruker Daltonics DE, ionizace/desorpce - dusíkový UV laser (337 nm), urychlovací napětí 20 kV, průletový analyzátor s reflektorem, matrice nasycený roztok TCNQ (tetracyanoquinodimethane) v toluenu, vzorek také v toluenu, mícháno 1:1. Měřeno na Ústavu organické chemie a biochemie AV ČR.

Nukleomagnetická resonance NMR: <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>15</sup>N a <sup>31</sup>P NMR spektrometr Varian, 300 MHz pro měření v roztoku. Byla měřena spektra <sup>1</sup>H (protonová) a spektra <sup>13</sup>C v rozpouštědle CdCl<sub>2</sub>.

Při experimentech bylo využíváno laboratorní chemické nádoby určené pouze pro práci s fullereny.

Jako pomůcky pro laboratorní práci byly použity: laboratorní váhy (Mettler AE 163), rotační vakuová odparka (Büchi Rotavapor R-200 + Büchi Heating Bath B – 490), varná hnízda (LTHS 100, Brněnská drůtářka v.d.), ultrazvuková lázeň (TESLA UG 160/320 TA, 160 W, 450 V, 19,9 kHz).

### 3.3. Použité analytické výpočty

Experimenty byly prováděny až na výjimky vždy ve třech simultánních provedeních. Hodnoty byly odečítány z plochy sledovaného píku ( $\text{mAU}\cdot\text{min}^{-1}$ ). Měření na HPLC se provádělo u každého vzorku jednou, u nepředpokládaných či překvapivých hodnot dvakrát. Nejprve byl proveden případný aritmetický průměr těchto dvou hodnot, následoval aritmetický průměr hodnot tří (při vyloučení výsledků i dvou) souběžných vzorků. Aritmetický průměr byl použit s ohledem na reprezentativnost výsledků, i když bývá v klasické analytické chemii častěji užíván pro  $x \leq 7$  ( $x$  = počet souběžných měření) medián. Aritmetický průměr je hojně používán v literatuře věnující se výzkumu fullerenu (např. Heymann a kol., 2005). V druhé části experimentů je hlavní výstup z jednotlivých sérií experimentů prezentován jako vývoj koncentrace sledované látky ve vztahu ke změně parametru (koncentrace přidávané látky). Na podezřelé hodnoty byl aplikován Q-test (Dean a Dixon) a nevyhovující byly vyloučeny.

### 3.4 Obecné metodické postupy

Experimenty jsou označeny římskými číslicemi postupně, vždy jako trojice simultánních pokusů (ty jsou označeny arabskými číslicemi 1, 2, 3), písmeno A označuje použití fullerenu  $\text{C}_{60}$ , písmeno B pak označuje experimenty s  $\text{C}_{70}$ . Pro jednotlivé experimenty byly (kromě pokusu I A 1-3) sestaveny 3 aparatury typu reflux sestávající z topného hnízda (LTHS 100, Drutěva), varné baňky s kulatým dnem se zábrusem (100 ml) a zpětného chladiče (délky 40 cm) uzavřeného na horním konci. Baňky byly na spoji s chladičem utěsněny páskou. Chladiče byly napojeny na standardní rozvod SUV v sérii. Pokud není řečeno jinak, bylo používáno nádobí určené pouze pro výzkum fullerenu, koncentrace roztoku standardně  $10 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ . Doba varu byla u pokusů I A až XI A vždy 8 hodin, od pokusu XII A pouze 6 hodin. Roztoky byly v případě potřeby převedeny vzorku do jiného rozpouštědla odpařovány na rotační vakuové odparce. V případě nemožnosti okamžité analýzy byly vzorky uchovávány v chladu za nepřístupu světla. Standard  $\text{C}_{60}$  byl uchováván za nepřístupu světla při pokojové teplotě.

### 3.5 Metodika jednotlivých experimentů

První část experimentů spočívala ve výzkumu vhodného rozpouštědla pro extrakci fullerenů. Jedná se o experimenty s označením I A až XI A. Experimenty jsou řazeny chronologicky.

Roztok standardu  $C_{60}$  o koncentraci  $10 \text{ mg.ml}^{-1}$ , popřípadě  $20 \text{ mg.ml}^{-1}$  byl obvykle připravován před každým experimentem či jednotlivou sérií pokusů v objemu 200 ml, z něhož bylo 3 x 50 ml (případně 3 x 25 ml) použito pro vaření při zpětném chlazení, 1 x 50 ml byl použit jako kontrolní roztok. Čistý  $C_{60}$  byl vážen na keramické lžičce, popřípadě na hliníkové fólii. Všechny vzorky byly měřeny HPLC s toluenem jako mobilní fází, proto bylo po varu jiných rozpouštědel než toluen odpařeno celé množství rozpouštědla a doplněno na 50 ml toluenu. V případě nedostatečného rozpuštění pouhým mícháním byla pro zrychlení rozpouštění použita ultrazvuková lázen na 5-15 minut. Odpaření rozpouštědel bylo provedeno na odparce.

V dalším přehledu jednotlivých experimentů je pro prvotní orientaci v míře oxidace uváděna barva roztoku, popřípadě její změna. Kvantitativní hodnocení bude v samostatné kapitole s výsledky.

Chronologický přehled všech experimentů je uveden v následujících tabulkách.

#### 3.5.1. Výzkum stability $C_{60}$ v organických rozpouštědlech

U pokusu I A 1-3 byla po převedení vařeného vzorku patrná nečistota polárního charakteru, pravděpodobně voda. Proto byla aparatura před pokusem II A 1-3 vymyta toluenem (LiChrosolv® Merck). Barva roztoku se během varu změnila z světle růžové (typické pro roztok fullerenů) na světle žlutou, znamenající oxidaci  $C_{60}$ . Při pokusu III A 1-3 byl použit toluen jiné šarže od stejného dodavatele. Roztok vzorku III A 1 po 15 minutách zežloutl, vzorek III A 2 byl po 1 hodině a 45 minutách růžový a po 8 hodinách žlutý, vzorek III A 3 po 1 hodině a 45 minutách nažloutlý a po 8 hodinách žlutý. Z důvodu zežloutnutí roztoku byla aparatura vyvařována 3,5 hodiny toluenem. Pro pokus IV A 1-3 byl použit fulleren od jiného výrobce (Hoechst). Konkrétní pozorované změny barev jsou v Tab. 4.

Tab. 4. Změna barvy roztoků pokusu IV A 1-3 v průběhu času.

| ČAS   | ZMĚNA BARVY    |                |            |
|-------|----------------|----------------|------------|
|       | Baňka č. 1     | Baňka č. 2     | Baňka č. 3 |
| 8:30  | růžová         | růžová         | růžová     |
| 8:45  | růžová         | růžová         | růžová     |
| 9:00  | růžová         | růžová         | růžová     |
| 9:15  | růžová         | růžová         | růžová     |
| 9:30  | růžová         | růžová         | růžová     |
| 9:45  | růžová         | růžová         | růžová     |
| 10:00 | růžová         | růžová         | růžová     |
| 10:30 | nažloutlá      | nažloutlá      | žlutá      |
| 11:00 | žlutá + růžová | žlutá + růžová | žlutá      |
| 12:00 | žlutá          | žlutá          | žlutá      |
| 13:00 | žlutá          | žlutá          | žlutá      |

U experimentu V A 1-3 byl použit jiný toluen značky Supelco. Opět změna barvy viz. Tab. 5.:

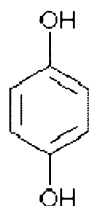
Tab. 5. Změna barvy roztoku C<sub>60</sub> v toluenu SUPELCO.

| ČAS  | ZMĚNA BARVY |            |            |
|------|-------------|------------|------------|
|      | Baňka č. 1  | Baňka č. 2 | Baňka č. 3 |
| 7:30 | růžová      | růžová     | růžová     |
| 8:00 | žlutá       | růžová     | růžová     |
| 9:00 | žlutá       | žlutá      | žlutá      |

Pro vyloučení kontaminace chemikáliemi běžně přítomnými v laboratoři (například při čištění laboratorního nádobí) byl připraven experiment (není číslován) s přísádky různých látek do roztoku standardu C<sub>60</sub>. Použit byl amoniak, HNO<sub>3</sub>, HCl, kyselina octová, komerční detergent a mycí prášek. Barva roztoku zůstala ve všech případech růžová, proto tento experiment nebyl dále kvantifikován.

Další experiment VI A 1-3 spočíval v použití n-heptanu (Chromatosolv) namísto toluenu. Změna barvy pozorována nebyla. U VII A 1-3 byl použit cyklohexan, pro pravděpodobné nedokonalé rozpuštění standardu pokus s cyklohexanem opakován VIII A 1-3. Změny barvy roztoků opět pozorovány nebyly. Další kontrolní experiment (nečíslovaný) spočíval ve varu toluenu pod Ar po 5 až 7 hodin. Vzorky IX A 1-3 byly nejprve před, posléze i při varu v toluenu probublávány argonem. U experimentu X A 1-3 byla vařena vyšší koncentrace C<sub>60</sub> (0,1 %) v toluenu za přístupu vzduchu. Byla pozorována změna barvy vařených vzorků na granátovou. Další výzkum oxidace fullerenu při varu v toluenu XI A 1-3 spočíval v přidání některých inhibitorů radikálových reakcí. Použity byly chlorid

měďný, siřičitan sodný a hydrochinon (Obr. 19.). Růžová barva roztoku zůstala po varu pouze u roztoku s přidavkem hydrochinonu.



Obr. 19. Hydrochinon.

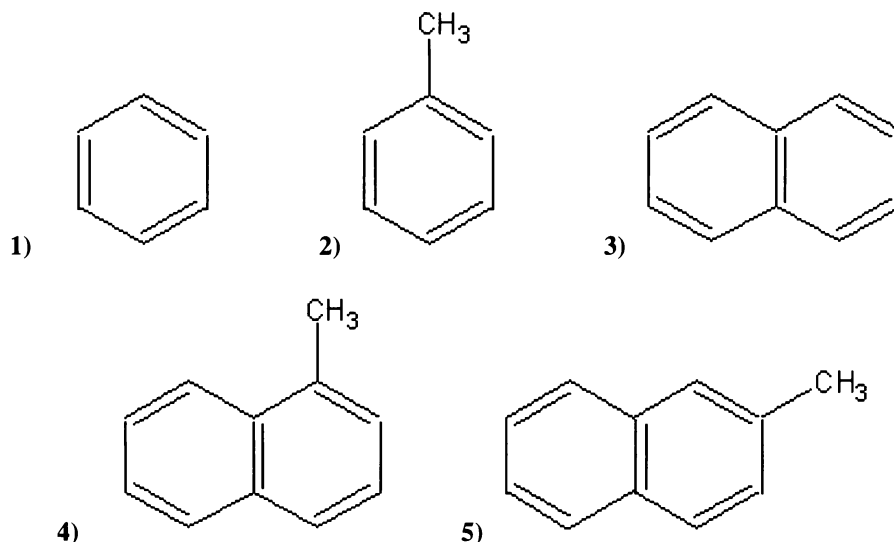
Tab. 6. Přehled experimentů provedených za účelem výzkumu stability  $C_{60}$  v organických rozpouštědlech.

| Označení experimentu | koncentrace $C_{60}$ ( $\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ ) | výrobce $C_{60}$ | rozpouštědlo                      | var (h) |
|----------------------|---|------------------|-----------------------------------|---------|
| I A 1-3              | 10  | SES              | toluen Merck                      | 8       |
| II A 1-3             | 10  | SES              | toluen Merck                      | 8       |
| III A 1-3            | 10  | SES              | toluen Merck - jiná šarže         | 8       |
| IV A 1-3             | 10  | Hoechst          | toluen Merck                      | 8       |
| V A 1-3              | 10  | Hoechst          | toluen Supelco                    | 8       |
| VI A 1-3             | 10  | SES              | n-heptan                          | 8       |
| VII A 1-3            | 10  | SES              | cyklohexan                        | 8       |
| VIII A 1-3           | 10  | SES              | cyklohexan                        | 8       |
| IX A 1-3             | 10  | SES              | toluen / Ar                       | 8       |
| X A 1-3              | 1000  | SES              | toluen Merck                      | 8       |
| XI A 1               | 1000  | SES              | toluen + $\text{CuCl}_2$          | 8       |
| XI A 2               | 1000  | SES              | toluen + $\text{Na}_2\text{SO}_3$ | 8       |
| XI A 3               | 1000  | SES              | toluen + hydrochinon              | 8       |

### 3.5.2. Výzkum stability $C_{60}$ a $C_{70}$ v roztocích obsahujících aromatické látky

Druhá část experimentů byla zaměřena na výzkum chování, popřípadě stability fullerenu za přítomnosti jednoduchých aromatických molekul z důvodu ověření teorie vzniku a zachování fullerenu v kapalně fázi při vzniku některých hornin s obsahem organického materiálu. Po předchozích

zkušenostech, diskutovaných v následujících kapitolách, byl jako rozpouštědlo vybrán cyklohexan. Po každém varu byly vzorky odpařeny do sucha a převedeny do toluenu pro měření na HPLC využívajícího toluenu jako mobilní fáze. Experiment byl koncipován tak, že se k 10 mg.ml<sup>-1</sup> roztoku fullerenu C<sub>60</sub> či C<sub>70</sub> přidávaly konkrétní koncentrace těchto aromatických sloučenin (Obr.20.).



