



Химия для школьников 7 – 11 класса (заочный тур)

Решение задачи 1. Беттгеровский люстр

1. Люстром называется тонкая ирризирующая пленка, нанесенная на изделия из стекла и керамики. X – гидразид золота Au-NH-NH_2 . При его разложении на воздухе образуется азот N_2 .
2. Царскую водку во времена Беттгера получали смешением раствора азотной кислоты с хлоридом аммония.
3. Современная царская водка не содержит ионов аммония и поэтому не дает осадка гремучего золота.
- 4 – 5. Окраска люстра обусловлена образованием наночастиц диаметром 70 ± 10 нм.
6. Чтобы стекло было легкоплавким, оно должно содержать оксид свинца, для образования наночастиц золота требуются восстановители (Fe^{+2}), хотя их необходимо очень мало.



Химия для школьников 7 – 11 класса (заочный тур)

Решение задачи 2. Наночастицы из воздуха

1. Единственный компонент воздуха, из которого можно путем разложения получить твердый наноматериал, – углекислый газ, CO_2 .

Найдем формулу оксида M_2O_n .

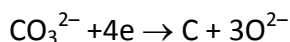
$$\frac{2M(\text{M})}{2M(\text{M}) + 16n} = 0.467$$

откуда: $M(\text{M}) = 7n$. При $n = 1$ получаем $M(\text{M}) = 7$ г/моль – это Li, формула оксида Li_2O .

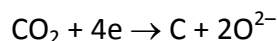
В соли на один моль лития приходится масса кислотного остатка: $7/0.189 \cdot 8.811 = 30$ г.

Такого кислотного остатка нет. На 2 моля – 60 г, что соответствует карбонату. Формула соли – Li_2CO_3 .

2. На катоде происходит восстановление выделяется углерод:

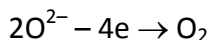


или

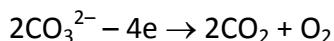


(принимается любая полуреакция с образованием углерода). Образуются углеродные нанонити.

На аноде происходит окисление и выделяется кислород:

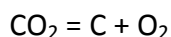


или

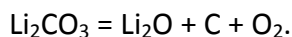


(принимается любая полуреакция с образованием кислорода).

Суммарное уравнение:



или



3. По микрофотографии средний диаметр нанонитей на глаз можно оценить как 200-400 нм.
4. Оксид лития, во-первых, связывает CO_2 ($\text{Li}_2\text{O} + \text{CO}_2 = \text{Li}_2\text{CO}_3$) и улучшает его растворимость в расплаве, а, во-вторых, уменьшает температуру плавления карбоната. Добавки никеля играют роль «затравок» для формирования нитей. Без этих добавок углерод образуется в аморфном виде.



Химия для школьников 7 – 11 класса (заочный тур) Решение задачи 3. Фуллерен на службе у полимера

1. Речь идет об антиоксидантной активности. Разрушение (деградация) полимеров при нагревании обусловлена взаимодействием со свободными радикалами, присутствующими в окружающей среде. В основном это радикалы, содержащие кислород: O_2 , OH и т.д. С ростом температуры скорости реакций разрушения возрастают. Молекулы фуллеренов легко вступают в реакции со свободными радикалами, обычно присоединяя радикалы парами и образуя устойчивые молекулы:



Таким образом, концентрация радикалов снижается и предотвращается разрушение полимеров.

2. В молекулах фуллерена C_{60} есть 30 двойных связи. Присоединение свободных радикалов идет по двойным связям. Менее существенна реакция образования димеров (2), однако ее можно указать в ответе.
3. Речь идет о применении, описанном в пункте (б). Фуллерены добавляют в косметические кремы в качестве антиоксидантов.
4. Кластеризация снижает антиоксидантную активность фуллеренов. Хотя кластеры образуются за счет ван-дер-Ваальсовых сил, т.е. новые химические связи между фуллеренами не возникают, часть поверхности фуллереновых шаров становится недоступной для свободных радикалов, в результате чего антиоксидантная активность снижается.

Задача оказалась трудной. Только 25% участников набрали очки за свои решения. Ни один из участников не смог написать химической формулы оксидантов, т.е. свободных радикалов, встречающихся в окружающей среде. Именно они разрушают полимеры при нагревании, а антиоксидант-фуллерен захватывает их, присоединяет по своим двойным С-С связям. Кремы, содержащие фуллерены, таким же способом защищают нашу кожу.



