

## Химия

### Задача 1. Химическое эмодзи

Наш старый добрый знакомый, агент, осуществляющий шпионаж в нанобиологическо-исследовательском федеральном инновационном городе-агломерации (НИФИГА), выяснил структуры крайне важных для задач Центра изомерных соединений **X** и **Y**.

Для шифрования структуры этих соединений он использовал специальные пиктограммы - эмодзи, установив соответствующее расширение для браузера. Соединение **X** в полученной шифровке выглядит так:



А соединение **Y** так:



1. Попробуйте установить возможные структуры **X** и **Y**. (6 баллов)
2. Существуют ли еще вещества, изомерные **X** и **Y**:
  - а) относящиеся с ними к одному классу соединений; (1 балл)
  - б) обладающие схожей биологической активностью? (1 балл)
3. Какую пространственную структуру будут иметь **X** и **Y** в водном растворе?(0.5 балла)
4. Объясните, почему в случае обработки соляной кислотой в жестких условиях соединений **X** и **Y** продукты реакции отличаются только по одной позиции. (1.5 балла)

#### Решение:

1. С учетом того, что шпионаж осуществляется в нанобиологическом центре, а также того факта, что соединения, структуры которых высылал агент в предыдущий раз (смотри задачу "пептидное какуро" заочного тура наноолимпиады 2014 г.), – олигопептиды, можно предположить, что и в этот раз мы имеем дело с пептидами. Понятно, что для каждой пиктограммы (или их комбинации, что утяжеляет ситуацию) необходимо подобрать соответствующую аминокислоту. Значительно упрощает ситуацию знание того факта, что соединения **X** и **Y** являются изомерами, что говорить о схожести их аминокислотных последовательностей. Например, изображение сыра или героя анимационного сериала "Чип и Дейл спешат на помощь" Рокфóра (англ. Monterey Jack) или Рокки - самца мыши, имеющего сильнейшую, непреодолимую тягу к сыру, однозначно указывает на остаток аминокислоты тирозин, чье название произошло именно от названия данного пищевого продукта. Более сложная ситуация возникает с наличием в обоих случаях за скобками эмодзи в виде недовольного, кислого выражения лица. С учетом того, что изображение злакового и листового растения встречается в обоих соединениях, можно догадаться, что "кислая" мордочка кодирует дефиницию кислота в случае аспарагиновой (изображение спаржи) и

глутаминовой (глютен, клейковина как группа белков, обнаруженных в ряде злаков) кислот. Шелковое платье и рубашка из аналогичного материала указывают на серин. Английское обозначение ДНК (DNA) отсылает к гистидину, чье название произошло от гистонов - широкого класса ядерных белков. Цифровые обозначения соответствуют молярным массам соответствующих аминокислот, данных с точностью до второго знака после запятой. Белый квадрат в противовес творчеству Казимира Малевича подразумевает под собой или лейцин, или изолейцин (от др.-греч. λευκός - белый).

Отсюда структуры **X** и **Y** с учетом невозможности проведения различия между лейцином и изолейцином:

**X:** Asp-Tyr-Leu-Gln-Ser-Hys или Asp-Tyr-Ile-Gln-Ser-Hys,

**Y:** Asn-Leu-Ser-Glu-Hys-Tyr или Asn-Ile-Ser-Glu-Hys-Tyr.

(по 1,5 баллу за структуру, всего 6 баллов)

2.

а) Вещества, изомерные **X** и **Y** и являющиеся гексапептидами, конечно, существуют: их легко получить путем перестановки искомым аминокислот между соответствующими позициями (например, перестановка местами остатков гистидина и серина в соединении **X**).

б) биологическая активность пептидов крайне трудно предсказуема, исходя из их первичной аминокислотной последовательности: это означает, что однозначный ответ на данный вопрос представить невозможно. (по 1 баллу за каждый пункт, всего 2 балла)

3. Образование регулярной вторичной структуры в крайне небольших пептидах **X** и **Y** не происходит, что означает их нахождение в водном растворе в развернутом состоянии, которое стабилизируется случайными (заранее непредопределенными) внутри- и межмолекулярными связями. (0,5 балла)

4. Аспарагин и глутамин в условиях полного гидролиза пептидов гидролизуются до аспарагиновой и глутаминовой кислот, соответственно. Тем самым, отличие продуктов гидролиза по одной позиции будет объясняться наличием в растворах лейцина и изолейцина. (1,5 балла)

## **Задача 2. Синтез неорганических наночастиц**

Для получения этих нанообъектов использовали бесцветные кристаллы **X**, растворимые в воде. При нагревании на воздухе вещество **X** разлагается, превращаясь в желтый порошок **Y** и выделяя летучие продукты с резким специфическим запахом, среди них – летучую жидкость **A** (содержит 27.6% кислорода по массе), неограниченно растворимую в воде. Из 15.16 г **X** может быть получено 8.92 г **Y**. Далее 66.9 мг **Y** растворили в 1 мл органической кислоты **B** (содержит 76.6% углерода по массе и обесцвечивает бромную воду).

Реакционную смесь нагрели до 90 °С в атмосфере азота. После того, как все вещество **Y** перешло в раствор, увеличили температуру и ввели в реакционную смесь по каплям рассчитанное количество триметилсилилсульфида. Через несколько минут наблюдали образование наночастиц **Z**.

1. Определите формулы веществ **A**, **B**, **X**, **Y**, **Z**, запишите уравнения всех описанных реакций. **(6 баллов)**
2. Рассчитайте массу триметилсилилсульфида, который ввели в реакцию. Предложите, каким образом можно варьировать размер наночастиц. Как называют подобные нанобъекты и где их используют? **(3 балла)**
3. Какое тривиальное название имеет вещество **X**? **(1 балл)**

**Решение:**

**X** –  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , свинцовый сахар

**Y** –  $\text{PbO}$

**Z** –  $\text{PbS}$

**A** – ацетон  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$

**B** – олеиновая кислота  $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$

Размер квантовых точек варьируют, меняя концентрации, температуру, скорость добавления реагентов

**Задача 3. Наночастицы в материале**

Для получения наночастиц **X** в неорганическом материале **Y** исследователь использовал простые вещества **A** и **B**. Вещество **A** медленно переходит в раствор под действием концентрированной соляной кислоты, а вещество **B** растворяется в соляной кислоте только при одновременном пропускании газа **C**. При смешении этих растворов через некоторое время выделяется окрашенный осадок **D**, содержащий 59.4% элемента **A** и 24.6% элемента **B** по массе.