Obr. 20. Molekula 1) benzenu, 2) toluenu, 3) naftalenu, 4) 1-metylnaftalenu a 5) 2-metylnaftalenu.

Z několika předchozích experimentů, které z důvodu poruchy a ztráty dat nejsou v této práci zahrnuty, bylo rozhodnuto o zkrácení doby varu na z 8 na 6 hodin. Zkrácením doby varu nebyly pozorovány žádné podstatné změny v jakémkoli ohledu.

Od pokusu XIV A 1-3 byla použita nová předkolumna s následkem posunutí píku C<sub>60</sub> z 12 na přibližně 13 minut. Při odpaření cyklohexanu zůstává na dně oranžovožlutá tekutina v případě 1-Me naftalenu a sraženina stejné barvy v případě ostatních naftalenů. Po převedení do toluenu opět barva růžová. Pokus XXI sloužil jako příprava na měření na NMR (identifikace produktů oxidace fullerenu). V experimentu XXI A 2 byl probubláván Ar a během varu nasazen na chladič balonek s Ar. Od experimentů XXV A 1-3 se po odpaření cyklohexanu toluen doplňoval do 50 ml z důvodu již podstatného objemu naftalenů, především kapalného 1-Me naftalenu. Experiment XXVI A 1-3 testuje vhodnost přidavku hydrochinonu do cyklohexanu a toluenu. U experimentů XXVII A až XXXVIII A byly oproti všem předchozím experimentům již uvažené vzorky převáděny do jiné baňky několikanásobným vyplachováním varné baňky toluenem a následným doplněním do 50 ml v odměrné baňce. Z důvodu zpřesnění výsledků u jednotlivých experimentů s aromatickými látkami (naftaleny mají po odpaření určitý objem, nedolévalo se 50 ml toluenu ale toluen do 50 ml) byly zopakovány některé dřívější pokusy, koncentrace 0,1M, 0,28M a 0,5M naftalenu, 0,28M a 0,5M 1- a 2-metylnaftalenů. Přehled jednotlivých experimentů obsahuje Tab. 7. Pro srovnání byly provedeny experimenty B, z časových důvodů však nebyly provedeny pokusy s koncentrací benzenu a toluenu 1M.

Tab. 7. Přehled experimentů provedených za účelem výzkumu stability C<sub>60</sub> a C<sub>70</sub> v roztoku obsahujícím aromatické sloučeniny. Koncentrace C<sub>60</sub> (SES) a C<sub>70</sub> (GoldGrande) byla ve všech případech 10 µg.ml<sup>-1</sup>, jako rozpouštědlo byl použit cyklohexan. Trvání experimentu 6 hodin. Pozn. \* 2-Me označuje 2-metylnaftalen, 1-Me označuje 1-metylnaftalen.

| Označení experimentu            | přídavek*   | koncentrace |
|---------------------------------|-------------|-------------|
| XII A 1-3                       | žádný       | -           |
| XIII A 1-3                      | naftalen    | 0,1         |
| XIV A 1-3                       | 2-Me        | 0,1         |
| XV A 1-3                        | 1-Me        | 0,1         |
| XVI A 1-3                       | 2-Me        | 0,5         |
| XVII A 1                        | naftalen    | 0,5         |
| XVII A 2                        | naftalen    | 0,5         |
| XVIII A 1-3                     | 1-Me        | 0,28        |
| XIX A 1                         | toluen      | 0,1         |
| XIX A 2                         | toluen      | 0,28        |
| XIX A 3                         | toluen      | 0,5         |
| XX A 1                          | naftalen    | 0,28        |
| XX A 2                          | 1-Me        | 0,5         |
| XX A 3                          | 2-Me        | 0,28        |
| XXI A 1<br>-bez C <sub>60</sub> | naftalen    | 0,5         |
| XXI A 2                         | naftalen    | 0,5         |
| XXII A 1                        | benzen      | 0,1         |
| XXII A 1                        | benzen      | 0,2         |
| XXII A 3                        | benzen      | 0,28        |
| XXIII A 1                       | 1-Me        | 0,1         |
| XXIII A 2                       | 1-Me        | 0,28        |
| XXIII A 3                       | 1-Me        | 0,5         |
| XXIV A 1                        | 1-Me        | 0,1         |
| XXIV A 2                        | 1-Me        | 0,28        |
| XXIV A 3                        | 1-Me        | 0,5         |
| XXV A 1                         | naftalen    | 1           |
| XXV A 2                         | 1-Me        | 1           |
| XXV A 3                         | 2-Me        | 1           |
| XXVI A 1                        | žádný       | -           |
| XXVI A 2                        | hydrochinon | 2 mg        |
| XXVI A 3<br>-jako rozp. toluen  | hydrochinon | 2 mg        |

|                      |          |      |
|----------------------|----------|------|
| <b>XXVII A 1</b>     | 1-Me     | 1    |
| <b>XXVII A 2</b>     | 2-Me     | 1    |
| <b>XXVII A 3</b>     | naftalen | 1    |
| <b>XXVIII A 1</b>    | 1-Me     | 1    |
| <b>XXVIII A 2</b>    | 2-Me     | 1    |
| <b>XXVIII A 3</b>    | naftalen | 1    |
| <b>XXIX A 1</b>      | 1-Me     | 1    |
| <b>XXIX A 2</b>      | 2-Me     | 1    |
| <b>XXIX A 3</b>      | naftalen | 1    |
| <b>XXX A 1-3</b>     | toluen   | 1    |
| <b>XXXI A 1-3</b>    | benzen   | 1    |
| <b>XXXII A 1-3</b>   | benzen   | 0,5  |
| <b>XXXIII A 1-3</b>  | naftalen | 0,5  |
| <b>XXXIV A 1-3</b>   | 1-Me     | 0,5  |
| <b>XXXV A 1-3</b>    | 2-Me     | 0,5  |
| <b>XXXVI A 1-3</b>   | 1-Me     | 0,28 |
| <b>XXXVII A 1-3</b>  | naftalen | 0,28 |
| <b>XXXVIII A 1-3</b> | naftalen | 0,1  |

| <b>Označení experimentu</b> | <b>přídavek*</b> | <b>koncentrace</b> |
|-----------------------------|------------------|--------------------|
| <b>I B 1-3</b>              | -                | -                  |
| <b>II B 1-3</b>             | -                | -                  |
| -použit toluen              |                  |                    |
| <b>III B 1-3</b>            | benzen           | 0,1 - 0,28 - 0,5   |
| <b>IV B 1-3</b>             | toluen           | 0,1 - 0,28 - 0,5   |
| <b>V B 1-3</b>              | naftalen         | 0,1 - 0,28 - 0,5   |
| <b>VI B 1-3</b>             | 1-Me naftalen    | 0,1 - 0,28 - 0,5   |
| <b>VII B 1-3</b>            | 2-Me naftalen    | 0,1 - 0,28 - 0,5   |
| <b>VIII B 1</b>             | naftalen         | 1                  |
| <b>VIII B 2</b>             | 1-Me naftalen    | 1                  |
| <b>VIII B 3</b>             | 2-Me naftalen    | 1                  |



## 4. VÝSLEDKY

### 4.1. Výzkum stability C<sub>60</sub> v čistých rozpouštědlech při varu

#### 4.1.1 Testování vlivu toluenu a použitého standardu C<sub>60</sub>

Pro extrakci fullerenu z přírodních vzorků je běžně používán toluen. Na počátku tohoto výzkumu bylo tedy testování stability fullerenu v tomto rozpouštědle. Po dobu 8 hodin byla vařen C<sub>60</sub> o koncentraci 10 mg.l<sup>-1</sup> pod zpětným chladičem a výsledek analyzován HPLC se semikvantitativní kolonou Buckyprep. Během varu byla pozorována změna barvy, jak bylo uvedeno v předchozí kapitole, odpovídající oxidaci fullerenu. První série experimentů byla koncipována tak, aby byl vyloučen vliv nečistot v aparatuře, vliv čistoty (popřípadě výrobce) toluenu a vliv použitého standardu C<sub>60</sub>. Jak lze vyčíst z Tab. 8., výtěžky C<sub>60</sub> dosahují hodnot mezi 0 – 15 % a to je vzhledem k nejpoužívanějšímu extrakčnímu činidlu velmi nízký výsledek. U vzorku I A byla nalezena kontaminace polárním rozpouštědlem, do výsledku proto tato hodnota nebyla započítávána.

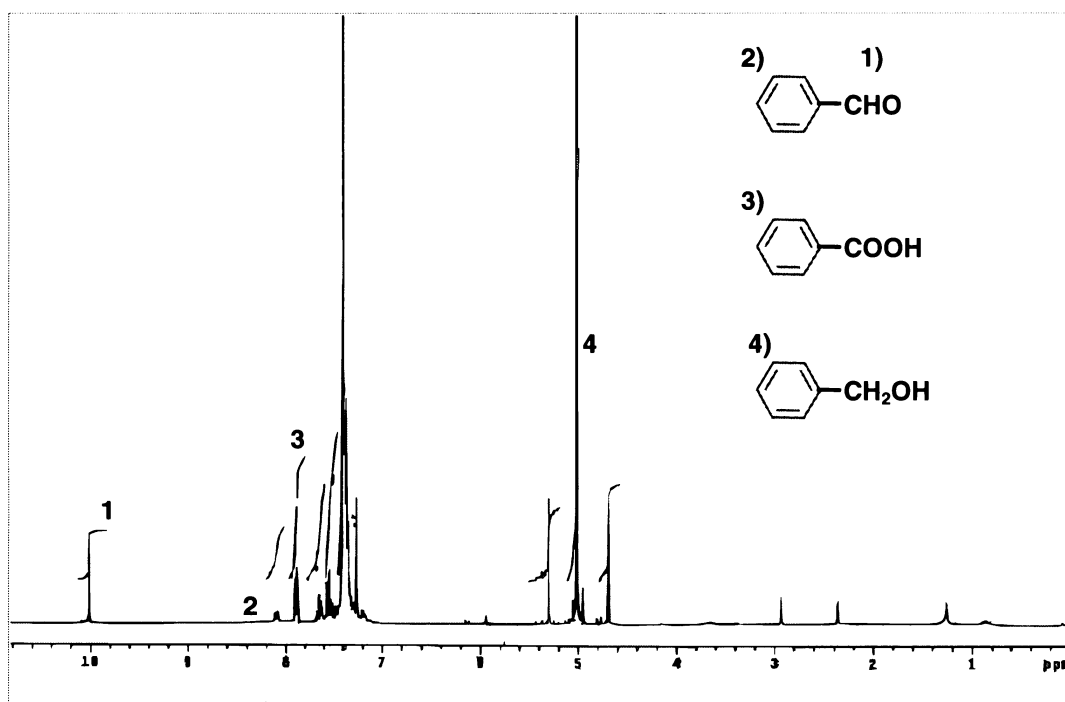
Tab. 8. Úbytky C<sub>60</sub> vzhledem ke standardu při použití různých druhů toluenu a standardu C<sub>60</sub>.

| Experiment | výrobce C <sub>60</sub> | rozpouštědlo                 | úbytek C <sub>60</sub> (%) |
|------------|-------------------------|------------------------------|----------------------------|
| II A 1-3   | SES                     | toluen Merck                 | 96,57                      |
| III A 1-3  | SES                     | toluen Merck - jiná<br>šarže | 89,65                      |
| IV A 1-3   | Hochst                  | toluen Merck                 | 85,09                      |
| V A 1-3    | Hochst                  | toluen Supelco               | 99,10                      |

Z výsledků je patrné, že oxidace fullerenu není způsobena použitím nevhodného rozpouštědla či standardu, tedy nějakého stopového množství nežádoucí látky (katalyzátoru rozkladných reakcí). Byl připraven další experiment mající za úkol zjistit, zda nemůže být destrukce fullerenu zapříčiněna například kontaminací laboratorního skla (ačkoli to vylučuje již dřívější vyvařování aparatury toluenem). K roztoku C<sub>60</sub> byly přidávány HNO<sub>3</sub>, HCl, kyselina octová, běžný detergent a mycí prášek. Nezměněná barva roztoků dokazuje nulový nebo minimální vliv na rozklad molekul fullerenu.

