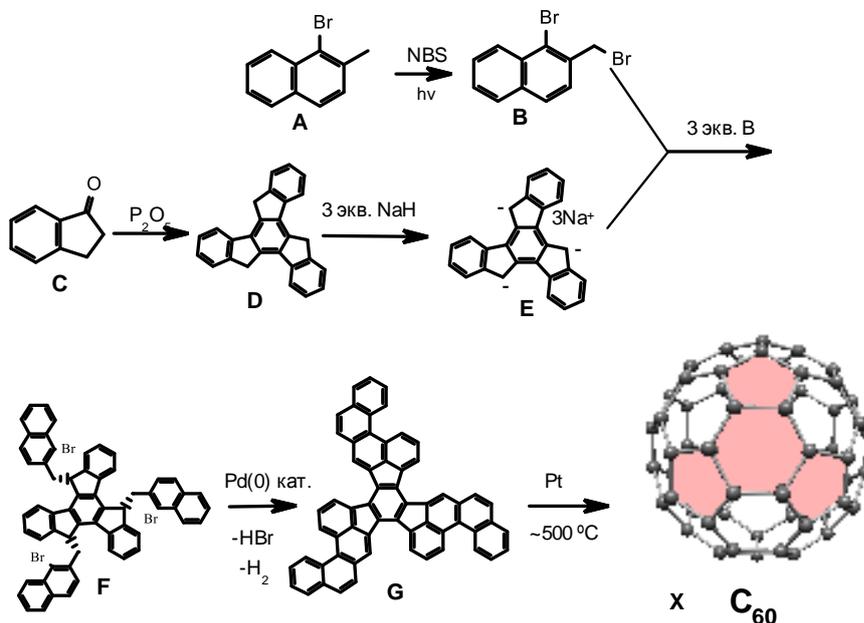


Химия для школьников 7 – 11 класса (заочный тур)
Решение задачи 10. Дизайн наночастиц de novo

1.



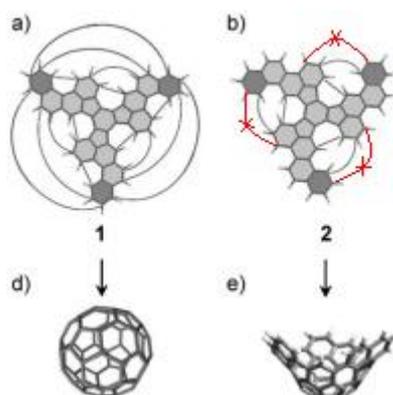
При свободнорадикальном бромировании **A** одним эквивалентом NBS происходит замещение протона в метильной группе с образованием **B**. Под действием P_2O_5 происходит конденсация молекул **C**. Поскольку **D** не содержит кислорода, то можно заключить, что это продукт конденсации 3-х молекул **C** (эту догадку также подтверждают дальнейшие реакции **D** и его продуктов с 3-мя эквивалентами реагентов, а также СТМ изображения **G**). Соединение **D**, подобно циклопентадиену, легко депротонируется, образуя под действием 3-х эквивалентов гидрида натрия соль **E**. Ее алкилирование 3-мя эквивалентами **B** приводит к **F** (в реакции не участвует менее реакционноспособный атом брома, связанный с арильным радикалом). Масса наночастицы **F** при этом составит

$$3 \cdot (m(C_{11}H_9Br) - m(H) + m(C_9H_8O) - m(H) - m(H_2O)) = 999,6 \text{ Да} \approx 1 \text{ кДа.}$$

Формула **F** $C_{60}H_{39}Br_3$.

Зная потерю массы наночастицы **F** (25% от 1 кДа, т.е. 250 Да), несложно установить, что при образовании частицы **G** теряется $3HBr$ и $3H_2$ (т.к. в условии указано, что **F** теряет HBr и H_2), значит, формула **G** – $C_{60}H_{30}$. Образование из $C_{60}H_{30}$ (записывать формулы потребовалось не случайно!) сферической молекулы уже подсказывает нам, что **X** – бакибол C_{60} . Действительно, если мы начнем дегидрировать молекулу **G**, отнимая поочередно ближайшие соседние атомы водорода, то увидим, что структура **G** сконструирована так, чтобы каждый раз могли замыкаться пяти- и шестичленные циклы, пока не отнимутся последние атомы водорода и молекула при этом полностью не сомкнется в шар (см. рисунок к п.4). При этом все 12 уже имеющиеся и образующиеся при дегидрировании пятиугольников будут разделены 20-ю шестиугольниками и не будут граничить друг с другом.

2. Молекула **F** не плоская, поэтому возможно различное расположение остатков **A** относительно плоскости молекулы – либо они все направлены в одну сторону (как изображено на схеме), либо один остаток направлен противоположно 2-м другим.
3. $C_{57}N_3^{3+}$
4. В молекуле **G'** крайние кольца повернуты так, что дальнейшее дегидрирование останавливается на стадии образования невыгодных четырехчленных циклов, поэтому в итоге получается молекула-чаша. При этом в каждом из 3-х фрагментов молекулы остается по 5 атомов водорода, т.е. суммарно в углеродном каркасе остается $5 \cdot 3 = 15$ атомов водорода, следовательно, формула **X'** – $C_{60}H_{15}$.



5. Поскольку **Y** принадлежит к этому же классу молекул и целиком состоит из углерода – то это тоже фуллерен, содержащий $60 \cdot 1,4 = 84$ углеродных атома.

Поскольку он получается аналогично **X**, то в соединении **A_y** необходимо добавить $(84-60)/3 = 8$ атомов углерода, которые могут входить в заместитель в составе шестиугольных или пятиугольных циклов. Замещая *орто*- и *мета*- положения относительно метильной группы, мы можем добавить с помощью 8-ми атомов углерода только два шестиугольника, однако при этом возможно 3 варианта заместителя (варианты (a), (b) и (c) на рисунке ниже молекулы **A_y**).

Решение предыдущего пункта подсказывает нам, что может оказаться, что не все возможные изомеры смогут замкнуться в молекулу фуллерена. Поэтому возьмем общий для всех трех вариантов остов (нарисован внутри квадрата) и схематично проведем с ним все описанные на схеме превращения, включая дегидрирование с образованием максимального числа пяти- и шестиугольников (получившийся результат нарисован на схеме в круге).

Видим, что далее из образовавшегося шаблона лишь для варианта (a) молекулы **A_y** возможен классический фуллерен (остальные варианты упираются в замыкание 7-ми членных циклов):

