



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 .

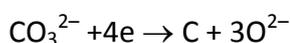
$$\frac{2M(\text{M})}{2M(\text{M}) + 16n} = 0.467$$

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

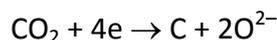
В соли на один моль лития приходится масса кислотного остатка: $7/0.189 \cdot 8.811 = 30$ г.

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

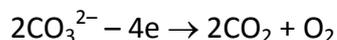


(принимается любая полуреакция с образованием углерода). Образуются углеродные нанонити.

На аноде происходит окисление и выделяется кислород:

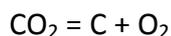


или



(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.

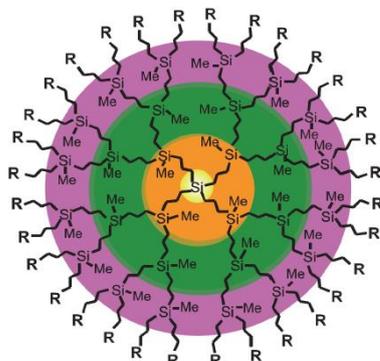


Рис. 1. Карбосилановый дендример третьей генерации

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 – $(CH_2)_2C(O)NH-C$, Листок - $COOH$

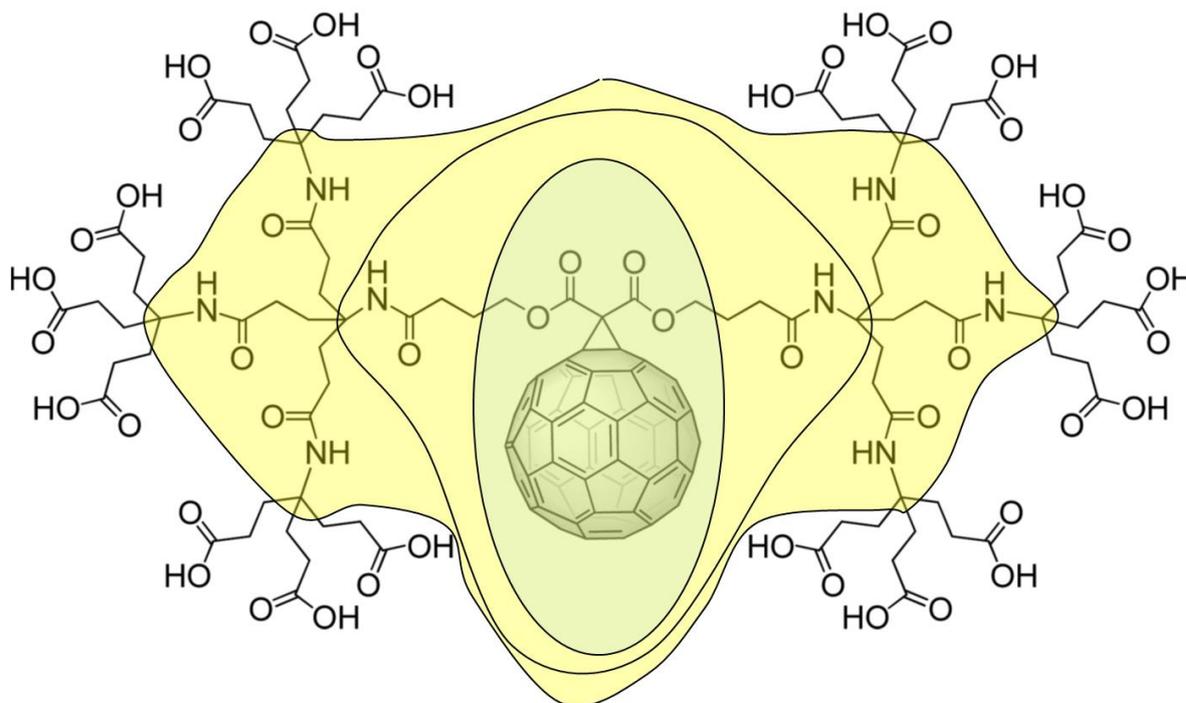


Рис.2. Дендро-фуллерен. Показано ядро и границы двух (1-ой и 2-ой) генераций

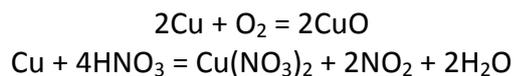
Участники Олимпиады неплохо справились с задачей. 69% решавших получили баллы за свои ответы. Некоторые трудности вызвало задание (3). Если в решении (3) были ошибки в формулах «листьяев», «веток» или «ядра», то оценка снижалась на 1 балл. Если неправильно назывался номер генерации, вычитались 2 балла.