#### 4.1.2. Zamezení oxidace toluenu

Na chromatogramech z předchozích experimentů se objevily píky těžko rozeznatelné metodou HPLC. Analýzou těchto produktů pomocí metody NMR byla zjištěna přítomnost benzaldehydu, benzylalkoholu a kyseliny benzoové. Tyto produkty vznikají pravděpodobně oxidací toluenu a mohou způsobovat destrukci fullerenu radikálovou cestou. Na chromatogramech jsou pozorovatelné jako píky okolo retenčního času 5,7 min. Na obr. 21. je vidět NMR spektrum s identifikací oxidačních produktů toluenu. Pro potvrzení NMR výsledků byl připraven 0,1 % roztok benzylalkoholu, benzaldehydu a kyseliny benzoové v toluenu a měřen HPLC. V Tab. 9 je přehled píků z chromatogramů těchto experimentů.



Obr. 21. NMR spektrum frakce okolo retenčního času 5,7 min.

Tab. 9. Píky chromatogramů ze vzorků toluenu s přidavkem benzylalkoholu, benzaldehydu a kyseliny benzoové potvrzující přítomnost oxidačních produktů toluenu. Údaj v nanometrech označuje vlnovou délku fotometrické detekce.

| <b>Benzaldehyd</b> |                         |                 |
|--------------------|-------------------------|-----------------|
| <b>Pík</b>         | <b>Plocha (mAU.min)</b> | <b>% plochy</b> |
| 5,725              | 430,051                 | 100             |

**290 nm**  
roztok benzaldehydu 1mg/1ml toluenu

| <b>Pík</b> | <b>Plocha (mAU.min)</b> | <b>% plocha</b> |
|------------|-------------------------|-----------------|
| 5,726      | 22,241                  | 100             |

**330 nm**  
roztok benzaldehydu 1mg/1ml toluenu

| <b>Benzylalkohol</b> |                         |                 |
|----------------------|-------------------------|-----------------|
| <b>Pík</b>           | <b>Plocha (mAU.min)</b> | <b>% plocha</b> |
| 5,788                | 0,497                   | 86,545          |
| 4,704                | 0,044                   | 7,666           |
| 5,505                | 0,033                   | 5,789           |

**330 nm**  
roztok benzylalkoholu 1mg/1ml toluenu

| <b>Kys. Benzoová</b> |                         |                 |
|----------------------|-------------------------|-----------------|
| <b>Pík</b>           | <b>Plocha (mAU.min)</b> | <b>% plocha</b> |
| 4,72                 | 0,199                   | 10,924          |
| 5,02                 | 0,151                   | 8,274           |
| 5,303                | 0,053                   | 2,887           |
| 6,537                | 0,116                   | 6,348           |
| 9,239                | 0,987                   | 54,012          |
| 13,308               | 0,32                    | 17,554          |

**290 nm**  
roztok kys. benzoové 5mg/2ml toluenu

Následující tabulka (Tab. 10) ukazuje nárůst píku okolo 5,7 min. a jeho souvislost s rozkladem fullerenu. Nejedná se sice o přímou úměrnost, přesto je vidět, že větší koncentrace produktů oxidace toluenu způsobuje větší destrukci molekul C<sub>60</sub>.

Tab. 10. Plochy píků okolo retenčního času 5,7 min. odpovídající produktům oxidace toluenu.

| <b>Experiment</b>                    | <b>plocha píku 5,7</b> | <b>průměr</b> | <b>úbytek C<sub>60</sub> (%)</b> |
|--------------------------------------|------------------------|---------------|----------------------------------|
| Toluen nevařený                      | 0,16                   | <b>0,16</b>   | 0                                |
| Toluen vařený bez ochranné atmosféry | 5,35<br>13,33<br>11,90 | <b>10,19</b>  | 92,60                            |
| Toluen vařený pod balonkem s Ar      | 1,34<br>0,73<br>0,43   | <b>0,83</b>   | 85,11                            |
| Toluen vařený za probublávání Ar     | 0,26<br>0,13<br>0,19   | <b>0,19</b>   | 7,24                             |

Pro minimalizaci oxidace toluenu byly provedeny pokusy se změnou okolních podmínek za použití argonu jako ochranné atmosféry. Výsledky jsou v Tab. 11.

Tab. 11. Úbytky C<sub>60</sub> při experimentech, kdy byl použit Ar jako inertní atmosféra.

| <b>Podmínky experimentu</b>                           | <b>C<sub>60</sub></b> | <b>výrobce toluenu</b> | <b>úbytek C<sub>60</sub> (%)</b> |
|---|-----------------------|------------------------|----------------------------------|
| probubláno před experimentem, atmosféra Ar během varu | SES                   | Merck                  | 85,11                            |
| probublávání Ar během varu                            | SES                   | Merck                  | 7,24                             |

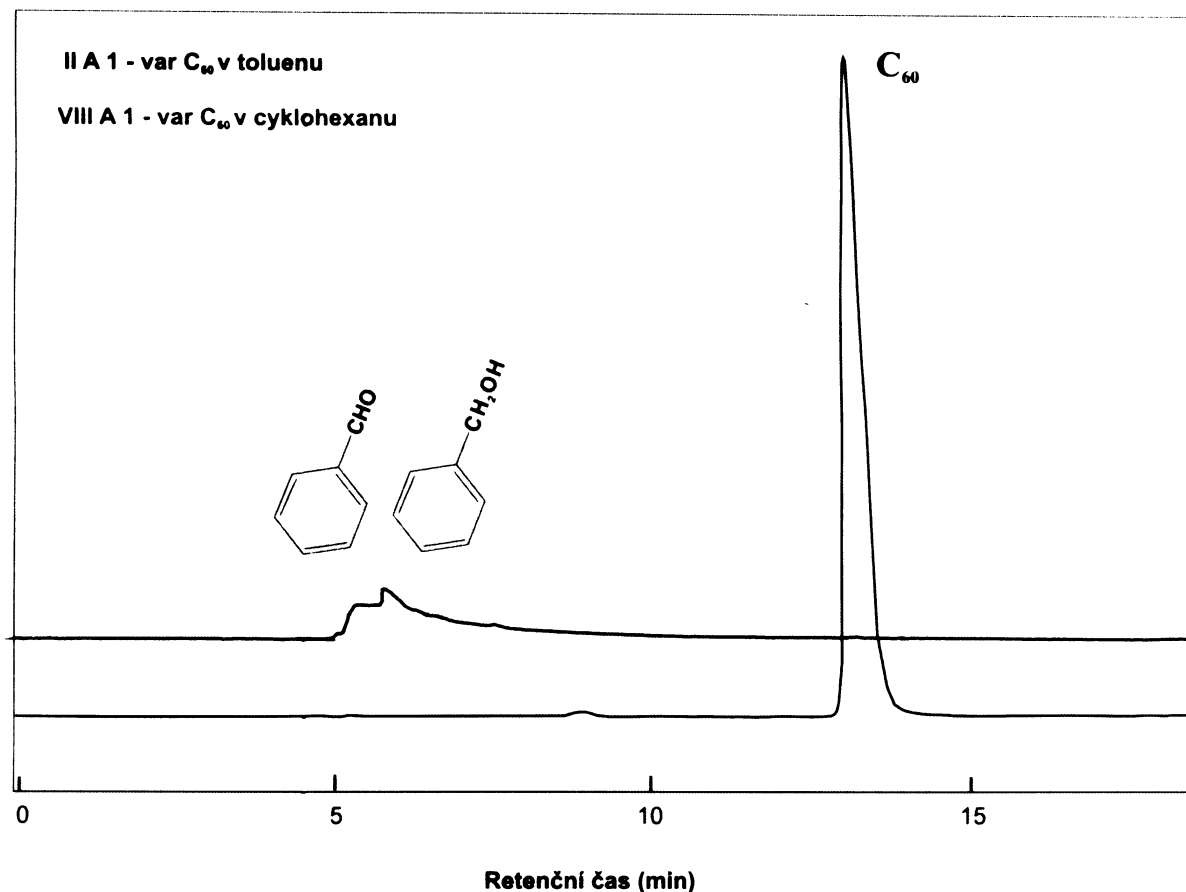
Je vidět, že určité řešení přináší probublávání roztoku toluenu s C<sub>60</sub> argonem během celého experimentu, provedení během extrakce například soxhletem by však bylo poměrně složité. K tomu se přidává ještě efekt, kdy se vařený roztok odpařuje, je proto potřeba nalézt jednodušší způsob, jak zabránit destrukci fullerenu.

Jako další možnost bylo vyzkoušeno použití inhibitorů radikálových reakcí. Z těchto tří látek (viz. Tab. 12.) se nejvíce osvědčil hydrochinon, který jako jediný zabránil destrukci fullerenu, je tu však možnost ovlivnění procesu extrakce, bylo by tedy nutné tento způsob v praxi otestovat. Sériové nasazení inhibitorů při extrakcích by pravděpodobně nebylo jednoduché. Výsledek s hydrochinonem potvrzuje pravděpodobnou radikálovou podstatu destrukce fullerenu.

Tab. 12. Úbytky C<sub>60</sub> při experimentech s inhibitory radikálových extrakcí.

| <b>Inhibitor</b>                | <b>úbytek C<sub>60</sub> (%)</b> |
|---------------------------------|----------------------------------|
| CuCl                            | 100,00                           |
| Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> | 62,90                            |
| hydrochinon                     | 0,00                             |

Vzhledem k těmto výsledkům byly jako další postup zvoleny experimenty s použitím alternativních rozpouštědel. Jako vhodné a dostupné byly vybrány cyklohexan a n-heptan a výsledky porovnány s toluenem. Na rozdíl od toluenu se fullereny v těchto rozpouštědlech téměř nerozkládají. Podle Tab. 13. je vidět, že rozpustnost C<sub>60</sub> je v těchto sloučeninách výrazně nižší než v toluenu, nicméně pro extrakci stopových množství fullerenu v přírodních materiálech by teoreticky měla být dostatečná. V tab. 13 jsou také uvedeny úbytky C<sub>60</sub> po 8 hodinách varu. Porovnání chromatogramů toluenu a cyklohexanu je na Obr. 22., kde je vidět vznik oxidačních produktů toluenu při jeho použití při varu.



Obr. 22. Porovnání chromatogramů vzorků C<sub>60</sub> vařených v toluenu (modře) a v cyklohexanu (červeně). Obrázek ukazuje přítomnost oxidačních produktů toluenu a naprostý úbytek molekul fullerenu v případě varu toluenu na vzduchu.

Tab. 13. Rozpustnost (podle Dresselhaus a kol., 1996; Ruoff a kol., 1993, Sivaraman a kol., 1994; Heymann a kol., 1996) a úbytky C<sub>60</sub> při experimentech s alternativními rozpouštědly.

| Rozpouštědlo | rozpustnost (mg.ml <sup>-1</sup> ) | úbytek C <sub>60</sub> (%) |
|--------------|------------------------------------|----------------------------|
| toluen       | 2,475                              | 96,3                       |
| cyklohexan   | 0,036                              | 0,24                       |
| heptan       | 0,049                              | 0,33                       |

