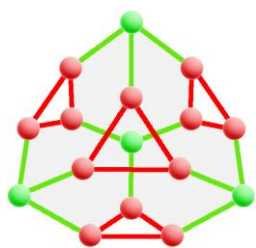
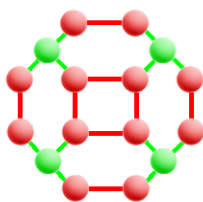


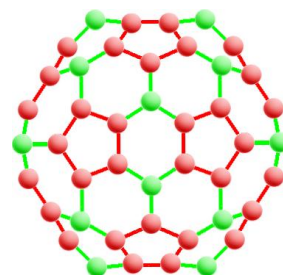
Химия для школьников 7 – 11 класса (заочный тур)
Решение задачи 10. Моделирование и синтез каркасных наноструктур



(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.
- 3) 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**.

- 4) 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:

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

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

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

- 5) 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.

- 6) 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

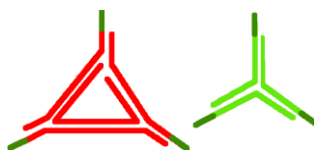
Опишем структуру полученных каркасов.

- 7) **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.
- 8) **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.
- 9) **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. Получающиеся промежуточные фрагменты Z должны иметь возможность медленно расти, чтобы было возможно «замыкаться» в каркас, а не реагировать беспорядочным образом с реагентами и друг с другом – для этого требуются маленькие концентрации и постепенное проведение реакции.
- Если быстро слить концентрированные растворы реагентов, они объединятся в длинные разветвленные цепи, напоминающие полимерный материал, практически без образования целевых Z .
3. Нанокоркасы 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 X и Y трехвалентны, собрать именно такие каркасы из реагирующих самими с собой трехвалентных фрагментов Y будет практически невозможно. Это хорошо демонстрирует синтез фуллеренов: углеродные трехвалентные фрагменты Y собираются так, чтобы все валентные углы были близки, при этом получается преимущественно фуллерен C_{60} . Похожее реализуется только для третьего Z состоящего из пяти- и шестиугольников и являющегося структурным аналогом фуллерена C_{80} , два других каркаса, содержащие четырехугольники и треугольники, для углерода не реализуются из-за больших напряжений. К тому же, как и при синтезе фуллеренов, возможно образование смеси большого числа каркасных структур.

По этим причинам Полуэкт использовал подход, при котором структура реагентов и способ их связывания реагентов однозначно задает единственный вариант замкнутого каркаса **Z**.

5. Пример: X_4 и X_5 – фосфоцены, Y – ионы меди (образование донорно-акцепторных связей). (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» тут 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 .