1. В какой неорганический материал **Y** вводят осадок **D**? В каких условиях происходит образование наночастиц? Какую окраску придают они материалу и чем она обусловлена?

Приведите историческое название материала. **(3 балла)**

2. Определите, что представляют собой вещества **A**, **B**, **C**, если известно, что **A** реагирует с **C** с образованием летучей жидкости, которая при взаимодействии с перегретым водяным паром образует белый порошок, содержащий 78.8% элемента **A** по массе. **(3 балла)**
3. Приведите уравнения всех упомянутых реакций. Определите, сколько атомов **A** в садке **D** приходится на один атом **B**? **(4 балла)**

**Решение:**

**A** – олово

**B** – золото

**C** – хлор

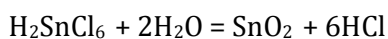
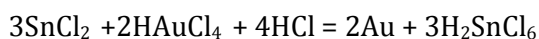
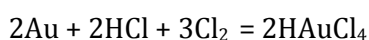
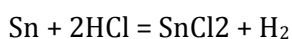
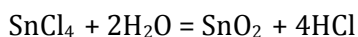
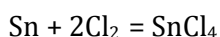
D – диоксид золота, допированный золотом («кассиев пурпур»). Его состав примерно  $\text{Au} \cdot 4\text{SnO}_2$ , мольное соотношение  $\text{Sn} : \text{Au} = 4 : 1$ .

X – наночастицы золота

Y – стекло

Историческое название – золотой рубин

Белый порошок –  $\text{SnO}_2$ .



#### **Задача 4. Наноалмазы**

Наноалмазы – углеродный материал, состоящий из частиц алмаза с характерным размером 6 нм. Частицы считаются сферическими, и характерный размер – это диаметр.

1. А как делают наноалмазы на практике? Прокомментируйте возможность использования следующих методов:

- а) дробление ювелирного алмаза;
- б) восстановление  $\text{CO}_2$  на катализаторе при комнатной температуре;
- в) взрыв углеродосодержащих веществ;
- г) обработка углеродной сажи высоким давлением ( $10^4$  бар) при температуре жидкого азота.

Ответ начните со слов «да» или «нет», таким образом, обозначьте свое отношение к возможности использования метода, а затем объясните свою точку зрения – на это вам дается не более 10 слов.

**(по 1 баллу за каждый комментарий)**

Наноалмазы постепенно входят в нашу жизнь. Перед вами продукт массового производства: грифели для карандашей компании Митсубиси, содержащие наноалмазы.

Каждый грифель содержит 4 миллиарда наноалмазов.

2. Грифель из наноалмаза – это композиционный материал, или композит. На примере нашего грифеля объясните, чем композит



отличается от химического соединения? В ответе должно быть не более двух предложений. **(1 балл)**

3. Какой недостаток грифеля исправляется за счет добавки наноалмазов? (Ответьте одним словом!) **(0.5 балла)**

4. Глядя на коробку, оцените среднее расстояние между центрами частиц наноалмаза в грифеле. **(2.5 балла)**

5. Сколько наноалмазов находится в слове «алмаз», если длина линии, изображающей это слово, составляет 15 см при ширине 0.25 мм? Если грифель использовать полностью, минимальная длина линии той же толщины, что и в слове «алмаз», составит 6 км. **(1 балл)**

**Решение:**

1. а) Нет, можно, но слишком дорого. (б) Нет, получится графит, а не алмаз. (в) Да, при взрыве устанавливаются высокие температуры и давления, нужные для возникновения алмаза. г) Нет, образуется графит, температура синтеза – низкая.

2. Грифель состоит из графита и алмаза, не связанных химическими связями. При образовании химического соединения обязательно возникают новые химические связи.

3. Ломкость.

4. На коробке внизу есть размеры грифеля. Разумно принять, что 0.5 мм – это диаметр грифеля (для радиуса тонкого грифеля это слишком много), 60 мм – его длина.

Объем одного грифеля составляет.

$$V = \pi r^2 L = \pi \times (0.25)^2 \times 60 = 11.78 \text{ mm}^3 = 11.78 \times 10^{-9} \text{ m}^3$$

На один наноалмаз приходится объем

$$v = 11.78 \times 10^{-9} \text{ m}^3 : 4 : 10^9 = 2.9 \times 10^{-18} \text{ m}^3$$

Положим, что наноалмазы находятся в центре кубов объема  $v$ . Расстояние между центрами соседних алмазов составит

$$r = \sqrt[3]{2.9 \times 10^{-6}} = 1.4 \times 10^{-6} \text{ m}$$

5. Нам необходимо определить объем линии в слове «алмаз». Длина  $l=15$  см и ширина линии  $w=0,25$  мм нам известны. Остается определить толщину. По условию задачи, грифель способен прочертить линию длиной в 6 км. Причем, эта длина названа минимальной. Поскольку толщина линии  $h$  фиксирована (она такая же, как в слове «алмаз») минимальная длина  $L = 6$  км соответствует максимальной ширине линии. Эта максимальная ширина соответствует диаметру не заточенного грифеля,  $d = 0.5$  мм. Следовательно, мы можем определить  $h$

$$h \times d \times L = 0.5 \times 10^{-3} \times 6 \times 10^3 \times h = V_{\text{грифеля}} = 11.78 \times 10^{-9} \text{ м}^3$$

$$h = 3.9 \times 10^{-9} \text{ м}$$

Объем грифеля взят из решения (4). Объем линии, составляющей слово «алмаз»

$$h \times w \times l = 3.9 \times 10^{-9} \times 0.25 \times 10^{-3} \times 0.15 = V_{\text{линии}} = 1.5 \times 10^{-13} \text{ м}^3$$

Количество алмазов в линии

$$\frac{V_{\text{линии}}}{V_{\text{грифеля}}} \times 4000000000 = \frac{1.5 \times 10^{-13} \text{ м}^3}{11.78 \times 10^{-9} \text{ м}^3} \times 4000000000 = 0.51 \times 10^5 \text{ наноалмазов}$$

### Задача 5. Нанокатализ

25 лет тому назад в научной литературе появилось новое понятие – «нанокатализ».