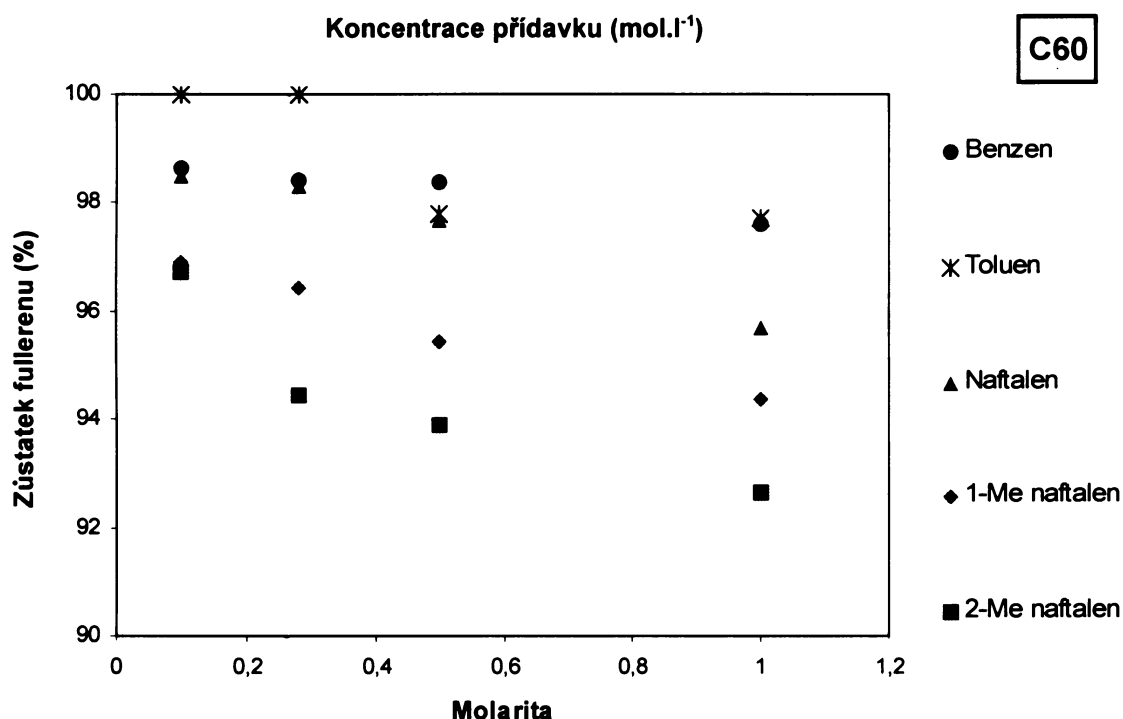
Dále je také velmi důležité porovnání rozkladu fullerenu v závislosti na jejich koncentraci v roztoku. Z toho důvodu byl připraven experiment, při kterém byla zvýšena koncentrace C<sub>60</sub> v roztoku toluenu na 1000 µg.ml<sup>-1</sup>. Výsledný úbytek nedosáhl ani 5 %. Jak se ukázalo, množství fullerenu podléhajících rozkladu je omezené. Relativně pak tedy dosáhneme řádově většího výtěžku, avšak vzhledem ke koncentracím v reálných geologických vzorcích je tento rozklad limitující. V tab. 14. je přehled úbytků všech důležitých experimentů a pro kvantifikaci a názornost je zde uvedena i ztráta fullerenu v jednotkách látkového množství. Při experimentu s koncentrací C<sub>60</sub> 1000 µg.ml<sup>-1</sup> byl i přes reaktivní výtěžek přesahující 93 % skutečný úbytek C<sub>60</sub> 4,4 µmol.

Tab. 14. Porovnání výsledků dosažených v první sérii experimentů.

| <b>Experiment</b>  | <b>koncentrace C<sub>60</sub> (μg.ml<sup>-1</sup>)</b> | <b>úbytek C<sub>60</sub> (%)</b> | <b>ztráta C<sub>60</sub> (μmol)</b> |
|--|--|----------------------------------|-------------------------------------|
| Toluen vařený na vzduchu (průměr z I A až IV A)          | 10   | <b>92,60</b>                     | <b>0,669</b>                        |
| Toluen probublávaný Ar před experimentem a vařený pod Ar | 10   | <b>85,11</b>                     | <b>0,591</b>                        |
| Toluen vařený za probublávání Ar                         | 10   | <b>7,24</b>                      | <b>0,050</b>                        |
| Toluen vařený s přídavkem hydrochinonu                   | 10   | <b>0,00</b>                      | <b>0,000</b>                        |
| Cyklohexan vařený na vzduchu                             | 10   | <b>0,24</b>                      | <b>0,003</b>                        |
| N-heptan vařený na vzduchu                               | 10   | <b>0,33</b>                      | <b>0,002</b>                        |
| Var v toluenu při 0,1 % C <sub>60</sub>                  | 1000   | <b>6,30</b>                      | <b>4,391</b>                        |

## 4.2. Výzkum stability C<sub>60</sub> vůči jednoduchým aromatickým uhlovodíkům

Výzkum stability vůči aromatickým uhlovodíkům je důležitý pro pochopení a správnou interpretaci vzniku fullerenu v některých horninách a jejich uchování po dlouhou geologickou dobu. Následující experimenty měly za úkol modelovat některé z jevů, které by mohly nastat při vzniku bitumenních hornin, jako jsou šungity z Karelíe, nebo pevné bitumeny z lokality Mítov v České republice. V případě vzniku v kapalně fázi by byly fullereny vystaveny vlivu naftalenů, které jsou podstatnou složkou ropy (spolu s alkany, cykloalkany a vyššími asfalteny tvoří v ropě většinu hmoty). Kromě působení naftalenů při samotném vzniku horniny je možný i jejich vliv během geologického vývoje. Dále, což je velmi podstatné, tyto a jim podobné látky jsou přítomné při extrakci možných fullerenu z horniny. V extraktu při zvýšené teplotě pak mohou působit rozkladné reakce. Pro experimenty byly vybrány benzen, toluen, naftalen a 1- a 2-metylnaftalen. Po zkušenostech z předchozích experimentů byl jako rozpouštědlo zvolen cyklohexan a doba varu určena na 6 hodin. Koncentrace standardního roztoku C<sub>60</sub> zůstala 10 µg.ml<sup>-1</sup>. Výsledky experimentů ukazuje Obr. 23. a Tab. 15.

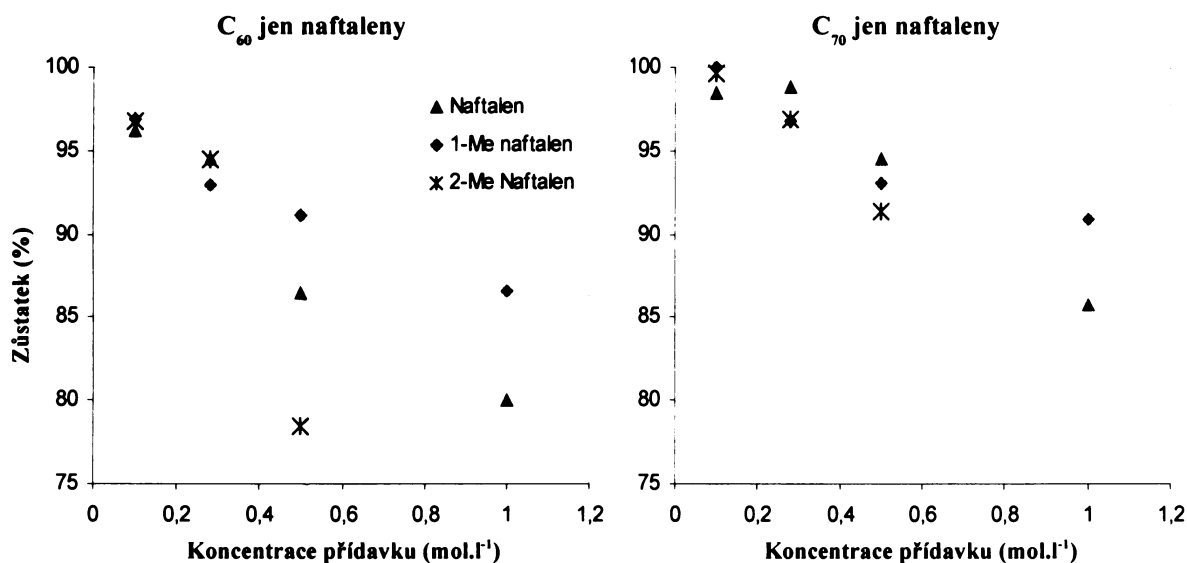


Obr. 23. Zůstatek fullerenu v roztoku s cyklohexanem při varu C<sub>60</sub> s jednoduchými aromatickými uhlovodíky.

Tab. 15. Úbytek fullerenu C<sub>60</sub> v roztoku s cyklohexanem s jednoduchými aromatickými uhlovodíky.

| Koncentrace uhlovodíku (M) | Úbytek fullerenu (%) |        |          |                 |                 |
|----------------------------|----------------------|--------|----------|-----------------|-----------------|
|                            | Benzen               | Toluen | Naftalen | 1-metylnaftalen | 2-metylnaftalen |
| 0,1                        | 1,37                 | 0,00   | 1,52     | 3,10            | 3,26            |
| 0,28                       | 1,58                 | 0,00   | 1,69     | 3,56            | 5,54            |
| 0,5                        | 1,60                 | 2,20   | 2,32     | 4,57            | 6,09            |
| 1                          | 2,38                 | 2,28   | 4,31     | 5,62            | 7,37            |

Stejně jako u fullerenu  $C_{60}$  byla i pro  $C_{70}$  provedena série experimentů mající za úkol zjistit jejich stabilitu vůči jednoduchým aromatickým uhlovodíkům. Jak je vidět na Obr. 24. a Tab. 16., fullereny  $C_{70}$  mají větší stabilitu vůči naftalenům, než  $C_{60}$ . Za předpokladu, že aromatické látky jsou přítomné v hornině během geologického vývoje horniny, je možné že se s časem může měnit i poměr  $C_{60}/C_{70}$ . Při zjištění přesných závislostí by tento poměr mohl pomoci s výzkumem geologické historie fullerenu. Srovnávané experimenty  $C_{60}$  a  $C_{70}$  byly provedeny totožnou metodikou, výsledky by proto měly být komparativní. Vařený roztok fullerenu v cyklohexanu ( $10 \mu\text{g/ml}$ ) byl po odpaření cyklohexanu dolit 50 ml toluenu.



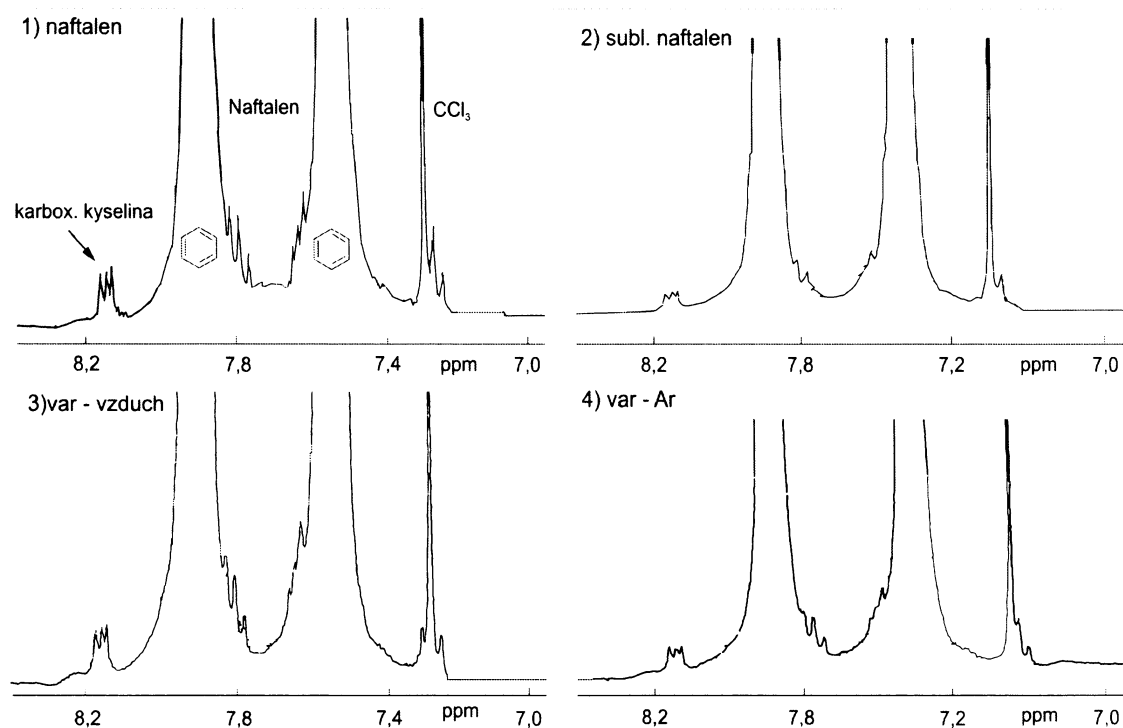
Obr. 24. Porovnání stability  $C_{60}$  a  $C_{70}$  při varu s aromatickými uhlovodíky.