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

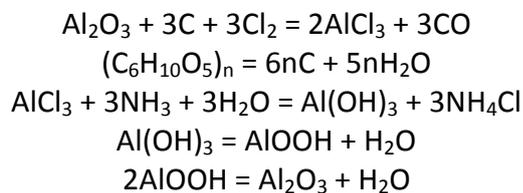


Никель растворяет углерод, образует карбиды (в отличие от меди), поэтому он способен поглощать углерод, что способствует образованию графена, состоящего из нескольких слоев.



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

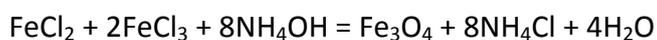
1. $3\text{Ag} + \text{AuCl}_4^- \rightarrow \text{Au} + 3\text{Ag}^+ + 4\text{Cl}^-$
2. $2\text{CuCl}_2 + \text{N}_2\text{H}_4 = 2\text{Cu} + \text{N}_2 + 4\text{HCl}$
3. $\text{PtCl}_6^{2-} + \text{Te} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Pt} + \text{TeO}_3^{2-} + 6\text{H}^+ + 6\text{Cl}^-$
4. $2\text{PdCl}_2 + \text{Te} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Pd} + \text{TeO}_3^{2-} + 6\text{H}^+ + 4\text{Cl}^-$
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

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

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

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

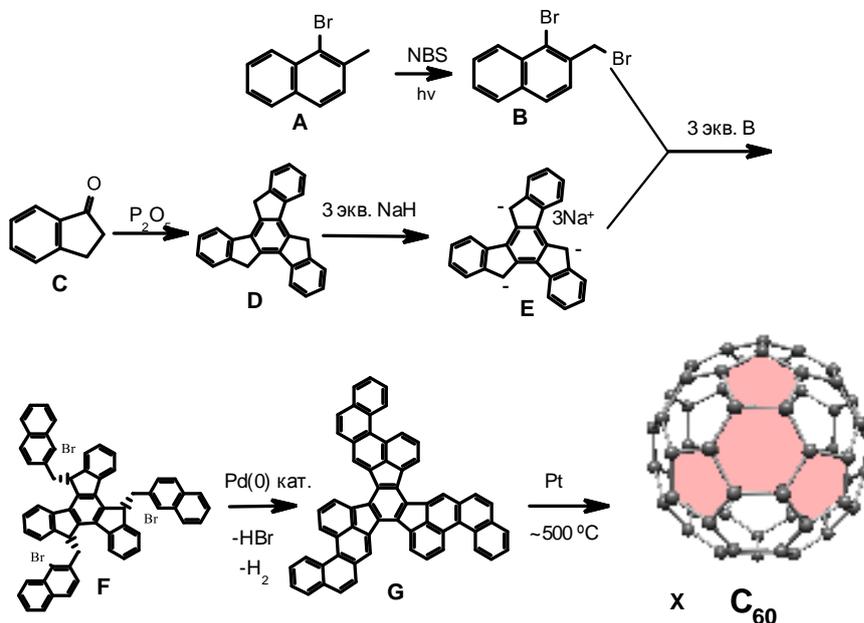
$$k = \frac{\frac{\pi d_{\text{C}}^2 L \rho_{\text{C}}}{M_{\text{C}}}}{\frac{\pi d_{\text{Ag}}^3 \rho_{\text{Ag}}}{6M_{\text{Ag}}}} = \frac{\pi d_{\text{C}}^2 L \rho_{\text{C}} \cdot 6M_{\text{Ag}}}{\pi d_{\text{Ag}}^3 \rho_{\text{Ag}} \cdot M_{\text{C}}} = \frac{d_{\text{C}}^2 L \rho_{\text{C}} \cdot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

шт.



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

1.



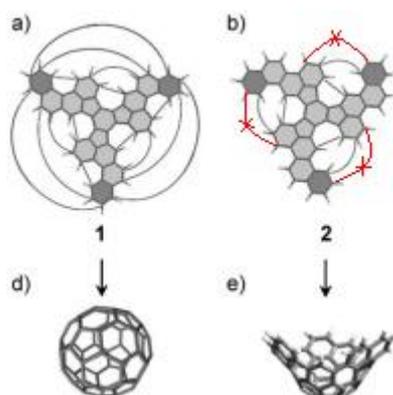
При свободнорадикальном бромировании **A** одним эквивалентом NBS происходит замещение протона в метильной группе с образованием **B**. Под действием P_2O_5 происходит конденсация молекул **C**. Поскольку **D** не содержит кислорода, то можно заключить, что это продукт конденсации 3-х молекул **C** (эту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