Известно, что катализаторы – это вещества, увеличивающие скорость химических реакций и не расходующиеся в ней. Если каталитическое действие производят частицы размером в 1-100 нм, то говорят о нанокатализе и нанокатализаторе. Часто катализаторами являются металлы: золото, платина, железо и т.п.

1. Объясните, почему при измельчении металла-катализатора каталитическое действие одного и того же количества металла усиливается. Ответ должен содержать не более 10 слов без учета предлогов. **(1 балл)**

2. Каталитическое действие оказывает не вся металлическая частица, а особые, небольшие ее части, активные центры, состоящие часто из одного-двух атомов. Пусть металлический катализатор имеет форму кубика. Мы разделили этот кубик на 100 одинаковых более мелких кубиков. Скорость каталитической реакции в расчете на грамм катализатора выросла при этом:

а) приблизительно в 5 раз;

б) приблизительно в 100 раз.

В каких точках кубиков находятся каталитические центры в каждом случае? **(3 балла)**

3. Реакция  $\text{CO} + 1/2 \text{O}_2 = \text{CO}_2$  катализируется кластерами золота. Кластеры имели форму полушарий, закрепленных на подложке, сделанной из оксида титана. Скорость реакции (в расчете на грамм золота) увеличивалась пропорционально уменьшению квадрата радиуса полушария. Где располагались каталитические центры? **(2 балла)**

4. В минуту на одном каталитическом центре металла диссоциирует на атомы 6000 молекул  $\text{A}_2$ . Катализатор имеет форму кубиков. При разбиении каждого кубика на 100 более мелких кубиков скорость химической реакции возрастает в 100 раз. У нас есть 1 г металла, его плотность равна  $d = 10.5 \text{ г/см}^3$ . Каково должно быть ребро кубика для того, чтобы в минуту на металле-катализаторе прореагировало  $10^{-2}$  моля  $\text{A}_2$ ? **(4 балла)**

**Решение:**

- 1) При измельчении катализатора увеличивается доля атомов в поверхностном слое. На них происходит катализ. (10 слов, не считая предлогов)
- 2) ) Активные центры находятся на поверхности кубиков. Есть три характерных расположения: – в вершинах, на ребрах и на гранях куба.

При расположении в вершинах деление одного кубика на сто кубиков приведет к увеличению числа активных центров в сто раз:

$$n = \frac{8 \text{ вершин} \times 100}{8 \text{ вершин}} = 100$$

$n$  – отношение числа активных центров после деления к числу активных центров до деления.

Посчитаем  $n$  при других расположениях При расположении на ребрах: объем кубика, полученного в результате деления

$$v = \frac{R^3}{100}$$

длина ребра этого куба

$$l = \left( \frac{R^3}{100} \right)^{\frac{1}{3}} = \frac{R}{4,64}$$

Увеличение длины всех ребер равно (приблизительно!) увеличению числа активных центров

$$n = \frac{R}{4.64} \times 100 \div R = 21.6$$

Если активные центры расположены на гранях

$$n = \left( \frac{R}{4.64} \right)^2 \times 100 \div R^2 = 4.64$$

В нашем случае активные центры расположены на гранях и в вершинах, соответственно.

- 3) Можно предположить два возможных расположения центра: на поверхности полусферы радиуса  $R$  или на окружности с радиусом  $R$ , где полусфера граничит с подложкой.

В первом случае, количество активных центров,  $m$ , в расчете на грамм катализатора при уменьшении  $R$  растет пропорционально  $1/R$



$$m \sim \frac{1}{2/3 \times \pi \times R^3} \times 2\pi R^2 \sim \frac{1}{R}$$

Первый множитель пропорционален количеству полусфер, второй – количеству активных центров на одной полусфере.

Во втором случае  $m$  растет при уменьшении радиуса полусферы пропорционально  $1/R^2$ :

$$m \sim \frac{1}{2/3 \times \pi \times R^3} \times 2\pi R \sim \frac{1}{R^2}$$

Первый множитель пропорционален количеству полусфер, второй – количеству активных центров на одной окружности.

В каталитической реакции окисления CO каталитические центры располагались на окружности, в местах контакта катализатора и подложки.

4) В минуту должно прореагировать  $10^{-2}$  моля, т.е.  $6 \cdot 10^{21}$  молекул. Каталитические центры расположены в вершинах куба (см. задачу 2). Необходимое количество кубиков

$$k = \frac{6 \times 10^{21}}{8 \times 6 \times 10^3} = 1.25 \times 10^{17}$$

В знаменателе – число молекул, реагирующих на активных центрах одного кубика в минуту. У нас есть

$$V = \frac{1 \text{ г}}{10.5 \text{ г} \times \text{см}^3} = 9.5 \times 10^{-2} \text{ см}^3$$

металла. Объем одного кубика и его ребро равны

$$v = \frac{9.5 \times 10^{-2}}{1.25 \times 10^{17}} = 7.6 \times 10^{-19} \text{ см}^3; l = \sqrt[3]{v} = 0.91 \times 10^{-6} \text{ см} = 9.1 \text{ нм}$$

### **Задача 6. Молекулярные моторы**

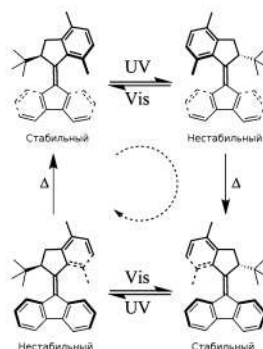
Исследования искусственных моторов, совершающих работу на молекулярном уровне, представляют большой интерес для нанотехнологий. Такие объекты играют важную роль в развитии движущихся молекулярных систем, таких как наномашин. Важнейшим преимуществом молекулярных моторов является способность превращать энергию в направленное движение. Для этого моторы могут использовать энергию химических превращений, света или переноса электрона.