Tab. 16. Úbytek fullerenu  $C_{70}$  v roztoku cyklohexanu s jednoduchými aromatickými uhlovodíky.

| Úbytek $C_{60}$ (%)  |          |                 |                 |
|----------------------|----------|-----------------|-----------------|
| Konc. uhlovodíku (M) | Naftalen | 1-metylnaftalen | 2-metylnaftalen |
| 0,1                  | 1,56     | 0,00            | 0,38            |
| 0,28                 | 1,25     | 3,24            | 3,09            |
| 0,5                  | 5,49     | 6,88            | 8,56            |
| 1                    | 14,20    | 9,10            | -               |
| Úbytek $C_{70}$ (%)  |          |                 |                 |
| Konc. uhlovodíku (M) | Naftalen | 1-metylnaftalen | 2-metylnaftalen |
| 0,1                  | 3,82     | 3,10            | 3,26            |
| 0,28                 | 5,45     | 7,10            | 5,54            |
| 0,5                  | 13,48    | 8,80            | 21,58           |
| 1                    | 20,00    | 13,40           | -               |

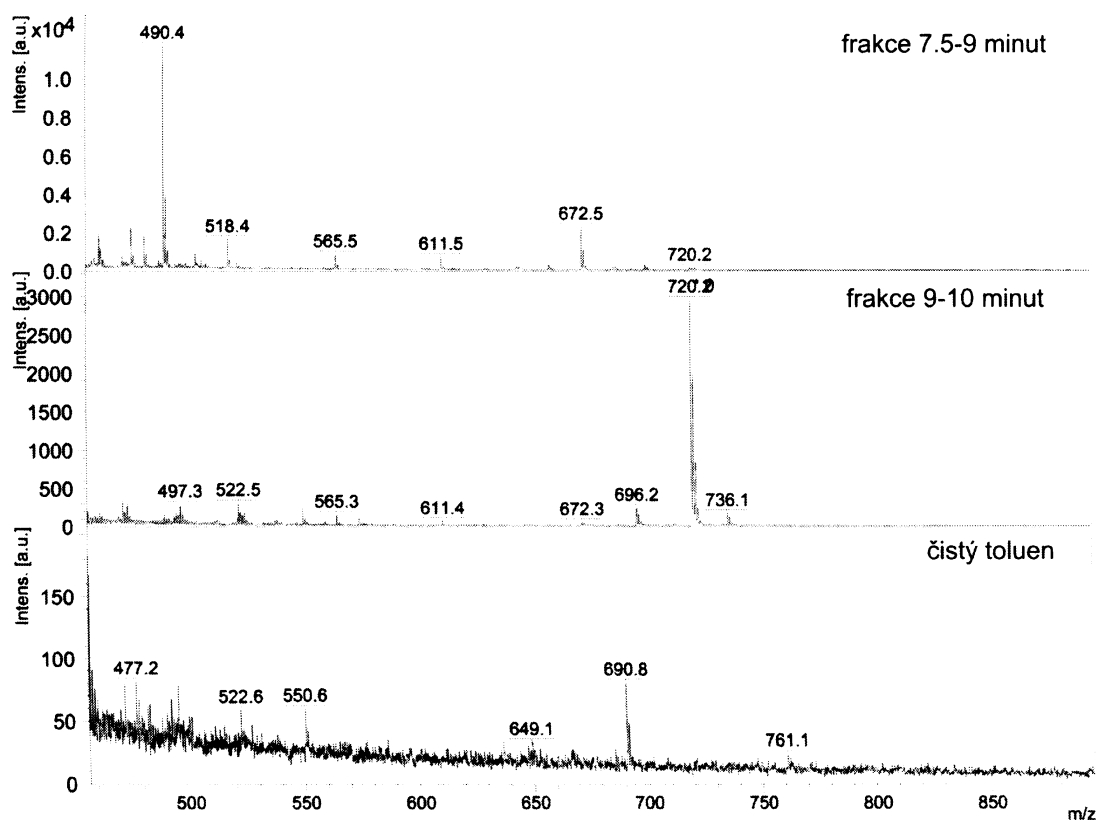


Jak je vidět na Obr. 23., dvoujaderné naftaleny mají na  $C_{60}$  větší destruktivní vliv než jednojaderný benzen a toluen. Jako nejdestruktivnější se jeví 2-metylnaftalen. Je vidět stoupající trend úbytku fullerenu spolu se zvyšující se koncentrací jednotlivých aromatických sloučenin, nejvýraznější je pak u naftalenu a 2-metylnaftalenu. Zajímavý je výsledek, kdy u vzorků s nižší koncentrací toluenu nebyl pozorován žádný úbytek  $C_{60}$ . Tvorba radikálu je snazší na methylové skupině, než na samotném benzenovém jádře. Disociační energie nutná pro abstrakci vodíku z nesubstituovaného naftalenu je 469,4 pro pozici  $\alpha$  a 501,7  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  pro pozici  $\beta$  (Reed a Kaas, 2000), zatímco disociační energie C-H vazby na methylové skupině metylnaftalenu je 315,5  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  (Antol a kol., 1997). Nabízí se tedy otázka, proč naftalen atakuje fullereny více než toluen. Odpověď by mohla být na NMR-spektrech (Obr. 25.) samotných naftalenů. Měřen byl naftalen nevařený, vařený na vzduchu a pod argonem, sublimovaný naftalen a nakonec i 1-metylnaftalen. V NMR spektrech je vidět shluk píků, odpovídajících oxidačnímu produktu naftalenu, s největší pravděpodobností kyselině ftalové či tereftalové, tedy nežádoucí příměsí. Sublimací naftalenu se podařilo zmenšit množství této látky na přibližně 90 % (Kašpar, M., 2008, ústní sdělení). Snížení množství této příměsi je pozorovatelné i mezi spektry, kdy došlo k varu naftalenů v roztoku za přístupu vzduchu a pod inertní atmosférou argonu. Spektrum 1-metylnaftalenu ukazuje taktéž přítomnost kyseliny, ale v mnohem menším množství.

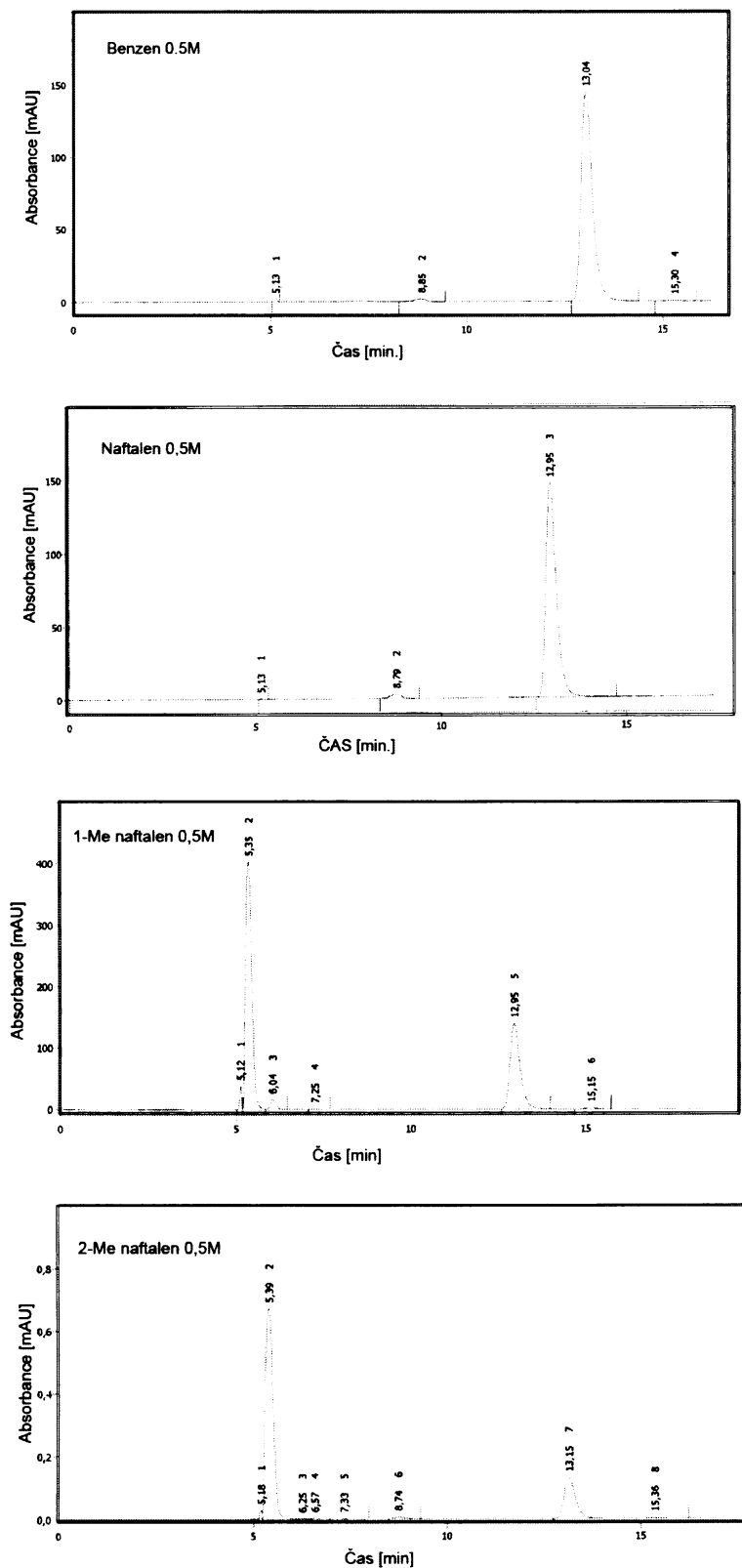


Obr. 25. NMR spektrum naftalenu: 1 – čistého, 2 – přesublimovaného, 3- vařeného na vzduchu, 4 – vařeného pod argonem . Z obrázku je vidět velký úbytek karboxylové kyseliny po sublimaci, určité množství však přesto zůstává.

Při varu fullerenu v organických rozpouštědlech byl na chromatogramech pozorován pík okolo retenčního času 8-9 min. a 9-10 min. Tyto frakce by mohly být rozpadové meziprodukty fullerenu, nebyly však ještě v literatuře popsány. Proto byla provedena separace těchto frakcí pomocí HPLC a následně byly měřeny pomocí hmotnostní spektroskopie s matrix-assisted laser desorption ionization (MALDI), atmospheric pressure chemical ionization (APCI), electrospray ionization (ESI) a electron-impact ionization (EI). Při laserové desorpci byl s ohledem na možný vznik fullerenu in-situ laser nastaven na minimální možnou energii. Výsledky měření jsou na Obr. 26. U spektra frakce 7,5-9 min. patří největší pík sloučenině o molekulové hmotnosti 490 a.m.u. V současné době probíhá přesnější výzkum této látky (metodou MALDI-TOF-MS s vysokým rozlišením). Molekulová hmotnost 720 náleží fullerenu C<sub>60</sub>, 736 a.m.u. odpovídá C<sub>60</sub>O.



Obr. 26. Hmotnostní spektra získaná pomocí MALDI-TOF-MS na produktech rozpadu fullerenu při varu v toluenu. Jednotlivé frakce byly vyděleny pomocí HPLC. Významný je pík 490 a.m.u. odpovídající neznámé látce vzniklé rozpadem fullerenu.



Obr. 27. Chromatogramy pokusů XXXII A až XXXV A. Pík v pravé části chromatogramu okolo 13 min náleží fullerenu  $C_{60}$ , je zde (kromě třetího obrázku) také vidět neznáma frakce okolo retenčního času 8 minut. Píky s největší intenzitou spodních dvou chromatogramů patří substituovaným naftalenům.

## 5. DISKUZE

Vyhledávání fullerenu v přírodních vzorcích je velmi složitý proces, který může být zatížen určitým počtem problémů a chyb. Mnoho autorů dosáhlo rozdílných výsledků nejen při výzkumu jedné lokality či geologického prostředí, ale i v případě jediného vzorku. Důvodů existuje hned několik, některými z nich se zabývala i tato práce. Následující kapitola shrnuje a popisuje možné procesy ovlivňující heterogenitu výsledků při vyhledávání fullerenu, dále jsou zde v souladu s dosaženými výsledky popsány možné procesy mající vliv na výtěžnost extrakce organickými rozpouštědly. Byly provedeny experimenty za účelem nalezení vhodné alternativy rozpouštědla k všeobecně používanému toluenu, zkoumány oxidační produkty toluenu a také experimenty zkoušející minimalizovat oxidaci toluenu jako takovou. Na závěr kapitoly bude diskutován rozklad fullerenu vlivem jednoduchých aromatických uhlovodíků a porovnán rozklad fullerenu  $C_{60}$  a  $C_{70}$ .

### 5.1. Procesy zodpovědné za heterogenitu v obsahu fullerenu v hornině

Jednou z možných příčin rozdílných výsledků je oxidace fullerenu. Chibante a Heymann (1993) popisují snadný vznik sloučenin  $C_{60}O_n$  ( $n = 1, 2, \dots, 6$ ), které jsou následně mnohem náchylnější k dekompozici než fullereny samotné. Fullereny jsou obzvláště náchylné na degradaci molekulami  $O_3$ , do určité míry také  $O_2$ . V případě kompaktní horniny obsahující fullereny chráněné před vlivem zvětrávání lze očekávat následný výtěžek extrakce větší než v případě hornin zvětralých. Uchování fullerenu během vývoje horniny ovlivňuje i přítomnost redukčního činidla, v přírodě například dvojmocného železa (Heymann a kol., 1996). Například bitumeny z lokality Mítov, ve kterých byly identifikovány fullereny, jsou popisovány jako horniny s uzavřenou porositou, které jsou navíc chráněny okolními neztvětralými bazaltickými horninami. (Jehlička a kol., 2003). Další důvod rozdílných výsledků při identifikaci fullerenu v přírodních materiálech je heterogenita jejich výskytu ve vzorku. Například při analýze vzorku meteoritu Allende byly Beckerovou a kol. (1994a) identifikovány fullereny, Heymann (1997) však k pozitivnímu nálezu nedospěl. Chibante a kol. (1993) popisují sníženou stabilitu fullerenu při zvýšené teplotě, je tedy možné, že se během svého vývoje se horniny mohou dostat do podmínek, kdy se mohou fullereny nerovnoměrně rozkládat. Jak bylo ukázáno v předchozí kapitole, procesy ovlivňující rozklad fullerenu v roztoku za zvýšené teploty mohou být velmi rozmanité. I minimální množství příměsí s oxidačním či ochranným účinkem ovlivní rozklad fullerenu ve stopovém množství velmi výrazně. V tomto světle je případná heterogenita, ať již způsobená rozkladnými procesy v geologické historii či při laboratorní extrakci, snadno pochopitelná.

