



Химия для школьников 7 – 11 класса (заочный тур) Задача 9. Одномерные нанореакторы

1. Нанообъект **В** – открытая однослойная УНТ.
Нанообъект **С** – соединение внедрения УНТ с бакиболом.
Нанообъект **Д** – двухслойная УНТ (внутренняя трубка – зУНТ).
Нанообъект **Е** – двухслойная открытая УНТ.
Нанообъект **Ф** – углеродная нить внутри двухслойной УНТ.
Нанообъект **Н** – соединение внедрения УНТ с короненом.
Нанообъект **И** – графеновая нанолента (по краям которой расположены атомы водорода) внутри УНТ.

При отжиге на воздухе происходит окислительное разрушение торцов зУНТ, которое начинается с окисления более реакционноспособных пятичленных циклов, расположенных в закрывающих трубку «шапочках», и внутренняя полость трубки становится доступной для молекул гостя.

Следовательно, **В** – открытая УНТ, **С** – «стручок» (внутри полости УНТ расположены «горошины» – молекулы бакибола). При нагревании **С** происходит постепенное слияние молекул бакибола (промежуточные продукты D_1^* и D_2^*) и, в конце концов, получается двухслойная УНТ **Д**, в которой внешняя трубка открытая, а внутренняя – закрытая. Повторяя процедуру отжига на воздухе, получают двухслойную открытую УНТ **Е**.

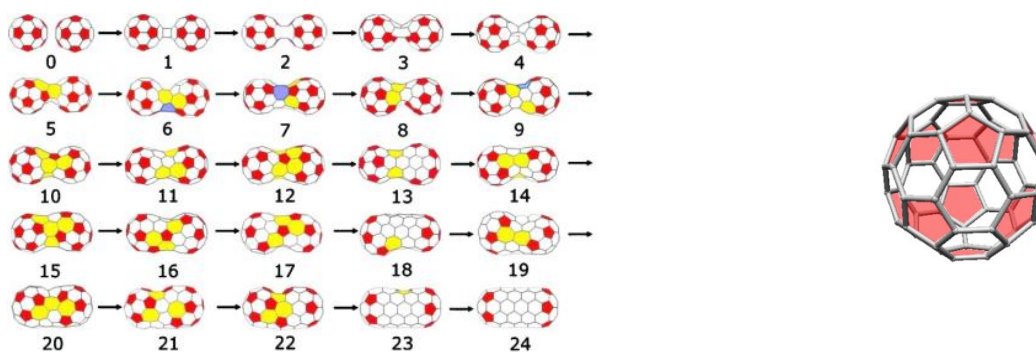
Согласно ПЭМ изображению и реакции синтеза, **Ф** представляет собой углеродную нить, которая находится внутри двухслойной открытой нанотрубки. Углеродная нить получается при объединении в цепочку молекул ацетилена внутри трубки с потерей ими атомов водорода.

Заменой фуллерена на коронен **Г** получают аналогичное **С** соединение внедрения **Н**, при нагревании которого соседние молекулы коронена объединяются в ленту с потерей части атомов водорода.

Исходная нанотрубка играет роль темплата-заготовки, упорядоченно располагая молекулы реагентов внутри себя так, чтобы они могли прореагировать друг с другом только в определенном направлении – вдоль оси трубки, затрудняя при этом другие побочные реакции. Стенки трубки также могут проявлять каталитическую активность, стабилизировать продукты реакций и защищать их от внешних воздействий.

2. Закрытые УНТ содержат мало дефектов, через которые внутрь могут проникнуть другие молекулы, поэтому их использование ведет к получению лишь незначительного числа трубок с молекулами гостя.
3. При образовании внутренней трубки из фуллеренов энтропия системы уменьшается, поскольку уменьшается общее число молекул. Следовательно, возможность протекания реакции объединения фуллеренов определяет не энтропийный, а энтальпийный фактор. Действительно, в ходе реакции часть напряженных пятиугольников фуллерена превращается в устойчивые шестиугольники стенки внутренней нанотрубки (остаются только 12 торцевых пятиугольников). Следовательно, нагревание требуется для преодоления энергии активации (разрыва связей в ходе частичной перестройки углеродного скелета в фуллеренах).

4.



Если бакибол разрезать на две половинки по «экватору», то разрезу будет соответствовать УНТ с индексами хиральности (5,5). При сливании двух фуллеренов шапочки трубок не изменяются (сохраняется поворотная ось пятого порядка), и, следовательно, не меняется сечение (и индексы хиральности) получающейся трубки. Диаметр данной трубки составляет

$$D = \sqrt{3}a \sqrt{3m^2} / \pi = 3 \cdot 0,142 \cdot 5 / 3,14 = 0,678 \text{ нм.}$$

и, очевидно, примерно соответствует диаметру исходного бакибола.

Чтобы молекула бакибола могла поместиться во внешнюю нанотрубку, расстояние между ними должно соответствовать ван-дер-ваальсовому расстоянию между слоями углерода в графите (0,335 нм). То есть, минимальный диаметр внешней нанотрубки составит

$$0,678 + 0,335 \cdot 2 = 1,35 \text{ нм.}$$

Это отвечает диаметру УНТ с индексами хиральности

$$n = m = D\pi / 3a = 1,35 \cdot 3,14 / 3 \cdot 0,142 \approx 10.$$

Поскольку 10:5, то эта нанотрубка тоже обладает поворотной осью пятого порядка.

5. Чтобы понять, возможна ли химическая связь между «горошинами» в стручке, необходимо найти минимальное расстояние d_{\min} между атомами углерода соседних молекул бакибола, и сравнить его с расстоянием между соседними плоскостями углерода в графите (между которыми химическая связь отсутствует) и длиной С–С связи.

Диаметр фуллерена мы уже оценили как диаметр получающейся из него трубки (0,678 нм), следовательно, минимальное расстояние между атомами соседних молекул фуллеренов в стручке составит:

$$0,95 - 0,678 = 0,272 \text{ нм.}$$

Несмотря на то, что эта величина почти на 20% меньше расстояния между слоями углерода в графите, она почти в два раза больше расстояния между соседними атомами в графите и примерно в 1,6 раз больше длины одинарной связи углерод-углерод. Следовательно, молекулы фуллерена в С не связаны друг с другом ковалентными связями.

6. Фуллерен C_{70} имеет форму «мяча для регби» и его ось может быть ориентирована как вдоль направления трубки, так и перпендикулярно к ней. Соответственно, возможно два однородно ориентированных расположения молекул в трубке, которые и наблюдаются экспериментально.