

**Задача 10.**  
**Удивительное Супернано (14 баллов)**

**1. (5 баллов)**

1) Обозначим **X**:  $C_mH_nCl_oY_p$

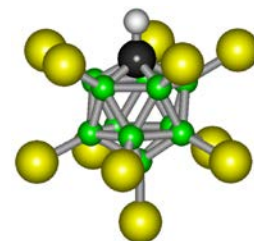
$$m:n:o:p = \frac{\omega(C)}{M(C)} : \frac{\omega(H)}{M(H)} : \frac{\omega(Cl)}{M(Cl)} : \frac{1 - \omega(C) - \omega(H) - \omega(Cl)}{M(Y)} = \frac{0,0230}{12,01} : \frac{0,0039}{1,01} : \frac{0,7458}{35,45} : \frac{0,2274}{M(Y)}$$

$$m:n:o:p \approx 1:2:11:\frac{118,74}{M(Y)}, M(Y) = 118,74/p, \text{ при } p = 11 \text{ находим элемент второго периода В. Таким}$$

образом, **X** –  $CH_2B_{11}Cl_{11}$  или  $H[CHB_{11}Cl_{11}]$  – карборановая кислота.

2) Наличие оси пятого порядка показывает, что часть атомов должна быть эквивалентна и находится в вершинах пятиугольников, другая же часть должна лежать на оси.

3) По условию, при протекании всех реакций соотношение хлора и бора остается неизменным, то есть, все описанные реакции протекают с участием аниона  $[CHB_{11}Cl_{11}]^-$ .



Структура аниона  
 $[CHB_{11}Cl_{11}]^-$

4) Первая реакция – протонирование фуллерена, **A** –  $[C_{60}H]^+[CHB_{11}Cl_{11}]^-$

5) Вторая реакция – отщепление гидрид иона и перегруппировка карбокатиона в более стабильный *трет*-бутильный карбокатион, **B** –  $[t-C_4H_9]^+[CHB_{11}Cl_{11}]^-$

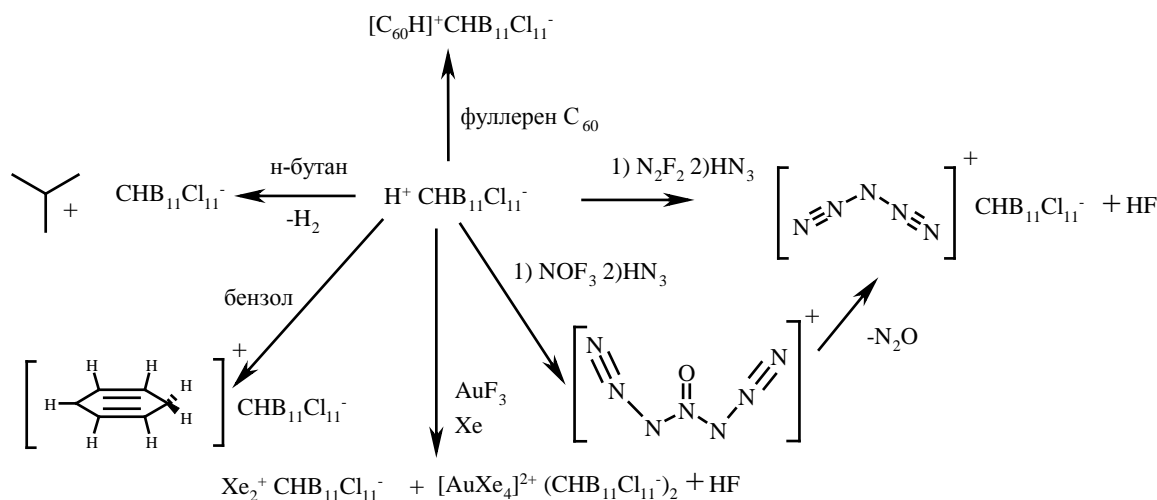
6) Третья реакция – протонирование бензола с образованием сигма комплекса, **C** –  $[C_6H_7]^+[CHB_{11}Cl_{11}]^-$

7) Четвертая реакция – образование трёх продуктов, только два из которых содержат в своем составе анион  $[CHB_{11}Cl_{11}]^-$  – **D** и **E**.

Расшифруем **D**:  $Xe_m[CHB_{11}Cl_{11}]_n^-$   $m:n = (0,3347/131,29):(0,6653/521,88) \approx 2:1$ , то есть  $Xe_2^-[CHB_{11}Cl_{11}]^-$ .

Расшифруем **E**:  $Xe_mAu_n[CHB_{11}Cl_{11}]_o^-$   $m:n:o = (0,2974/131,29):(0,1115/196,97):(0,5911/521,88) \approx 4:1:2$ , то есть  $[AuXe_4]^2+[CHB_{11}Cl_{11}]_2^-$

8) Расшифруем **G**:  $N_m[CHB_{11}Cl_{11}]_n^-$   $m:n = (0,1183/14,01):(0,8817/521,88) \approx 5:1$ , то есть  $[N_5]^+[CHB_{11}Cl_{11}]^-$  (катион содержит цепочку, состоящую целиком из пяти атомов азота).



**2. (2.5 балла)** Соединение **D** содержит связь Xe-Xe в катионе  $\text{Xe}_2^+$ , порядок связи 0,5. В катионе  $[\text{AuXe}_4]^{2+}$  ксенон играет роль лиганда (катион золота – мягкая кислота, атом ксенона – мягкое основание).



**3. (4 балла)**  $\text{H}[\text{CHB}_{11}\text{Cl}_{11}]$  относится к суперкислотам, кластерам, карборанам.

Главные особенности, обуславливающие высокую стабильность карборановой кислоты и его солей:

- делокализация электрона между 12 атомами внутри кластера
- электроноакцепторные свойства 11-ти заместителей (Cl) еще сильнее уменьшают электронную плотность на каждом отдельно взятом атоме
- пространственное затруднение подходов к ядру кластера
- крайне низкая нуклеофильность аниона

Чтобы получить более сильную суперкислоту, в анионе  $[\text{CHB}_{11}\text{Cl}_{11}]^-$  можно заменить часть атомов хлора на более электроноакцепторные группы, например, на трифторметильные.

**4. (2.5 балла)** Спектр ЯМР  $[\text{C}_{60}\text{H}]^+[\text{CHB}_{11}\text{Cl}_{11}]^-$  показывает наличие 2-х неэквивалентных атомов углерода, один из которых находится в анионе кислоты, второй – в катионе протонированного фуллерена. Эквивалентность всех атомов углерода катиона в  $[\text{C}_{60}\text{H}]^+[\text{CHB}_{11}\text{Cl}_{11}]^-$  для ЯМР объясняется быстрым перемещением протона по всему катиону фуллерена.