Напряженные алкены являются одним из наиболее многообещающих классов синтетических молекулярных моторов благодаря их способности вращаться относительно центральной двойной связи C=C при фотохимической изомеризации. Такое вращение



включает две быстрых фотохимических стадии и две медленных термических стадии инверсии спирали.

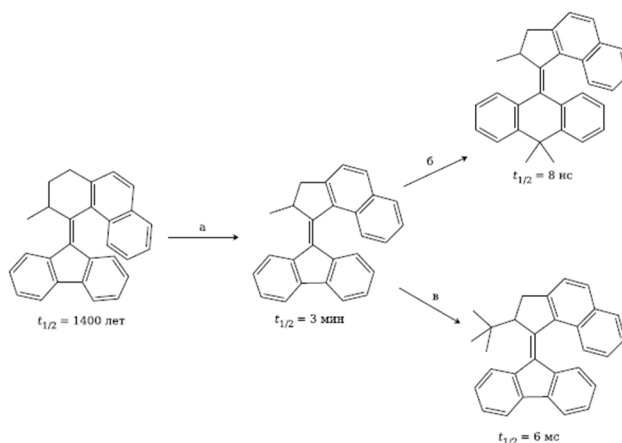
Для одного из моторов схема превращений приведена на рисунке ниже.



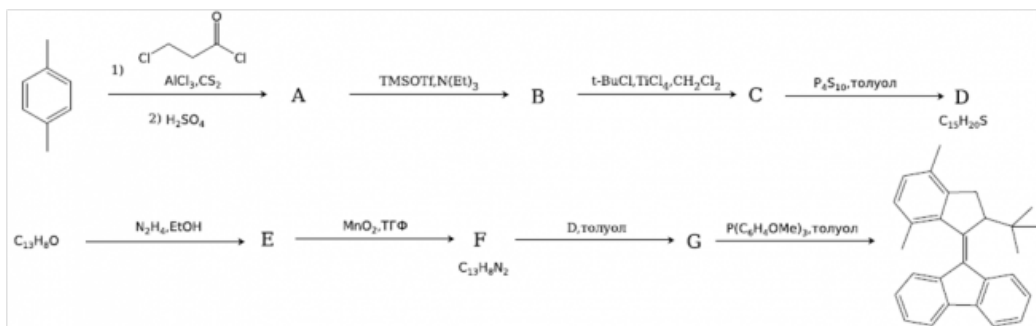
1. В зависимости от типа заместителей при двойной связи скорости вращения мотора может очень сильно отличаться. Как вы думаете, для чего могут быть полезны быстрые моторы, а для чего медленные? **(2 балла)**

На схеме ниже изображен ряд молекулярных моторов и периоды полупревращения ( $t_{1/2}$ ) для термической инверсии спирали при комнатной температуре.

2. Предложите объяснение разницы  $t_{1/2}$  для всех трех стрелок. **(3 балла)**



Недавно новый молекулярный мотор был синтезирован по следующей схеме:



3. Расшифруйте схему превращений, если известно, что соединение А не содержит хлора, а  $^1\text{H}$ - ЯМР спектр  $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{O}$  содержит только 4 пика, причем все они лежат в области 7-8 м.д. **(8 баллов)**.

4. Для нового мотора был проведен ряд измерений  $t_{1/2}$  для инверсии спирали при различных температурах. Известно, что инверсия спирали – реакция первого порядка. По данным, приведенным в таблице, рассчитайте энергию активации термической стадии и  $t_{1/2}$  при 25 °C. (2 балла)

Температура, °C	$t_{1/2}$ , мс
20	2.9
30	1.4
40	0.7

**Решение:**

1. Как медленные так и быстрые моторы могут представлять научный интерес. На первыхудобнее исследовать механизмы процесса и проверять новые гипотезы. Быстрые моторы болееполезны для прикладного применения. Во-первых, быстрые моторы реагируют на внешневоздействие значительно раньше, т.е. имеют меньшее время отклика. Более того, посколькумощность мотора пропорциональна угловой скорости, быстрые моторы могут быть значительномоощнее. (по 1 баллу за каждый тип)

2. Разница в скорости вращения в первую очередь будет определяться энергией активациитермической стадии, и соответственно высотой энергетического барьера инверсии. Рассмотримпо очереди все стрелки.

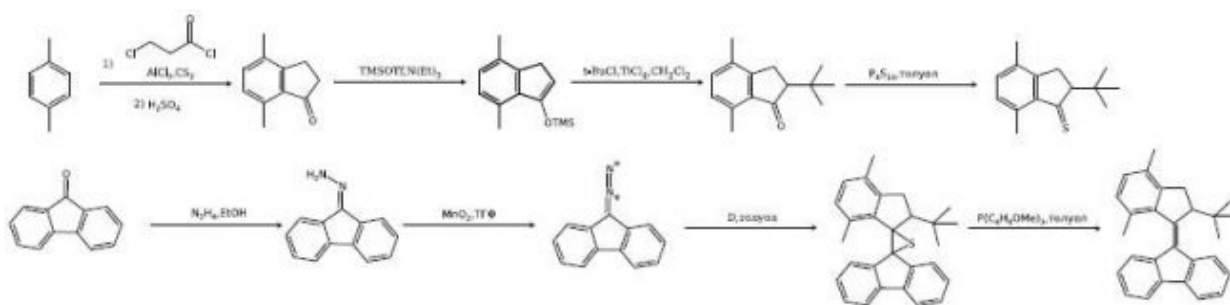
а) При уменьшении размера верхнего кольца увеличивается расстояние между ароматическимикольцами, что приводит к уменьшению энергии переходного состояния и, соответственно,значительному уменьшению энергии активации реакции.