Химия для школьников 7 – 11 класса (заочный тур)
Решение задачи 4. Дендример, молекула-дерево

1. На рис. 1 изображен карбосилановый дендример третьей генерации. Качество рисунка в решении не оценивалось. Важно было только правильно показать связи атомов кремния.

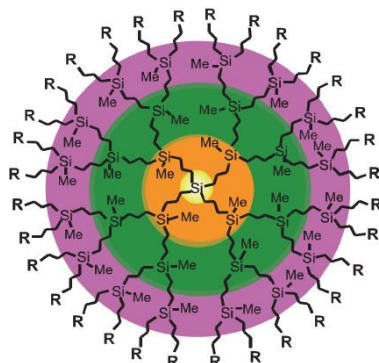


Рис. 1. Карбосилановый дендример третьей генерации

2. 16 листьев.
3. Формула для расчета: число листьев = 2^{N+2} . N – номер генерации.
4. Да, это дендример второй генерации. Корень – частица C_{60} ($C(CO_2-CH_2)_2$), Ветка – $(CH_2)_2(C(O)NH-C)$, Листок - $COOH$

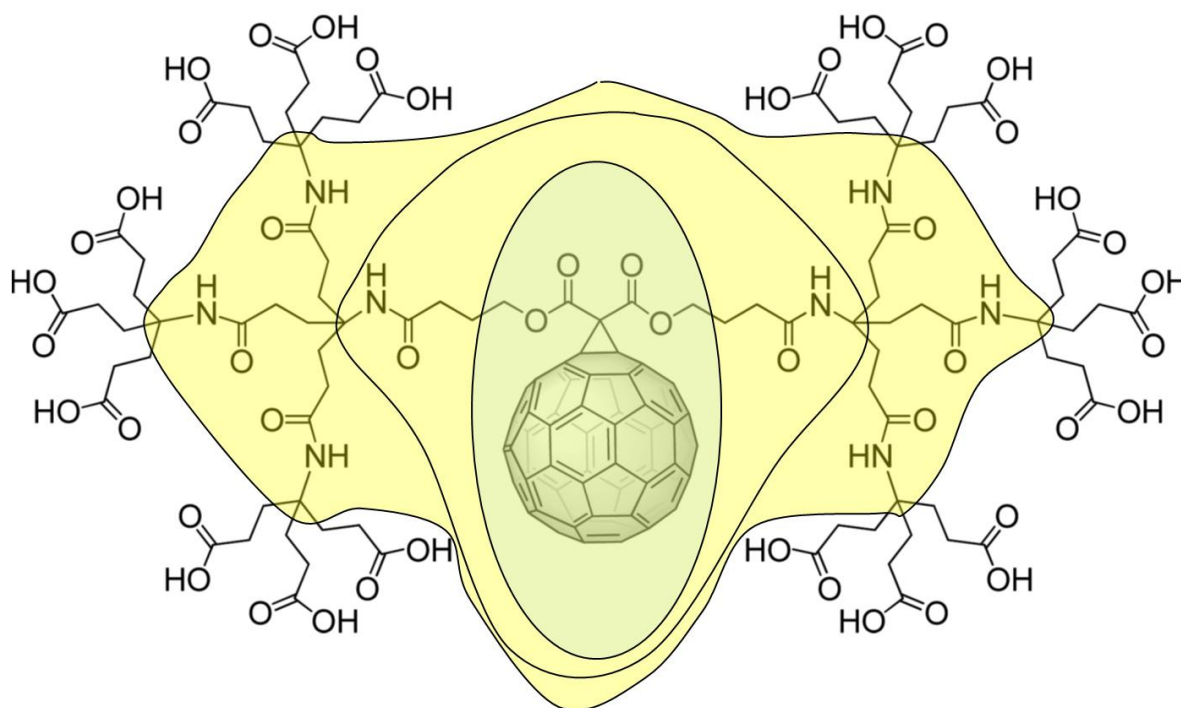


Рис.2. Дендро-фуллерен. Показано ядро и границы двух (1-ой и 2-ой) генераций

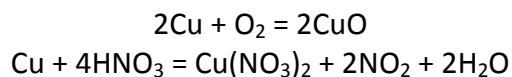
Участники Олимпиады неплохо справились с задачей. 69% решавших получили баллы за свои ответы. Некоторые трудности вызвало задание (3). Если в решении (3) были ошибки в формулах «листья», «веток» или «ядра», то оценка снижалась на 1 балл. Если неправильно назывался номер генерации, вычитались 2 балла.