### 5.2. Procesy ovlivňující výtěžek extrakce fullerenu

Prvním krokem k úspěšné identifikaci fullerenu ve vzorku je jejich extrakce, nepoužije-li se analýza vzorku v pevném stavu. V práci Jehličky a kol. (2005) je testována role matrice při adsorpci fullerenu, kdy autoři zvolili grafit, bitumenní uhlí, šungit a jako referenční materiál křemen. Patrný je vliv porosity daného materiálu a vliv aromatických struktur a molekul kyslíku navázaných na povrchu, kde se mohou fullereny adsorbovat. Autoři také uvažují vliv radikálů, kdy dochází k napadení struktury fullerenu za vzniku fullerenového radikálu, který je vzhledem k povrchu organického materiálu mnohem reaktivnější. O jednotlivých možnostech rozkladu fullerenu vlivem sloučenin kyslíku, teploty či záření již bylo pojednáno v kapitole o stabilitě fullerenu.

Zajímavý je dále fakt, že k rozkladu (stejně jako k adsorpci) molekul fullerenu přispívá pouze omezený počet reaktivních komponent (popřípadě povrchově aktivních míst), což potvrdil i jeden z provedených experimentů, kdy byl úbytek C<sub>60</sub> v toluenu při koncentraci fullerenu v řádech ppm 92,6 %, zatímco při koncentraci 0,1 % (tedy 100x vyšší) byl úbytek pouze 6,3 %. V případě větší koncentrace fullerenu v roztoku jsou sloučeniny způsobující destrukci fullerenu „spotřebovány“ a k dalšímu ovlivnění výtěžku již dále nedochází. Dokazuje to skutečnost, že sice ubyde jen relativně malý počet molekul fullerenu, v reálných koncentracích přírodních vzorků je to však naprosto dostatečné pro snížení výtěžnosti na minimum. V práci Jehličky a kol. (2005) je popsán nárůst výtěžnosti fullerenu s jejich vzrůstajícím obsahem ve vzorku, čemuž plně odpovídá výsledek experimentu popsaného výše.

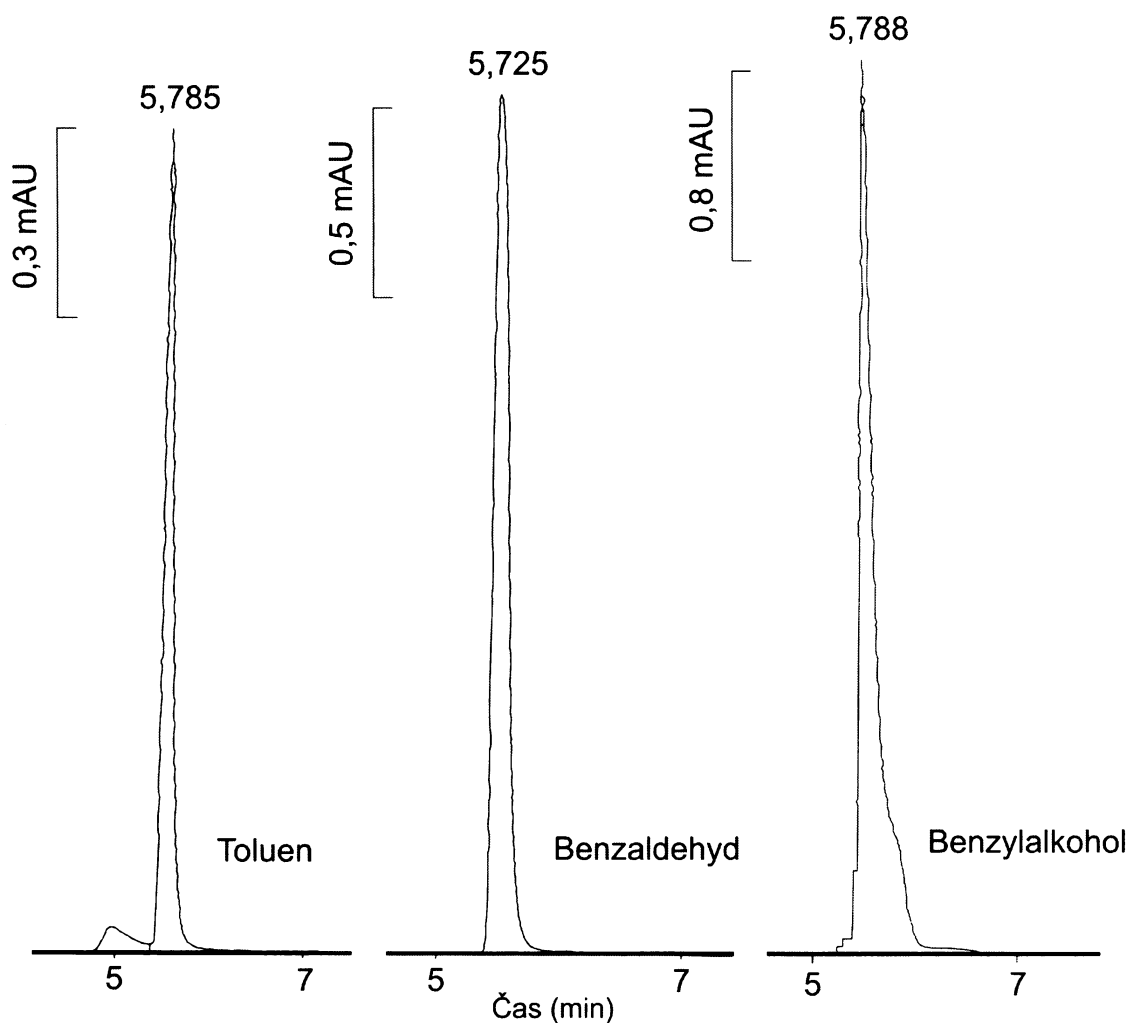
### 5.3. Rozkladné procesy probíhající při extrakci organickými rozpouštědly

Během varu fullerenu v toluenu byla zjištěna jejich velká nestabilita. Změna šarže nebo výrobce toluenu neznamenal žádný úspěch, stejně tak jako změna výrobce fullerenu. Určitá nestabilita fullerenu byla zaznamenána i při držení experimentu pod inertní atmosférou argonu. Úbytek fullerenu sice nebyl tak výrazný jako při varu na vzduchu, rozkladu C<sub>60</sub> se ovšem zabránit nepodařilo. Velmi dobrý výsledek přinesl pokus s probubláváním toluenu argonem přímo při varu, čímž bylo oxidační působení kyslíku minimalizováno, v praxi by však tato metoda znamenala metodickou přítěž, navíc se při tomto experimentálním uspořádání toluen velmi rychle odpařuje. Jako alternativa toluenu byla zvolena rozpouštědla cyklohexan a n-heptan. Nejlepší výsledek poskytl cyklohexan, u něhož činil úbytek oproti toluenu „pouhých“ 0,24 %, a byl zvolen jako rozpouštědlo pro další sérii experimentů (stabilita fullerenu za přítomnosti jednoduchých aromatických sloučenin).

Zjištění takovéto nestability fullerenu v toluenu může mít zásadní vliv při jejich identifikaci v přírodních materiálech a tento proces může být také zodpovědný za některé negativní nálezy autorů mnoha vědeckých skupin. Z těchto důvodů byly další experimenty orientovány na tohoto procesu.

Podstatné je, proč jsou fullereny v toluenu tolik nestabilní. Odpověď by mohla přinést analýza pomocí NMR neznámé látky (či směsi), jejíž pík se při rozkladu fullerenu objevoval na chromatogramech okolo retenčního času 5,7 minut (Obr. 21.). V NMR spektru jsou vidět píky látek, určených jako deriváty benzenu, konkrétně benzylalkoholu, benzaldehydu a kyseliny benzoové. Pro potvrzení tohoto tvrzení byl proveden experiment, při kterém bylo do toluenu přidáno známé množství těchto aromatických sloučenin. Z Tab. 9 je patrné, že v případě benzylalkoholu a benzaldehydu je identifikace pomocí NMR s největší pravděpodobností správná. Píky u kyseliny benzoové již tak jednoznačné potvrzení neposkytují, neboť je zde přítomno velké množství píků, z nichž žádný není na námi sledovaném retenčním čase 5,7 minut. Na Obr. 28. jsou vidět chromatogramy pokusů s benzylalkoholem a benzaldehydem a pro porovnání je připojen chromatogram vzorku, u kterého byl vařen C<sub>60</sub> v toluenu. U všech jsou píky okolo 5,7 minut retenčního času. Dá se tedy předpokládat, že za destrukci fullerenu během jejich varu v toluenu mohou právě tyto oxidační produkty. Úplná oxidace veškerého toluenu je možná za přítomnosti katalyzátoru (například V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), přítomnosti kyslíku a teplot okolo 500 °C, je však pravděpodobné, že ke vzniku dostatečného množství oxidačních produktů (ve velmi nízkých řádech ppm) stačí teplota varu 110,6 °C a přítomnost alespoň určitého množství O<sub>2</sub>. Dalším důkazem mohou být výsledky uvedené v Tab. 10. Při nárůstu koncentrace látek s retencí okolo 5,7 minut výrazně ubývá fullerenu. Nejpravděpodobnějším mechanismem, kterým mohou tyto sloučeniny napadat struktury fullerenu je mechanismus radikálový. V literatuře byly popsány radikálové reakce v mnoha pracích (například Walbina a Fische, 1993, nebo Dimitrijevič a kol., 1993) a fullereny označeny termínem „radikálová houba“. Systém dvojných vazeb je velmi náchylný na napadení volnými radikály. Pro odstranění volných radikálů byly navrženy experimenty

s inhibitory radikálových reakcí. Uvažovány byly inhibitory jako je  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{CuCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ , hydrochinon, 1,4-dihydroxybenzen a alkylhydrochinon. Jako zástupci byly nakonec vybrány  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{CuCl}$  a hydrochinon, z nich se jednoznačně osvědčil pouze hydrochinon. Podle práce Ingold (1961) je například možné zvýšit efektivitu inhibice kombinováním různých inhibitorů, výzkum inhibitorů vhodných pro potlačení oxidace toluenu při extrakci fullerenu je však námětem pro další výzkum. Vzhledem k zaměření této práce je podstatný výsledek úplného potlačení destrukce fullerenu hydrochinonem, což potvrzuje hypotézu radikálových reakcí jako procesu zodpovědného za rozpad  $\text{C}_{60}$ .



Obr. 28. Chromatogramy experimentů, kdy byl připraven roztok toluenu a benzaldehydu, popřípadě benzylalkoholu. Pro porovnání je také přiložen chromatogram experimentu, u něhož se téměř veškerý fullerén rozložil (vlevo dole). Z obrázku je patrné, že pík okolo retenčního času 5,7 minut viditelný na chromatogramech vařeného toluenu náleží s největší pravděpodobností právě oxidačním produktům toluenu.

Při rozpadu fullerenu byl na chromatogramech jednotlivých experimentů pozorován pík s retenčním časem mezi 8 a 9 minutami. Pravděpodobně se jedná o rozpadové produkty fullerenu. Tato frakce zatím nebyla v odborné literatuře řešena, proto se provedla separace této látky pomocí HPLC a měření pomocí různých metod hmotnostní spektrometrie. Význam výzkumu této frakce je ten, že by mohlo být možné identifikovat tyto složky v horninách, ve kterých se předpokládá obsah fullerenu, ale vlivem dekompozice nebyly fullereny zaznamenány. Ze vztahu mezi úbytkem fullerenu a nárůstem píku frakce okolo 8 minut je možné usuzovat, že tyto produkty také podléhají dalšímu rozkladu a to až na jednoduché uhlovodíky (Malhotra a kol., 1994). Poznání těchto rozpadových produktů je však stále na počátku, na identifikaci konkrétních sloučenin se v současné době pracuje a jejich výzkum nebyl primární součástí této práce.