б) С увеличением размера кольца в нижней системе растут энергии как нестабильнойконформации (за счет роста отталкивания между метильной группой и ароматической системойинижних колец), энергия переходного состояния также растет, но в меньшей степени, что опятьже приводит к уменьшению энергии активации.

в) Сильное увеличение размеров алкильного заместителя приводит к значительному ростуэнергии нестабильной конформации и, соответственно уменьшению энергии активации.

(по 1 баллу за объяснение)

3.



(по 1 баллу за структуру)

Для нового мотора был проведен ряд измерений  $t_{1/2}$  для инверсии спирали при различных температурах.

4. Задание можно решать либо по двум точкам, либо графически, строя уравнение Аррениуса в координатах  $\ln(k)$  от  $1/T$ . Рассчитанная энергия активации = 54.0 кДж/моль,  $t_{1/2}=2.0$  мс. (2 балла за расчет, 1 балл за числа).

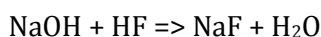
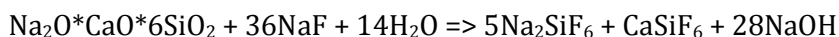
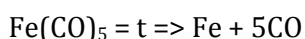
### Задача 7. Железный шар

Искусные кузнецы гномов творили из металла чудеса: оружие и доспехи, тончайшие украшения и огромные металлические статуи. Каждый год они собирались на турнир и показывали свои лучшие изделия. Кобдик также решил поучаствовать в турнире, создав небывалое творение из железа.

Для своего шедевра он сначала изготовил полый стеклянный шар, внутренним диаметром 0.5 м. Далее Кобдик откачал воздух и наполнил шар парами карбонила железа при температуре 70 °С и давлении 0.02 атм. После этого Кобдик герметично закрыл шар и прокалил его при температуре 200 °С. Когда давление в шаре стабилизировалось, юный гном открыл шар, выкачал из него газ и быстро заполнил шар аргоном. Затем Кобдик поместил шар в раствор фторида натрия и удалил стеклянную матрицу. В итоге получилась идеальная металлическая сфера, из которой Кобдик выкачал аргон, наполнил её водородом до давления 1 атм и понёс на соревнование.

1. Напишите уравнения протекающих реакций. **(3 балла)**
2. Рассчитайте толщину стенок сферы. **(3 балла)**
3. Рассчитайте подъёмную силу (в г), которую развивает данная сфера при комнатной температуре. **(2 балла)**
4. Насколько устойчиво будет изделие Кобдика на воздухе? Почему? **(1 балл)**

**Решение:**



$$\text{Объём сферы } \frac{4\pi R^3}{3} = 0,0654 \text{ (м}^3\text{)} = 65,44 \text{ (л)}$$

$$pV = nRT$$

$$0,02 \cdot 101325 \cdot 0,0654 = n \cdot 8,314 \cdot 473, \text{ откуда } n \text{ равно } 0,0337 \text{ (моль)}$$

$$\text{Масса железа равна } 1,888 \text{ г (} m = A_r(\text{Fe}) \cdot n \text{)}$$

$$\text{Объём железа равен } V = 1,888 / 7,87 = 0,24 \text{ (см}^3\text{)}$$

$$\text{Площадь поверхности сферы рассчитывается по формуле } S = 4 \cdot \pi R^2 = 0,785 \text{ м}^2 = 7850 \text{ (см}^2\text{)}$$

$$\text{Толщина слоя железа равна } V/S = 0,24 / 7850 = 3,057 \cdot 10^{-5} \text{ (см)} = 0,3057 \text{ (мкм)} = 305,7 \text{ нм}$$

Сфера наполнена водородом. 1 моль водорода в воздухе создаёт подъёмную силу в 27 г. ( $M_r(\text{возд}) = 29$ ,  $M_r(\text{H}_2) = 2$ ) Подъёмная сила зависит от температуры воздуха и, например, для 0°С она будет равна 78,88 г. После вычитания массы оболочки шара – 77 г. Принимаются и другие варианты ответа, если они грамотно учитывают температуру.

Железный шар будет неустойчив, так как железо является активным металлом и будет окисляться. Если толщина защитной оксидной плёнки для пассивации компактного куска железа будет больше, чем толщина собственно плёнки железа в шаре – то он окислится полностью. Если меньше – то он окислится с поверхности.

### **Задача 8. Концентрированные белки**

В неорганической химии зачастую работают с 1 М – 5 М растворами кислот и щелочей, в то время как в биохимии обычны концентрации белков менее 10 мкМ.

1. Сможет ли биохимик приготовить 1 М раствор белка<sup>1</sup> в воде или каком-нибудь другом растворителе? А приготовить 5 М раствор каких-либо сферических наночастиц? Ответы обоснуйте. **(4 балла)**

Растворы белков с максимально возможными концентрациями используются природой там, где требуется наибольшая функциональность в минимальном объеме.

2. Приведите примеры двух таких растворов в человеческом организме, если их локальные объемы различаются более чем в 10<sup>8</sup> раз. Как называются белки, образующие эти два раствора, и зачем понадобилось их концентрировать? Почему организмом при этом используются именно растворы, а не твердые материалы? **(3.5 балла)**

Функции и размеры белков могут определять их концентрацию в организме. Например, расстояния между молекулами фибриногена в плазме крови подобраны близкими к их длине для того, чтобы при повреждениях сосудов быстро образовывать трехмерную сетку фибрина («забывающую» поврежденный сосуд, см. рисунок) и останавливать кровотечение.

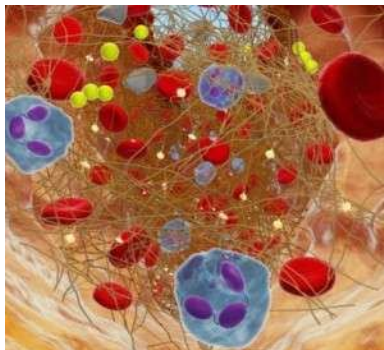


Рис. Трехмерная сетка фибрина

3. Оцените молярную (моль/л) и массовую (г/л) концентрации фибриногена в плазме, если его молекула имеет длину около 50 нм и содержит около 3 000 аминокислотных остатков (считать, что фибриноген целиком состоит из аминокислот). **(2.5 балла)**

При расчетах можно использовать следующие справочные данные:

- средняя молекулярная масса аминокислотного остатка 110 Да;
- средняя плотность белков 1.38 г/мл.