Несколько человек написали, что «дендро-фуллерен» не является дендримером. Что же, такая точка зрения возможна! В литературе соединение, изображенное на рис.2, называют «дендримеро-подобным». В некоторых определениях дендримера говорится, что при переходе от генерации к генерации каждая ветка должна делиться надвое, а здесь видим деление на три ветки... Вы могли встретить такие определения в Интернете. Ответ: «Это не дендример!» - считался правильным, если был аргументирован. Каждый разумный аргумент оценивался баллами.



Химия для школьников 7 – 11 класса (заочный тур)
Решение задачи 5. Перспективный наноматериал

1. Наноматериал – графен. Метод – химическое осаждение из газовой фазы (CVD).
2. Молекулы X - H₂, Y - CH₄, Z - Ar. Газы на стадиях 1 и 2 – Ar, на стадии 3 смесь Ar (900 частей по объему) + CH₄ (1 часть по объему) + H₂ (20 частей по объему), на стадии 4 – смесь водорода (20 ч) и аргона (800 ч).
3. Металл А – медь



4. Металл Б – никель

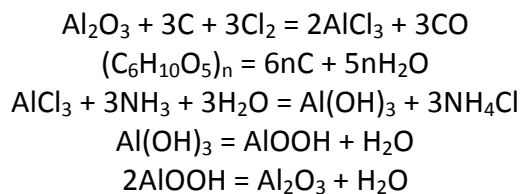


Никель растворяет углерод, образует карбиды (в отличие от меди), поэтому он способен поглощать углерод, что способствует образованию графена, состоящего из нескольких слоев.



Химия для школьников 7 – 11 класса (заочный тур)
Решение задачи 6. Наностержни из кристаллов

1. А – корунд ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), Б – хлор, В – AlCl_3 , Г – бемит $\gamma\text{-AlOOH}$, Д – нанопроволоки $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$



2. Нанопроволоки $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ обладают каталитической активностью (гидратация алкенов и др.).
3. При изменении рН осаждения, концентраций и температуры бемит выделяется в виде наноструктур различной формы.
4. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в отличие от корунда легко растворяется в кислотах и щелочах.



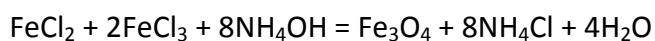
Химия для школьников 7 – 11 класса (заочный тур)
Решение задачи 7. Уравнения nano-реакций

1. $3\text{Ag} + \text{AuCl}_4^- \rightarrow \text{Au} + 3\text{Ag}^+ + 4\text{Cl}^-$
2. $2\text{CuCl}_2 + \text{N}_2\text{H}_4 = 2\text{Cu} + \text{N}_2 + 4\text{HCl}$
3. $\text{PtCl}_6^{2-} + \text{Te} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Pt} + \text{TeO}_3^{2-} + 6\text{H}^+ + 6\text{Cl}^-$
4. $2\text{PdCl}_2 + \text{Te} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Pd} + \text{TeO}_3^{2-} + 6\text{H}^+ + 4\text{Cl}^-$
5. $\text{Cu} + 2\text{Ag}^+ = 2\text{Ag} + \text{Cu}^{2+}$
6. $\text{Li}_2\text{CO}_3 = \text{Li}_2\text{O} + \text{C} + \text{O}_2$
7. $2\text{AuNHNH}_2 = 2\text{Au}$ (простое вещество) + $\text{N}_2 + 2\text{NH}_3$
8. $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3 + \text{NH}_3 = \text{GaN} + 3\text{CH}_4$
9. $\text{Zr}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{ZrO}_2 + 4\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
10. $\text{H}_3\text{BNH}_3 = \text{BN} + 3\text{H}_2$ (простое вещество)



Химия для школьников 7 – 11 класса (заочный тур) Решение задачи 8. Иммуобилизация на наночастицах

1. Взаимодействие растворимых солей некоторых металлов с водным аммиаком – распространенный способ осаждения гидроксидов металлов, которые не способны растворяться в избытке аммиака. По условию, смесь двух распространенных солей соосадили раствором аммиака. Можно предположить, что металл проявляет две разные степени окисления в своих соединениях, причем в одной из степени окисления металл может образовывать комплекс красного цвета с орто-фенантролином – это главная подсказка на Fe^{2+} . Следовательно, **A** – соединение Fe^{2+} , тогда **B** – соединение Fe^{3+} . По массовой доле металлов можно определить, что две распространенные соли **A** и **B** – хлориды железа II и III соответственно. Непосредственно после соосаждения этих двух солей при комнатной температуре образуются так называемые наночастицы магнетита сферической формы диаметром порядка 9 нм, имеющие состав $FeO \cdot Fe_2O_3$ или Fe_3O_4 (**X**).