#### 5.4. Rozklad fullerenu vlivem jednoduchých aromatických uhlovodíků

Další podstatná série experimentů se zabývala stabilitou (reaktivitou) fullerenu vůči jednoduchým aromatickým uhlovodíkům. Přidávány byly postupně benzen, toluen, naftalen a metylované naftaleny za molárních koncentrací 0,1M, 0,28M, 0,5M a 1M. Předpokládá se opět radikálový mechanismus dekompozice fullerenu. Z Obr. 23. a 24. je vidět, že benzen a toluen rozkládají fullereny výrazně méně než naftaleny a jeho deriváty. 1-metyl- a 2-metylnaftalen mají na fullereny vliv největší, což je pravděpodobně zapříčiněno tvorbou radikálu na  $-CH_3$  skupině. U naftalenu je tvorba radikálu méně pravděpodobná, a proto byla provedena analýza naftalenu metodou NMR (Obr. 25.). Byla zjištěna přítomnost karboxylové kyseliny, konkrétně kyseliny ftalové  $C_6H_4(COOH)_2$ . Po přesublimování naftalenu se pík kyseliny zmenšil, nezmizel však úplně. Je tedy pravděpodobné, že určité množství naftalenu podléhá oxidaci za vzniku organické kyseliny a tato je významným činitelem při rozkladu fullerenu. Pro porovnání těchto výsledků bylo změřeno i spektrum 1-metylnaftalenu, přičemž byl pík pozorován opět, tentokrát však výrazně menší.

Experimenty zkoumající reaktivitu fullerenu vůči vlivu těchto uhlovodíků byly provedeny zejména z toho důvodu, že v případě nálezů fullerenu v horninách bohatých na organický uhlík jako je například pevný bitumen či šungit, existuje předpoklad jejich vzniku v kapalně fázi. Z provedených experimentů je zřejmé, že při vzniku fullerenu v kapalně fázi by fullereny jen obtížně setrvaly delší dobu za zvýšené teploty v systému, pokud by ovšem vůbec mohly vznikat. Jednoduché aromatické složky jsou v přírodních organických materiálech běžně přítomné, jejich působení je tedy pravděpodobné. Z uvedeného tedy vyplývá, že byl vznik fullerenu možný pouze v plynné fázi, nebo muselo vznikat dostatečné množství fullerenu na to, aby se alespoň určité množství zachovalo během geologické doby. Nedá se však vyloučit ani případné působení nějakého činidla s podobným efektem jako u hydrochinonu. Některé inhibitory radikálových reakcí se mohou běžně vyskytovat i v přírodě.

#### 5.5. Stabilita $C_{60}$ a $C_{70}$

Vyšší fulleren  $C_{70}$  se při varu v toluenu (úbytek 3,2 %) rozkládá podstatně méně než  $C_{60}$  (úbytek 92,6 %), v cyklohexanu je pak úbytek  $C_{70}$  0,8 %. Stabilnější je dále  $C_{70}$  i vůči jednoduchým aromatickým uhlovodíkům (Obr. 24.). Rozpad fullerenu  $C_{70}$  by v budoucnu mohl vysvětlit výzkum jeho rozpadového produktu s retenčním časem (HPLC) 11 minut, podobně jako u  $C_{60}$  frakce 8 minut.

Jak je vidět na Obr. 24., je pravděpodobné, že působení aromatických látek na směs fullerenu  $C_{60}$  a  $C_{70}$  může docházet také změnu poměru  $C_{70}/C_{60}$ . Heymann (1996) popisuje například fakt, že ve vzorcích z lokality Flaxbourne River je poměr  $C_{70}/C_{60}$  v rozmezí 0,21 – 0,36. Naopak v případě sedimentů

z lokality Woodside Creek je tento poměr menší než 0,002, předpokládá tedy, že vzorek neobsahuje  $C_{70}$ . Oba vzorky pocházejí z jedné vrstvy (K/T) a mají řádově stejnou koncentraci fullerenu. Autor se pozastavuje nad tím, proč je poměr u obou vzorků různý. Vysvětlení může být právě v rozdílné stabilitě a tedy v rozdílné geologické historii obou lokalit. V práci Heymanna (1996) je popisován rozklad směsi  $C_{60}$  a  $C_{70}$ . Autor podle rychlostních konstant propočtených z pokusu, při kterém byla směs zahřívána na vzduchu při 245 stupních, odhaduje počáteční poměr  $C_{70}/C_{60}$  u vzorků z hranice K/T na 0,149-0,073. Stabilita je rozdílná i u čistých fullerenu a u směsi  $C_{60}$  s  $C_{70}$ . Například Scanlon (1994) popisuje u směsi 90 %  $C_{60}$  a 10 %  $C_{70}$  za zvýšené teploty na kontaktu se vzduchem úbytek větší než tomu bylo u čistého fullerenu  $C_{60}$  či  $C_{70}$ . Stejně tak Chibante a kol. (1993) popisuje rychlejší dekompozici směsi  $C_{60}$  a  $C_{70}$  vlivem zvýšených teplot, jelikož  $C_{60}$  je relativně kineticky stabilní vůči telotám i oxidačnímu prostředí oproti směsi, kde  $C_{70}$  tuto stabilitu snižuje.

Další výzkum změn v poměru  $C_{70}/C_{60}$  by z geochemického hlediska mohl přinést cenné poznatky o geologickém vývoji fullerenu.



## 6. ZÁVĚR

Byl proveden výzkum stability fullerenu v organických rozpouštědlech používaných při extrakci fullerenu z přírodních vzorků. Z důvodu absence pevných látek při experimentech byla použita pouze aparatura se zpětným chlazením, která však dostatečně umožňuje zkoumat vliv teploty na roztoky fullerenu. Simuluje tak jeden z procesů, ke kterým dochází při běžné extrakci fullerenu z hornin. U varu fullerenu v toluenu (8 hodin) byly zjištěny úbytky fullerenu pohybující se v rozmezí 85-99 %. Testování různých druhů toluenu i standardů fullerenu nepřineslo významné snížení dekompozice fullerenu. Pomocí metody HPLC bylo zjištěno, že se v roztoku toluenu s fullerenem po varu nachází látky eluované s retenčním časem okolo 5,7 minut, a to ve výrazně větší koncentraci než na počátku experimentu. Tyto frakce byly dále zkoumány pomocí metody NMR a bylo zjištěno, že se jedná o oxidační produkty toluenu, konkrétně benzalkoholu, benzaldehydu a kyseliny benzoové, což bylo ověřeno i následnými experimenty s roztoky těchto sloučenin v toluenu měřenými pomocí HPLC. Jako mechanismus destrukce fullerenu je možné označit radikálové procesy, které byly potvrzeny použitím hydrochinonu jako inhibitoru radikálových reakcí, kdy bylo dosaženo nulového úbytku fullerenu.

Dále byly prováděny experimenty mající za úkol omezit oxidaci toluenu. Byly provedeny pokusy s varem roztoku toluenu s  $C_{60}$ , při kterých byla udržována inertní atmosféra argonu, popřípadě byl roztok přímo během varu probubláván argonem. Dobrého výsledku bylo dosaženo druhým zmíněným experimentem, při kterém byl úbytek fullerenu 7,24 %. V reálných podmínkách extrakce je však téměř nemožné odstranit veškerý kyslík přítomný v pórech horniny, a tak ani použití inertní atmosféry patrně nezabrání oxidačním reakcím.

Pro kvantitativní vyhodnocení úbytku fullerenu varem v toluenu byl připraven pokus s  $1000 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$  a výsledný úbytek byl necelých 5 % (úbytek  $C_{60}$  4,4  $\mu\text{mol}$ ). To znamená, že na destrukci fullerenu má vliv pouze omezené množství oxidačních produktů toluenu.

Z uvedených výsledků vyplývá, že toluen jako obecně nepoužívanější extrakční činidlo nemusí být tím nejvhodnějším.

Pro další sérii experimentů bylo potřeba nalézt alternativní rozpouštědlo, u kterého by nenastával tak významný úbytek fullerenu při varu za běžných podmínek. Zvolena byla rozpouštědla cyklohexan a n-heptan, přičemž v obou případech bylo dosaženo dobrého výsledku 0,24 %, respektive 0,33 % úbytku  $C_{60}$ . Cyklohexan byl zvolen jako rozpouštědlo pro další práci s fullereny.

Další část výzkumu se týkala stability fullerenu vůči jednoduchým aromatickým uhlovodíkům. Byly připraveny experimenty s přidávkou benzenu, toluenu, naftalenu, 1-metylnaftalenu a 2-metylnaftalenu v roztoku cyklohexanu a  $C_{60}$  ( $C_{70}$ ), a to v koncentracích přídatku 0,1M, 0,28M, 0,5M a 1M. Zjištění, že při zvyšující se koncentraci uhlovodíků ubývá fullerenu je důležité zejména pro teorii vzniku fullerenu v kapalné fázi a při jejich uchování v horninách s vysokým obsahem organických látek. Porovnání rozkladu  $C_{60}$  a  $C_{70}$  přineslo poznání, že fulleren  $C_{70}$  je vůči těmto jednoduchým aromatickým uhlovodíkům stabilnější, což může mít vliv na změnu poměru  $C_{70}/C_{60}$  během geologického vývoje horniny.

Dále byl porovnáván úbytek podle jednotlivých naftalenu a metodou NMR bylo zjištěno malé, ačkoli významné množství kyseliny tereftalové u čistého naftalenu, která s největší pravděpodobností ovlivňuje rozklad fullerenu.

Při varu fullerenu bylo možné pozorovat přítomnost frakce s retenčním časem okolo 8-9 minut. Frakce byla separována a měřena pomocí MALDI-MS. Byla provedena první předběžná identifikace těchto produktů, které dosud nebyly v literatuře popsány.

## 7. POUŽITÁ LITERATURA

Antol, M., Cvengrošová, Z., Vrábel, I., Leško, J., Hronec, M., 1997. Oxidation of Alkylaromatic Hydrocarbons Over  $V_2O_5$ - $Sb_2O_3$ / $TiO_2$  Catalyst. *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, 62, 1481-1490.

Arbogast, J. W., Foote, Ch. S., 1991. Photophysical properties of  $C_{70}$ . *Journal of the American Chemical Society*, 113, 8886-8889.

Baum, T., Löffler, S., Löffler, P. H., Weilmünster, P., Homann, K. H., 1992, Ber. Bunsenges. *Physical Chemistry*, 96, 841.

Becker, L., Bada, J. L., Winans, R. E., Bunch, T. E., 1994a. Fullerenes in the Allende Meteorite. *Nature*, 372, 507.

Becker, L., Bada, J.L., Hunt, J. E., Bunch, T.E., 1994b. Fullerenes in the 1,85-Billion-Year-Old Sudbury Impact Structure. *Science*, 265, 642-645.

Becker, L., Poreda, R. J., Bada, J. L., 1996. Extraterrestrial helium trapped in fullerenes in the Sudbury impact structure. *Science*, 272, 249-252.

Becker, L., Poreda, R. J., Bunch, T. E., 2000a. Fullerenes, Noble Gases and the Flux of Extraterrestrial Debris to the Surface of Earth over Geologic Time. *A New Era in Bioastronomy*, Vol. 213, 243-250.

Becker, L., Poreda, R. J., Bunch, T. E., 2000b. The Origin of Fullerenes in the 65 Myr Old Cretaceous/Tertiary Boundary. In: 31st Annual Lunar and Planetary Science Conference, Houston Texas), abstract no. 1832.

Becker, L., Poreda, R. J., Hunt, A. G., Bunch, T. E., Rampino, M., 2001. Impact event at the Permian-Triassic boundary: evidence from extraterrestrial noble gases in fullerenes. *Science*, 291, 1530-1533.

Blanc, V., Popov, M., Pivovarov, G., Lvova, N., Gogolinsky, K., Reshetov, V., 1998. *Diamond and Related Materials*, 7, 427-431.

Braun, T., Osawa, E., Csaba, D., Imre, T., 2001. On some analytical aspects of the determination of fullerenes in samples from the permian/triassic boundary layers. *Chemical Physics Letters*, 348, 361-362.

Bulgakov, R. G., Nevyadovskii, E. Y., Belyaeva, A. S., Golikova, M. T., Ushakova, Z. I., Ponomareva, Y. G., Dzhemilev, U. M., Razumovskii, S. D., Valyamova, F. G., 2004. Water\_soluble polyketones and esters as the main stable products of ozonolysis of fullerene  $C_{60}$  solutions. *Russian Chemical Bulletin*, 53, No. 1, 148-159.

Buseck, P. R., Tsipursky, S. J., Hettich, R., 1992. Fullerenes from geological environment. *Science*, 257, 215-216.

Conley, N. R., Lagowski, J. J., 2002. On an improved pyrolytic synthesis of [60] and [70]-fullerene. *Carbon*, 40, 6, 949-953.

Curl, R. F., Smalley, R. E, 1988. Probing  $C_{60}$ . *Science*, 242, 1017-1022.

Daly T. K., Buseck, P. R., Williams, P., Lewis, Ch. F., 1993. Fullerenes from fulgurite. *Science*, 259, 1599-1601.

Di Brozolo, R. F., Bunch, T. E., Fleming, R. H., Macklin, J., 1994. Observation of fullerenes in an LDEF impact crater. *Nature*, 369, 37-40.

Dmitrievič, N. M., Kamat, V. K., Fessenden, R. W., 1993. Radical Adducts of Fullerenes  $C_{60}$  and  $C_{70}$  Studied by Laser Flash Photolysis and Pulse Radiolysis, *Journal of Physical Chemistry*, 97, 615-618.

- Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Eklund P.C., 1996. *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*, Academic Press, San Diego, 965 str.
- Dvořák, V., 1996. Nestandardní uspořádání atomů. *Vesmír* 1996/10, 75.
- Elsila, J. E., Leon, N. P., Plows, L., Buseck, P. R., Zare, R. N., 2005. Extracts of impact breccia samples from Sudbury, Gardnos and Ries impact craters and the effect of aggregation on C<sub>60</sub> detection. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69, 2891-2899.
- Fang, P. H., Wong, R., 1997. Evidence for fullerene in coal of Yunnan, Southwestern China. *Materials Research Innovations*, 1, 130-132.
- Frank, O., Jehlička J., Vítek. P., Juha, L., Hampová, V., Pokorná, Z., publikace připravována. Kosmogeochemie fullerenů. Ústav geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů, Přírodovědecká fakulta, Univerzita Karlova v Praze, Ústav fyzikální chemie J.Heyrovského, v.v.i., Akademie věd České republiky, Fyzikální ústav, v.v.i., Akademie věd České republiky, 20 str.
- Frank, O., Jehlička, J., Hamplová, V., 2003. Search for Fullerenes in Rock from Ries Impact Crater. *Meteoritics and Planetary Science*, 16, 28-29.
- Frank, O., Jehlička, J., Rozaud, J-N., Bény, J-M., Svatoš, A., 2004. Evaluation of Solid State Methods to Detect Fullerenes in Geological Materials. *Abstr. Carbon* 2004, 53.
- Frank, O., 2005. Origin of fullerenes in rocks. DP, Ústav geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů, PřF UK, Praha, 194 str.
- Gerhardt, P., Löffler, S. & Homann, K. H., 1987. Polyhedral carbon ions in hydrocarbon flames. *Chemical Physics Letters*, 137, 306-310.
- Grégr, J., 2005. Formy a modifikace uhlíku. In: Sborník Muzea Českého ráje v Turnově, *Monokrystaly*, Volume I, 93-106.
- Haddon, R. C., 1993. Chemistry of the fullerenes: manifestation of strain in a class of continuous aromatic molecules. *Science*, 261, 1545-1550.
- Hebken, P., Goel, A., Rainey, L.C., Vander Sande, J. B., Howard, J. B., 2002. Combustion synthesis of fullerenes and fullerenic nanostructures. *Carbon*, 40, 177-182.
- Heymann, D., Chibante, L. P. F., 1993. Photo-transformations of C<sub>60</sub>, C<sub>70</sub>, C<sub>60</sub>O and C<sub>60</sub>O<sub>2</sub>. *Chemical Physics Letters*, 207, 339-342.
- Heymann, D., Wolbach, W. S., Chibante, L. P. F., Brooks, R. R., Smalley, R. E., 1994. Search for extractable fullerenes in clays from the Cretaceous/ Tertiary boundary of the Woodside Creek and Flacbourne River sites, New Zeland. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58, 3531-3534.
- Heymann, D., Chibante, L. P. F., Smalley, R. E., 1995. Determination of C<sub>60</sub> and C<sub>70</sub> fullerenes in geological materials by HPLC. *Journal of Chromatography A*, 698, 159-163.
- Heymann, D., 1996. Solubility of C<sub>60</sub> in alcohols and alkanes. *Carbon*, 34, 627-631.
- Heymann, D., Korochantsev, A., Nazarov, M. A., Smit, J., 1996. Search for fullerenes C<sub>60</sub> and C<sub>70</sub> in Cretaceous -Tertiary boundary sediments from Turkmenistan , Kazakhstan , Georgia , Austria , and Denmark. *Cretaceus Research*, 17, 367-380.
- Heymann, D., 1997. Fullerenes and fulleranes in meteorites revisited. *The Astrophysical Journal*, 489, 111-114.
- Heymann, D., Jenneskens, J. W., Jehlička, J., Koper, C., Vlietstra, E. J., 2003a. Biogenic fullerenes? *International Journal of Astrobiology*, 2,3, 179-183.

- Heymann, D., Janneskens, L. W., Jehlička, J., Koper, C., Vliestra, E., 2003b. Terrestrial and Extraterrestrial fullerenes. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures.*, 11, 333-369.
- Howard, J. B., McKinnon, J. T., Makarovskiy, Y., LaFleur, A. L., Johnson, M. E., 1991. Fullerenes C<sub>60</sub> and C<sub>70</sub> in flames. *Nature* 352, 139-141.
- Chibante L. P. F., Heymann, D., 1993. On the geochemistry of fullerenes: Stability of C<sub>60</sub> in ambient air and the role of ozone. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57, 1879-1881.
- Chibante, L.P. F., Chenyu, P., Pierson, M. L., Haufler, R. E., Heymann, D., 1993. Rate of decomposition of C<sub>60</sub> and C<sub>70</sub> heated in air and the attempted characterization of the products. *Carbon*, 31, 185-193.
- Chijiwa, T., Arai, T., Sugai, T., Shinohara, H., Kumazawa, M., Takano, M., Kawakami, S., 1999. Fullerenes found in Permo-Triassic mass extinction period. *Geophysical Research Letters*, 26, 767-770.
- Ingold, K. U., 1961. Inhibition of the autooxidation of organic substances in the liquid phase. *National Research Council Publication*, No. 6537, 563-585.
- International Union of Pure and Applied Chemistry. Nomenclature and Terminology of Fullerenes: A Preliminary Survey. *Pure and Applied Chemistry* 1997, 69, 1411-1434.
- Jehlička, J., Ozawa, M., Slanina, Z., Osawa, E., 2000. Fullerenes in solid bitumens from pillow lavas of precambrian Age (Mítov, Bohemian Massif). *Fullerene Science and Technology*, 18, 449-452.
- Jehlička J., Svatoš A., Frank O., Uhlík F. 2003. Evidence for fullerenes in solid bitumen from pillow lavas of Proterozoic age from Mítov (Bohemian Massif, Czech Republic). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67, 1495-1506.
- Jehlička, J., Frank, O., Hamplová, V., Pokorná, Z., Juha, L., Boháček, Z., Weishauptová, Z., 2005. Low extraction recovery of fullerene from carbonaceous materials spiked with C<sub>60</sub>. *Carbon*, 43, 1909-1917.
- Konkov, O. I., Terukov, E. I., Pfauder, N., 1994. Fullerenes in Shungite. *Physic- Solid State*, 36, 1685.
- Krätschmer, W., Lamb, L. D., Fostiropoulos, K., Huffman, D.R., 1990. Solid C<sub>60</sub>: A new form of carbon. *Nature*, 354-358.
- Kroto, H. W., Heath, J. R., O'Brian, S. C., Curl, R.F., Smalley, R.E., 1985. Buckminsterfullerene. *Nature*, 162-163.
- Kroto, H. W., McKay, K., 1988. The formation of quasi-icosahedral spiral shell carbon particles. *Nature*, 331, 328-331.
- Kroto, H. W., Fischer, J. E., Cox D. E., 1993. *The Fullerenes*. Pergamon Press, Oxford, 112 str.
- Krusic P. J., Wasserman E., Keizer P. N., Morton J. R., Preston K. F., 1991. The chemistry of fullerenes. *Science*, 254, 1183.
- Malhotra, R., Kumar, S., Satyam, A., 1994. Ozonolysis of [60]fullerene. *Journal of the Chemical Society: Chemical Communications*, 1339-1340.
- Manning, T. J., Olsen, K., Hardin, L., Purcell, J., Ayers, T. M., Duncan, A. M., Phillips, D., 2006. Extensive ozonization of C<sub>60</sub>: Degradation or Polymerization?. *Science and Engineering*, 28, 177-180.

- Masterov, V. F., Chudnovski, F. A., Kozyrev, S. V., Zaidenberg, A. Z., Rozhkova, N. N., Podosenova, N. G., Stefanovich, G. B., 1994. Microwave absorption in fullerene-containing shungites. *Molecular materials*, 4, 213-216.
- Mcewen C. N., McKay R. G., Larsen B. S.: J., 1992. C-60 as a radical sponge. *Journal of the American Chemical Society*, 114, 4412.
- Parthasarathy, G., Srinivasan, R., Vairamani, M., Ravikumarf, K., Kunwar, A. C., 1998. Occurrence of natural fullerenes in low grade metamorphosed Proterozoic shungite from Karelia, Russia. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62, 3541-3544.
- Pizzarello, S., Huang, Y., Becker, L., Poreda, R. J., Nieman, R. A., Cooper, G., Williams, M., 2001. The organic content of the Tagish Lake meteorite. *Science*, 293, 2236-2239.
- Pope, J., Marr, J. A., Howard, J. B., 1993. Chemistry of fullerenes C<sub>60</sub> and C<sub>70</sub> formation in flames. *Journal of Physical Chemistry*, 97, 11001-11013.
- Pope, Ch. J., Howard, J. B., 1996. Thermodynamic limitations for fullerene formation in flames. *Tetrahedron*, 52, 5161-5178.
- Reed D. R. and Kass S. R., 2000. Experimental determination of the alpha and beta C-H bond dissociation energies in naphthalene. *Journal of Mass Spectrometry*, 35(4): 534-539.
- Richter, H., Labrocca, A. J., Grieco, W. J., Taghizadeh, K., Lafleur, A. L., Howard, J. B., 1997. Generation of Higher Fullerenes in Flames. *Journal of Physical Chemistry*, 1556-1560.
- Ruoff, R. S., Tse, D. S., Malhotra, R., Lorents, D. C., 1993. Solubility of C<sub>60</sub> in variety of solvents. *Journal of Physical Chemistry*, 97, 3379-3383.
- Sarobe, M., Fokkens, R. H., Cleij, T. J., Jenneskens, L. W., Nibbering, N. M. M., Stas, W., Versluis, C., 1999. S<sub>8</sub>-mediated cyclotrimerization of 4,5-dihydrobenz[1]acephenanthrylene: trinaphthodecacyclene (C<sub>60</sub>H<sub>30</sub>) isomers and their propensity towards cyclodehydrogenation. *Chemical Physics Letters*, 313, 31-39.
- Scanlon, J.C., Brown, J. M., Ebert, L. B., 1994. Oxidative Stability of Fullerenes. *Journal of Physical Chemistry*, 98, 15, 3921-3923.
- Sivaraman, N., Dhamodaran, R., Kaliappan, I., Srinivasan, T. G., Vasudeva Rao, P. R. P., Mathews, C. K. C., 1994. Solubility of C<sub>70</sub> in Organic Solvents. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 2:3, 233-246.
- Taylor, R., Parsons, J. P., Avent, A. G., Rannard, S. P., Dennis, T. J., Hare, J. P., Kroto, H. W., Walton, D. R. M., 1991. Degradation of C<sub>60</sub> by light. *Nature*, 351, 277.
- Valenta J., 1997. Nejkulatější molekula. *Vesmír*, 1997/2, 76.
- Van Tandeloo, G., Vanheurck, C., Van Landuyt, J., Amelinckx, S., Verheijen, M. A., Van Loosdrecht, P. H. M., Meijer, G., 1992. Phase-transitions in C<sub>60</sub> and the Related Microstructure – a Study by Electron-Diffraction and Electron-Microscopy. *Journal of Physical Chemistry*, 96, 7424-7430.
- Vítek, P., 2006. Optimalizace ultrazvukové extrakční metody a chromatografického stanovení fullerenu v horninách. MS diplomová práce, Ústav geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů, Přírodovědecká fakulta Univerzity Karlovy v Praze, Praha, 58 str., 7 příl.
- Walbiner, M., Fisher, H., 1993. Rate constants for the Addition of the Benzyl Radical to C<sub>60</sub> in Solution. *Journal of Physical Chemistry*, 97, 4880-4881.

**Použité internetové zdroje:**

<http://www.echemshop.com/pages.php?pageid=16>, 29.7. 2009.

<http://sethjablon.com/photography/roadtrip/>, 14.6. 2009