<sup>1</sup> Белком, согласно ИЮПАК, будем считать пептид, содержащий не менее 50 аминокислотных остатков.

#### **Решение:**

1. Сможет ли биохимик приготовить **1М** раствор белка в воде или каком-нибудь другом растворителе? А приготовить **5М** раствор каких-либо сферических наночастиц? Ответы обоснуйте. **(4 балла)**

1) Наночастицы любого вещества, будь то белок или фуллерен, обладают массой и размером. При этом, наночастицы, как любое твердое вещество, сложно сжимаемы; если объем 1 моля наночастиц окажется больше 1 литра, то, дополнительно добавив растворитель, мы уже не сможем уместить получившийся раствор в 1 л. Оценим концентрации частиц в твердых веществах, состоящих из плотно упакованных наночастиц: чтобы была возможность приготовить растворы, эти концентрации должны оказаться строго меньше заданных в условии.

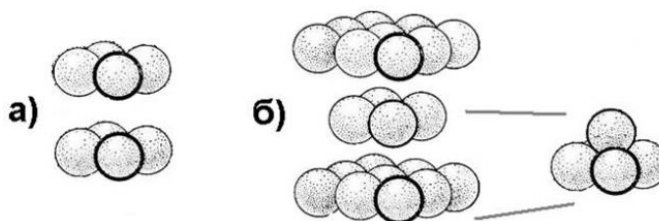
Очевидно, что чем меньше частицы, тем больше их может поместиться в 1 литре.

Поскольку для одной частицы  $V = m/\rho$ , то наименьший занимаемый объем при фиксированной плотности будет у частицы с минимальной массой. Значит, наибольшей концентрацией (из расчета на 1 л) будет обладать белок с минимальной массой частиц, т.е. с минимально возможным для белка числом остатков из самой легкой аминокислоты. Это будет (Gly)<sub>50</sub>, масса одного остатка Gly равна 75 – 18 = 57 Да, всего белка 57·50 + 18 ≈ 2,9 кДа (полным баллом также оценивался расчет массы «усредненного» белка из 50 аминокислот с массой 110·50 + 18 ≈ 5,5 кДа).

Рассмотрим 1 л белка (Gly)<sub>50</sub> (10<sup>3</sup> см<sup>3</sup>). В качестве оценки сверху рассчитаем мольную концентрацию белка в самом себе, грубо считая, что его молекулы полностью заполняют весь объем без пустот (при наличии пустот число частиц и, соответственно, их концентрация будет меньше). Количество белка в 1 литре тогда составит:  $\rho \cdot V / M = 1,38 \cdot 10^3 / 2900 = 0,48$  моль, то есть 1М раствор белка даже теоретически невозможно приготовить ни в воде, ни в любом другом растворителе.

2) Повторим ту же схему решения для сферических **наночастиц**. В этом случае, ни масса ни плотность частицы не известны, однако в решении они и не понадобятся, поскольку мы можем сразу оценить минимальный размер (диаметр) частиц – **1 нм**.

Если сферические частицы упакованы «как кубики» (рис. а, центры частиц лежат в вершинах куба с ребром 1нм), то на одну частицу приходится объем (1·10<sup>-9</sup>)<sup>3</sup> м<sup>3</sup>, в 1 л (1·10<sup>-3</sup> м<sup>3</sup>) будет содержаться  $1 \cdot 10^{-3} / (1 \cdot 10^{-9})^3 = 1 \cdot 10^{24}$  частиц или  $1 \cdot 10^{24} / N_A = 1 \cdot 10^{24} / 6,02 \cdot 10^{23} = 1,66$  моль частиц.



Однако, если в упаковке рис (а) каждый второй слой «сдвинуть» так, чтобы он попал в лунки предыдущего слоя, то частицы упакуются плотнее (рис. б). При этом расстояние между слоями уменьшится в 1,4 раза (от 2R до R; R – высота квадратной пирамиды, все стороны которой равны 2R, рис. б). Соответственно концентрация увеличится до  $1,66 \cdot 1,4 \approx 2,3M$ , но и так не сможет достигнуть 5M. Полным баллом оценивались работы с любым вариантом упаковки сферических наночастиц.

Значит, 5M раствор наночастиц нельзя получить даже теоретически.

2. Приведите два примера, где в человеческом организме содержатся такие концентрированные растворы, если их локальные объемы различаются более чем в 10<sup>8</sup> раз.

Как называются белки, образующие эти два раствора, и зачем понадобилось их концентрировать? Почему организмом при этом используются именно растворы, а не твердые материалы? (3,5 балла)

а) **Гемоглобин** в эритроците – концентрация до 370 г/л.

б) Попробуем логически вывести вторую «емкость» с концентрированным раствором белка. Поскольку объем пропорционален третьей степени линейного размера, размеры «емкостей» будут отличаться более чем в  $(1 \cdot 10^8)^{1/3} \approx 500$  раз. При размере эритроцита около 10 мкм объем второй «емкости» будет либо меньше **20** нм, либо больше **5** мм. Первый вариант сравним с размерами самих белков (заведомо исключаются органеллы клеток, сложно подобрать что-либо разумное). Поскольку большинство растворов белков прозрачны (гемоглобин – скорее исключение, связанное с наличием атома переходного металла), то нужно представить себе, где в человеческом теле нужны прозрачные «емкости», чьи размеры > 5 мм. Это – хрусталики в глазах (диаметр ~9-10 мм) (с натяжкой также можно назвать роговицу и белок альбумин). Используя Интернет несложно найти, что основной белок хрусталика - **кристаллин** (массовая доля превышает 50%).

Чтобы объяснить, зачем понадобились именно концентрированные растворы белков, необходимо понять, какие функции выполняют эритроциты и хрусталики, и представить, почему они не смогут эффективно работать, если их содержимое разбавить водой, или же оно затвердеет (закристаллизуется).