2. Для образования активной поверхности для осуществления дальнейших задумок поверхность наночастиц промывают (доокисляют) раствором хлорной кислоты. Кроме того, промывание наночастиц раствором хлорной кислоты приводит к повышению их устойчивости и препятствию агрегации (за счет дополнительного электростатического взаимодействия) с образованием непонятных субстратов.
- 3 – 4. Для определения металла **M** можно воспользоваться данными о кислоте **D**: небольшое значение массовой доли водорода может нас натолкнуть на мысль, что кислота образована металлом с большой массой, причем, нужно заметить, что этот металл используется в электронике. Также, **M** растворяется в кислоте, в состав которой входит элемент, у которого органические вещества пахнут чесноком. Этим элементом может быть селен. Селен в высшей степени окисления – хороший окислитель. Значит, кислота, проявляющая окислительные свойства – H_2SeO_4 – селеновая кислота. Известный факт, на котором обычно делается акцент при изучении химии селена и **M**, что селеновая кислота может переводить золото в растворимое состояние. Отсюда, **M** – золото, по массовой доле водорода – **D** – золотохлористоводородная кислота – $HAuCl_4$. Золотохлористоводородную кислоту можно получить при пропускании хлора через раствор соляной кислоты, в котором находится золотой порошок. По результатам титрования и подсказке о том, что кислота куплена в супермаркете (список небольшой: лимонная, аскорбиновая, уксусная) можно определить, что **F** – лимонная кислота, тогда **D** – цитрат натрия. Получается, что **X₁** – наночастицы магнетита, покрытые золотом. (Именно для образования золотой оболочки поверхность активировали хлорной кислотой). Покрытие магнетита золотой оболочкой – одна из разновидностей получения наночастиц золота по методу Туркевича, который предложил кипятить золотохлористоводородную кислоту с восстановителем (в данном случае, цитратом натрия). Для восстановления золотохлористоводородной кислоты с образование поверхности наночастиц золота можно использовать любые другие восстановители, например: фосфор, трифенилфосфин, борогидрид натрия и др. Но для этих целей удобно и безопасно использовать именно цитрат натрия.



5. После иммобилизации химотрипсина на поверхности золота химик получил наночастицы магнетита, покрытые золотой оболочкой, на поверхности которой находится химотрипсин. Химотрипсин – фермент, который осуществляет в организме гидролиз пептидных связей. После выдерживания **X**₁ с химотрипсином в магнитном поле, эта ферментативная реакция замедлялась, что можно объяснить наномеханическим воздействием на фермент со стороны наночастиц в магнитном поле. Другими словами, изменилась конформация фермента под действием сил поля – произошло скручивание, сжатие, растяжение молекулы и др. процессы, которые, главным образом влияют на структуру фермента и, следовательно, на ход реакции. Это свойство наночастиц (изменять структуру какого-либо иммобилизованного фермента или другого вещества, находящегося на поверхности и замедлять реакцию или сводить её на нет) может найти применение в онкологии.

