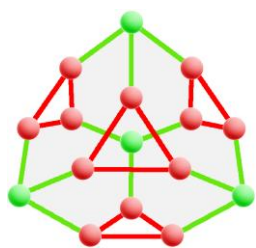
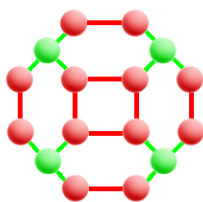


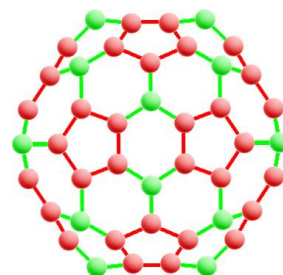
Химия для школьников 7 – 11 класса (заочный тур)
Решение задачи 10. Моделирование и синтез каркасных наноструктур



(1)



(2)



(3)

1.

- 1) Каждый фрагмент **Y** реагирует одновременно с тремя фрагментами **X**, каждый из которых не будет связан с другими фрагментами **Y**. Поэтому для любого **Z** соотношение **X/Y** будет постоянно и равно 3:1, следовательно, реагенты **X_k** и **Y** необходимо смешивать в соотношении 3:k.
- 2) Исходя из условий образования связей, циклы, отвечающие граням второго типа, могут быть образованы только из фрагментов (Y)–X–X–(Y) и (X)–Y–(X). То есть, данные циклы можно записать как (X₂Y)_p. У каждой такой грани 3p вершин.

Запишем общую формулу **Z** как **X_nY_m**.

Так как соотношение **X/Y** равно 3:1, то **n = 3m**.

Теорема Эйлера для выпуклых многогранников: **V + F – E = 2**. Здесь:

- **V = n + m = 4/3n** – общее число вершин многогранника,
- **E = n + 3m = 2n** – общее число ребер (ребра **X–X** принадлежат только многоугольникам **X_k**, число таких ребер равно общему числу **X** во всех таких многоугольниках; оставшиеся ребра – только **Y–X**, их число равно произведению количества **Y** на число образуемых им связей)
- **F = E + 2 – V** – общее число граней многогранника.

Следовательно, **F = 2n + 2 – 4/3n = 2/3n + 2**.

В то же время, общее число граней складывается из количеств граней двух типов: **F = F_k + F_{3p}**. Поскольку число граней первого типа равно **F_k = n/k**, то число граней второго типа составляет **F_{3p} = F – F_k = 2/3n + 2 – n/k**.

Запишем общее число ребер вторым способом: **E = kF_k/2 + 3pF_{3p}/2** (каждой грани первого типа принадлежит **k** ребер, а каждой грани второго типа принадлежит **3p** ребер, но любое из ребер принадлежит двум граням).

Подставляя, получаем **E = k·n/k/2 + 3pF_{3p}/2 = n/2 + 3pF_{3p}/2**. В то же время, **E = 2n**.

Тогда:

$$\frac{n}{2} + \frac{3p}{2} \left(\frac{2}{3}n + 2 - \frac{n}{k} \right) = 2n$$

$$2nkp + 6kp - 3pn = 3nk$$

$$n = \frac{6kp}{3p + 3k - 2kp}$$

Чтобы найти все X_k , для которых возможно получение замкнутой каркасной наноструктуры Z , проварьируем значения p и k в полученном выражении для n . Также необходимо помнить, что число вершин Y должно быть целым числом.

Для $p = 1$ (второй тип многоугольников – треугольник)

k	3	4	5	6	7	8	9	10
$n = \frac{6k}{3+k}$	3	24/7	15/4	4	21/5	48/11	9/2	60/13
$m = n/3$	1	6/7	5/4	4/3	7/5	16/11	3/2	20/13

Целочисленное решение получено только в одном случае, но этот случай противоречит условию о двух типах многоугольников. В данном случае все грани имеют треугольную форму.

Для $p = 2$ (второй тип многоугольников – шестиугольник)

k	3	4	5	≥ 6
$n = \frac{12k}{6-k}$	12	24	60	нет решения
$m = n/3$	4	8	20	

Для $p = 3$ (второй тип многоугольников – семиугольник) $n = \frac{18k}{9-3k}$.

Поскольку $k \geq 3$ (самым простым многоугольником является треугольник), в данном случае целочисленные неотрицательные решения отсутствуют.

То есть, получение замкнутой каркасной наноструктуры возможно всего в трех случаях: когда X_k имеет форму треугольников, квадратов и пятиугольников. Каждому случаю отвечает один многогранник.

- 3) Рассчитаем число вершин, ребер и граней всех типов для трех полученных многогранников, отвечающих трем возможным типам каркасов.

		Многогранник		
		<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>
Число вершин у граней первого типа X_k	K	3	4	5
Число вершин у граней второго типа $(X_2Y)_p$	$3p$	6	6	6
Число вершин X	N	12	24	60
Число вершин Y	M	4	8	20
Общее число вершин	$V = n + m$	16	32	80
Число граней X_k	$F_k = n/k$	4	6	12
Число граней второго типа	$F_{3p} = 2/3n + 2 - n/k$	6	12	30
Число ребер	$E = 2n$	24	48	120
Многогранник Y_m		тетраэдр	куб	додекаэдр

Опишем структуру полученных каркасов.

1 многогранник: центры 4 треугольников X_3 лежат в вершинах тетраэдра, причем вершины этих треугольников расположены над гранями такого тетраэдра. В свою очередь, 4 атома Y лежат над центрами граней этого тетраэдра и в вершинах тетраэдра (который пропорционален тетраэдру, дуальному первому). Большие диагонали шестиугольников соединяют попарно атомы Y между собой, одновременно являясь ребрами второго тетраэдра.

2 многогранник: центры 6 квадратов X_4 лежат в вершинах октаэдра, причем вершины этих квадратов расположены над гранями такого октаэдра. В свою очередь, 8 атомов Y лежат над центрами граней этого октаэдра и в вершинах куба (который пропорционален кубу, дуальному октаэдру). Большие диагонали шестиугольников соединяют попарно атомы Y между собой, одновременно являясь ребрами куба.

3 многогранник: центры 12 пятиугольников X_5 лежат в вершинах икосаэдра, причем вершины этих пятиугольников расположены над гранями такого икосаэдра. В свою очередь, 20 атомов Y лежат над центрами граней этого икосаэдра и в вершинах додекаэдра (который пропорционален додекаэдру, дуальному икосаэдру). Большие диагонали шестиугольников соединяют попарно атомы Y между собой, одновременно являясь ребрами додекаэдра.

2. Замкнутые каркасы – не единственные возможные продукты реакций, которые могут получиться из таких реагентов. Очевидно, при высокой скорости реакции, могут образовываться такие фрагменты (например, очень длинные разветвленные цепочки $\dots-Y-X_k-(Y-X_k\dots)-Y-X_k-Y\dots$), для которых структура и стехиометрия не позволяет «свернуться» в замкнутый каркас. При высоких концентрациях также повышается вероятность встречи и реакции друг с другом неполных каркасов (например, связывание друг с другом фрагментов из половинки и $2/3$ каркаса), что тоже не приводит к целевому продукту.

Поэтому для высокого выхода целевых каркасов потребуются маленькие концентрации реагентов и медленное (по каплям) проведение реакции.

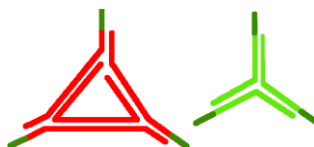
Если быстро слить концентрированные растворы реагентов, то вместо раствора целевых каркасов Z образуется малорастворимый высокомолекулярный материал типа смолы, в котором звенья Y и X_k соединены беспорядочным образом.

3. Нанокаркасы Z удобно использовать в качестве наноконтейнера для транспортировки веществ, например, лекарств. При этом необходимо, чтобы существовал способ «раскрытия» таких наноконтейнеров. Т.е. либо связи $X-X$, либо связи $X-Y$ должны разрушаться в нужном месте, например, в большой клетке (под действием ферментов либо при изменении pH среды). При этом, селективно разрушая только выборочные связи ($X-X$ либо $X-Y$) можно даже менять скорость высвобождения лекарства.
4. Несмотря на то, что фрагменты и X и Y трехвалентны, собрать из трехвалентных фрагментов Y многогранники аналогичные по структуре Z будет практически невозможно. Трехвалентный Y будет преимущественно образовывать наименее напряженные пятиугольники и шестиугольники. Это хорошо демонстрирует синтез

фуллеренов приводящий к смеси разных замкнутых оболочек с преобладанием фуллеренов C_{60} и C_{70} (практически без углеродного аналога третьего каркаса C_{80}). Два других каркаса, содержащие четырехугольники и треугольники, для углерода, а, следовательно, для типичных трехвалентных фрагментов не реализуются из-за слишком больших стерических затруднений. Поэтому нужно использовать подход, при котором структура реагентов и способ их связывания будет однозначно задавать *единственный* вариант замкнутого каркаса **Z**.

5. Пример: X_4 и X_5 – фосфоцены, Y – ионы меди (образование донорно-акцепторных связей между X и Y). (см. задачи «Медно-фосфорный многогранник», математика, заочный тур 2014 года и «Темплатный синтез», химия, очный тур 2012 года).

Фрагментами X_3 X_4 X_5 и Y могут также быть последовательности ДНК (в качестве «связей» между X и Y в этом случае будут выступать двойные цепочки, связывающиеся по принципу комплементарности):



пример для Y и X_3 , темным цветом отмечены «свободные» комплементарные последовательности ДНК, связывающие X и Y .