с) Максимально возможные концентрации белков были нужны чтобы:

- **эритроцит**: увеличить емкость по кислороду и углекислому газу (уменьшить затраты на транспорт газов в организме)

- **хрусталик**: получить максимальный показатель преломления в минимальном объеме. Это позволяет уменьшить габариты хрусталика и, соответственно, глаза, а также улучшает его физико-биологические характеристики (например, скорость и легкость фокусировки).

д) В твердых телах молекулы вещества «фиксированы» около своих положений, поэтому, в отличие от растворов, твердые тела не могут так же обратимо свободно менять свою форму, и имеют гораздо более низкую реакционную способность. Скорость реакций с газами для эритроцита критична, поэтому его нельзя заполнить твердым гемоглобином. Возможность изменения формы эритроцита также важна для увеличения скорости газообмена: «протискиваясь» сквозь узкие капилляры, эритроцит может приобретать форму бочонка, обеспечивая при этом более тесный контакт внутреннего содержимого и стенок капилляров, т.о. ускоряя газообмен с окружающими тканями. При этом эритроцит может «катиться» как гусеница танка по капилляру (раствор внутри эффективно перемешивается), что также ускоряет процессы газообмена.

Для хрусталика же пластичность формы дает возможность фокусировать взгляд на разных расстояниях.

3. Оцените молярную (моль/л) и массовую (г/л) концентрации фибриногена в плазме, если его молекула имеет длину около 50 нм и содержит около 3 000 аминокислотных остатков (считать, что фибриноген целиком состоит из аминокислот). (2,5 балла)

При решении этого пункта допускалось любое оценочное упрощение/предположение о взаимном расположении молекул. Например, что все молекулы находятся в центре

прямоугольных параллелепипедов со сторонами 50x50x100 нм. Тогда на одну молекулу приходится объем  $50 \cdot 10^{-9} \cdot 50 \cdot 10^{-9} \cdot 100 \cdot 10^{-9} = 2,5 \cdot 10^{-22} \text{ м}^3$  или  $2,5 \cdot 10^{-19} \text{ л}$ . В 1л плазмы будет  $1/(2,5 \cdot 10^{-19}) = 4 \cdot 10^{18}$  молекул фибрина, что составит  $4 \cdot 10^{18}/N_a = 6,6 \cdot 10^{-6}$  моль/л или **6,6 мМ**.

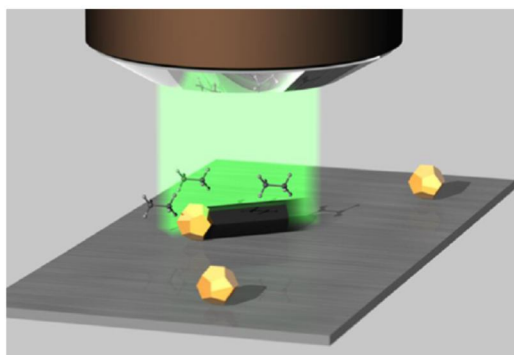
Массовая концентрация составит  $n \cdot M = 6,6 \cdot 10^{-6} \cdot 110 \cdot 3000 = 2,2 \text{ г/литр}$ .

Если же при решении считать, что на одну молекулу приходится куб с ребром 50нм, то все концентрации получатся в 2 раза больше.

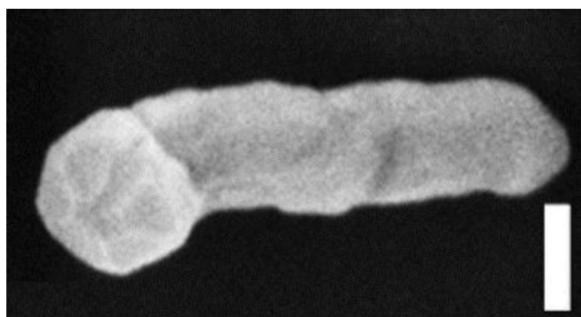
Важно отметить, что, несмотря на довольно грубые приближения и допущения, мы получаем очень близкий к реальности результат: в норме литр плазмы содержит **2 – 4 г** фибриногена.

### **Задача 9. Фотосинтез полупроводника**

Рост наночастиц предложено контролировать с помощью лазера. Для синтеза полупроводниковых нанонитей, состоящих из простого вещества X, используют лазерное облучение наночастиц золота диаметром 140 нм, нанесенных на мембрану из нитрида кремния и находящихся в атмосфере аргона с 0.2% содержанием газа Y.



1. Установите формулы веществ X и Y, если известно, что Y – бинарное соединение, содержащее 96.00% элемента X по массе. (2 балла)
2. Напишите уравнение реакции, происходящей при синтезе. Предположите роль лазерного излучения. Как называется данный метод синтеза наночастиц? (2 балла)



Электронное изображение нанонити X  
(длина вертикального отрезка 100 нм)

3. Оцените длину нанонитей и число атомов X в ней. Плотность вещества X найдите самостоятельно. (3 балла)



**Решение:**

1. Массовая доля второго элемента в Y мала, можно предположить, что это – водород. Обозначим формулу гидрида XH<sub>n</sub>. Массовая доля X дана с высокой точностью, поэтому стоит в расчетах брать нецелые атомные массы. Из уравнения

$$\frac{M(X)}{M(X) + 1.008n} = 0.9600$$

находим: M(X) = 24.19n. При n = 3 получаем M(X) = 72.57 г/моль, что соответствует германию. Брутто-формуле GeH<sub>3</sub> соответствует молекулярная формула Ge<sub>2</sub>H<sub>6</sub> – дигерман. X – Ge, Y – Ge<sub>2</sub>H<sub>6</sub>.

Другие варианты решения, такие как C<sub>4</sub>H<sub>2</sub> и др., не удовлетворяют условию на массовую долю с требуемой точностью. Например, в C<sub>4</sub>H<sub>2</sub> ω(C) = 4·12.01/(4·12.01+2·1.008) = 0.9597 вместо 0.9600.