A – FeCl₂

B – FeCl₃

X – Fe₃O₄ – магнетит

M – золото

C – H₂SeO₃

D – HAuCl₄

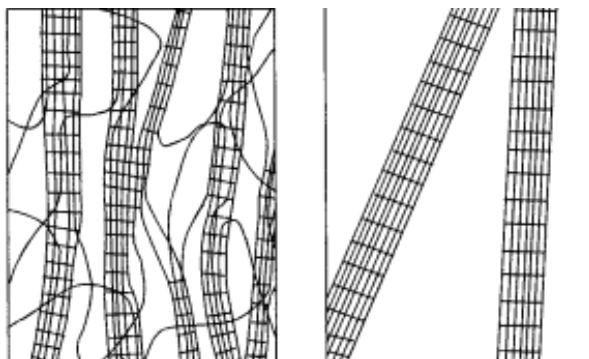
E – хлор

F – цитрат натрия



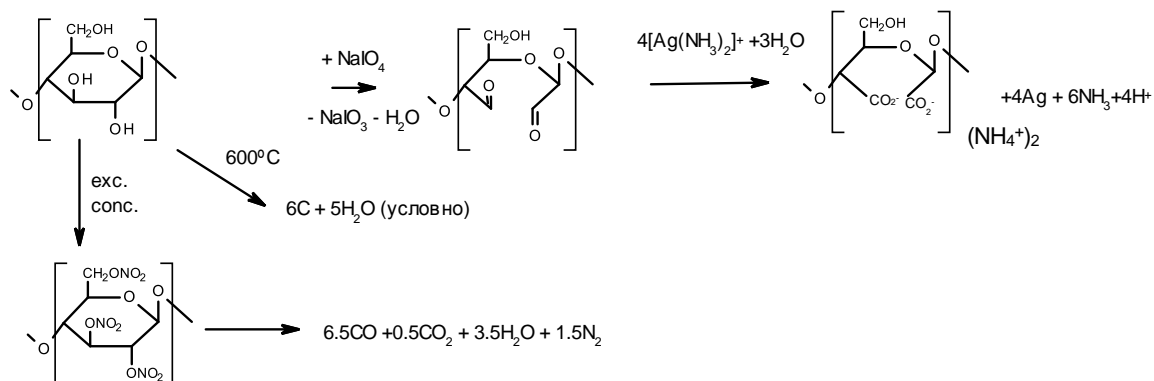
Химия для школьников 7 – 11 класса (заочный тур) Решение задачи 9. Непростая целлюлоза

1. Более узкие и четкие пики NC показывают, что полимерные нити в ее волокнах в целом более упорядочены, чем у обычной целлюлозы. Такое упорядоченное расположение отдельных нитей само по себе приводит у большей механической прочности волокна в целом, но при этом также возникает прочная сеть из водородных связей, которая дополнительно скрепляет отдельные нити в единое целое.



Особенности такой целлюлозы обуславливают ее применение для изготовления сверхпрочных тканей и листов (например, из-за большей жесткости, но такой же, как целлюлоза легкости, широко используется в мембранах наушников). Также находит применение в медицине: изготовление хирургических нитей, повязки для ран (производимая бактериями целлюлоза представляет собой хорошо проницаемый гель, который при лечении ран легко пропускает воздух, и может быть использован для контролируемого высвобождения лекарств).

2. Более тонкие волокна NC имеют большую удельную площадь поверхности, следовательно, их гидролиз проходит быстрее, чем более толстых волокон аналогичной NC. Однако чтобы подвергнуть гидролизу даже тонкое волокно NC необходимо разорвать каркас из скрепляющих его водородных связей, поэтому гидролиз даже тонких волокон NC идет существенно медленнее, чем гидролиз толстых волокон обычной целлюлозы, что позволяет их выделить.
- 3.



Расщепление двух соседних групп в NC и образование наночастиц серебра показывает, что в молекуле A присутствуют альдегидные группы. Единственные две соседних группы в мономерном звене NC, которые можно окислить – это две соседние группы OH (реакция идет очень медленно, поскольку расщепляется транс-диол). Далее происходит реакция серебряного зеркала с получившимся диальдегидом. При этом серебро выделяется прямо на волокне, которое одновременно является реагентом-восстановителем.

При разложении или детонации нановолокон пироксилина ни наноалмазы, ни фуллерены, ни какие-либо другие углеродные наночастицы не образуются – нет источника углерода. Атомов кислорода в молекуле D достаточно, чтобы окислить весь углерод молекулы до CO и CO₂ (пироксилин – основа бездымного пороха, не образующего при взрыве частиц).

4. **B** – в медицине (антибактериальный перевязочный материал). **C** – катализатор, сорбент, а также в составе источников тока, например в составе аккумуляторов (развитая сеть тонких углеродных волокон).
5. а) При выходе 100% на всех стадиях синтеза **B** на одно мономерное звено будет приходиться 4 атома серебра, следовательно:

$$\omega = \frac{4M_{\text{Ag}}}{4M_{\text{Ag}} + M_{\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7(\text{NH}_2)_2}} \cdot 100\% = \frac{4 \cdot 108}{4 \cdot 108 + 190 + 18 \cdot 2} \cdot 100\% \approx 66\%$$

Максимальное содержание будет в случае 100% выхода на всех стадиях синтеза, и также если все наночастицы останутся на волокнах.

б) Волокно целлюлозы длиной **L** и диаметром **d_c** имеет объем

$$V_c = L \frac{\pi d_c^2}{4},$$

а, следовательно, массу

$$m_c = V_c \rho_c = L \frac{\pi d_c^2}{4} \rho_c$$

и количество вещества

$$n_c = \frac{m_c}{M_c} = \frac{\pi d_c^2 L \rho_c}{4M_c}.$$

Согласно реакции получения **B**,

$$n_{\text{Ag}} = 4n_c = \frac{\pi d_c^2 L \rho_c}{M_c}.$$

В тоже время, объем одной наночастицы серебра равен

$$V_{1\text{Ag}} = \pi \frac{d_{1\text{Ag}}^3}{6},$$

ее масса –

$$m_{1\text{Ag}} = V_{1\text{Ag}} \rho_{\text{Ag}} = \frac{\pi d_{1\text{Ag}}^3}{6} \rho_{\text{Ag}},$$

количество вещества

$$n_{\text{Ag}} = \frac{m_{\text{Ag}}}{M_{\text{Ag}}} = \frac{\pi d^3 \rho_{\text{Ag}}}{6M_{\text{Ag}}}$$

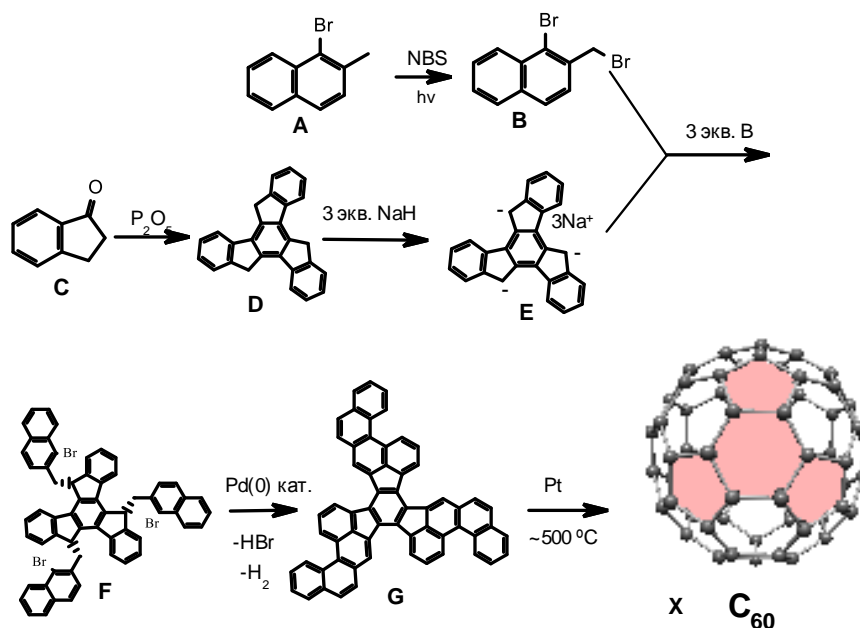
Тогда среднее число наночастиц серебра, приходящееся на каждые 100 нм волокна (изменением длины волокна в ходе реакции пренебрегаем), равно:

$$k = \frac{\frac{\pi d_c^2 L \rho_c}{M_c}}{\frac{\pi d_{\text{Ag}}^3 \rho_{\text{Ag}}}{6M_{\text{Ag}}}} = \frac{\pi d_c^2 L \rho_c \cdot 6M_{\text{Ag}}}{\pi d_{\text{Ag}}^3 \rho_{\text{Ag}} \cdot M_c} = \frac{d_c^2 L \rho_c \cdot 6M_{\text{Ag}}}{d_{\text{Ag}}^3 \rho_{\text{Ag}} \cdot M_c} = \frac{25^2 \cdot 100 \cdot 1,5 \cdot 6 \cdot 108}{15^3 \cdot 10,5 \cdot 162} \approx 10,6$$

шт.

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

1.



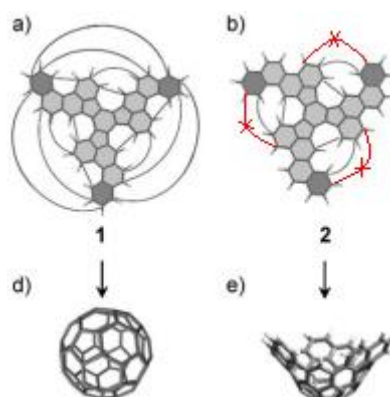
При свободнорадикальном бромировании **A** одним эквивалентом NBS происходит замещение протона в метильной группе с образованием **B**. Под действием P_2O_5 происходит конденсация молекул **C**. Поскольку **D** не содержит кислорода, то можно заключить, что это продукт конденсации 3-х молекул **C** (эту 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):