2. Роль лазерного излучения состоит в разогреве частицы катализатора, на поверхности которой происходит разложение дигермана:



Такой метод получения наночастиц называется химическое осаждение из газовой фазы (CVD – chemical vapor deposition). В данном случае химическое осаждение оказывается лазерно-индуцированным.

3. Из рисунка видно, что нанонить можно приближенно представить лежащим на боку цилиндром с диаметром 100 нм и высотой около 400 нм. Зная объем цилиндра, можно найти его массу (плотность германия – 5.323 г/см<sup>3</sup>), количество вещества и число частиц:

$$N(\text{Ge}) = \nu N_A = \frac{m}{M} N_A = \frac{\rho V}{M} N_A = \frac{\rho \frac{\pi d^2}{4} h}{M} N_A =$$

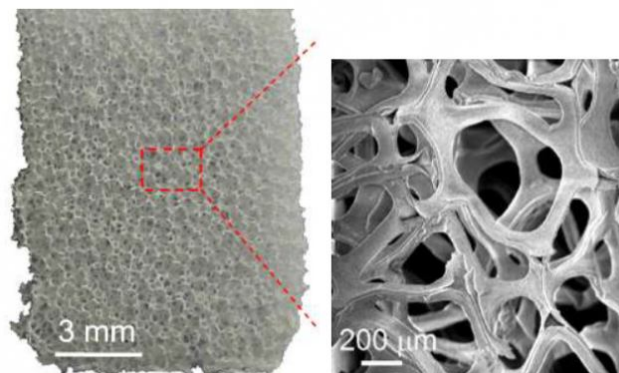
$$= \frac{5.323 \cdot \frac{\pi}{4} \cdot (100 \cdot 10^{-7})^2 \cdot 400 \cdot 10^{-7}}{72.57} \cdot 6.02 \cdot 10^{23} = 1.4 \cdot 10^8 = 140 \text{ миллионов}$$

В качестве правильной принималась любая оценка порядка сотен миллионов атомов.

**Задача 10. Пористый изолятор**

Пористый материал на основе бинарного вещества X был приготовлен следующим образом. Твердое вещество Y с высоким содержанием водорода (19.6% по массе) испарили при нагревании, и пары (они оказались легче кислорода) выдерживали в течение часа над нагретым до 1000 °C пористым никелем. Полученный материал покрыли тонким слоем полимера (ПММА), затем выдержали в 3 M соляной кислоте, тщательно промыли дистиллированной водой и отожгли в течение часа при 700 °C для удаления полимера.

Получили сверхлегкий пористый материал с плотностью 1.6 мг/см<sup>3</sup>, обладающий очень низкой электропроводностью.

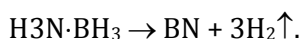


Внешний вид материала X и его микроструктура

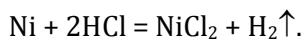
1. Установите формулы веществ X и Y, напишите два уравнения реакций, происходящих при синтезе материала. **(3 балла)**
2. При каких температурах этот материал будет легче воздуха (давление нормальное)? **(2 балла)**
3. Считая радиусы атомов, входящих в состав X, примерно равными 0.1 нм, оцените долю пустого пространства в полученном материале. **(3 балла)**
4. Предложите еще два способа синтеза вещества X. Пригодны ли они для синтеза наноматериалов? **(2 балла)**

**Решение:**

1. На  $n$  атомов водорода массой  $1.008n$  а.е.м. в веществе Y приходится  $1.008n/0.196 - 1.008n = 4.135n$  а.е.м. массы остальных элементов. При  $n = 6$  получаем  $4.135 \cdot 6 = 24.81$  а.е.м., что соответствует фрагменту BN. Брутто-формула Y –  $\text{BNH}_6$ . Пары Y легче кислорода, поэтому брутто-формула совпадает с молекулярной. Y – аддукт  $\text{H}_3\text{N} \cdot \text{BH}_3$ . При его сильном нагревании происходит последовательное отщепление трех молекул водорода и образуется полимерный нитрид бора BN (бинарное вещество X).



Трехмерная полимерная сетка нитрида бора заполняет пустоты в пористой подложке никеля, которая затем растворяется в соляной кислоте:



2. Плотность пористого материала мало зависит от температуры, но от нее зависит плотность воздуха, которая при охлаждении увеличивается:

$$\rho(\text{возд}) = \frac{PM}{RT} = \frac{101.3 \cdot 29}{8.314T} > 1.6 \text{ г/л},$$

откуда  $T < 221 \text{ К}$ . Разумеется, температура должна при этом быть выше температуры кипения азота и кислорода. При этих условиях плотность пористого нитрида бора будет меньше плотности воздуха.

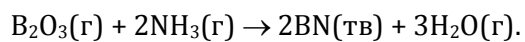
3. Каждый атом бора или азота занимает объем около  $4/3\pi r^3 = 4/3\pi \cdot (10^{-8} \text{ см})^3 = 4.2 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$ . Возьмем  $1 \text{ см}^3$  материала массой  $1.6 \text{ мг}$  и найдем общее число атомов:

$$N_{\text{ат}} = 2N_{\text{BN}} = 2N_{\text{AV}}(\text{BN}) = 2 \cdot 6 \cdot 10^{23} \cdot 1.6 \cdot 10^{-3} / 24.8 = 7.7 \cdot 10^{19}.$$

Общий объем всех атомов:  $V = 7.7 \cdot 10^{19} \cdot 4.2 \cdot 10^{-24} = 3.2 \cdot 10^{-4} \text{ см}^3$ ,

что составляет 0.032% от объема материала. Следовательно, доля пустот равна  $100\% - 0.032\% = 99.97\%$ .

4. Наночастицы нитрида бора можно получить химическим осаждением из газовой фазы путем восстановления оксида бора аммиаком:



Нанотрубки нитрида бора синтезируют разными способами, самый простой из которых – прямое взаимодействие простых веществ. Для этого бор выдерживают в атмосфере азота при 1000 °С в присутствии железа, играющего роль катализатора роста трубок:

