

ХИМИЯ (школьники)

С 10 января 2013 года начинается ОТБОРОЧНЫЙ тур для школьников 7-11 классов в рамках VII Интернет - олимпиады по нанотехнологиям, проводимой [МГУ им. М.В.Ломоносова](#) и [Фондом инфраструктурных и образовательных программ РОСНАНО](#). Решение задач отборочного тура **ОБЯЗАТЕЛЬНО** для прохождения на очный тур олимпиады, завершение тура - 30 января 2013 года (31 января весь день будут приниматься оставшиеся задания опоздавших, с 1 февраля утром начнется проверка и задания больше загружать будет нельзя).

Интернет - олимпиада по нанотехнологиям традиционно вошла в приказ министерства образования и науки о [перечне олимпиад на 2012 / 2013 учебный год](#) (номер 3 в перечне) по комплексу предметов "химия, физика, математика, биология" и будет давать существенные льготы при поступлении абитуриентов в ВУЗы. Призеры и победители будут награждены памятными призами. Сроки проведения Олимпиады для школьников, участвующих в испытаниях по комплексу предметов "химия, физика, математика, биология":

- [Регистрация и перерегистрация участников](#): по 25 января 2013 года ([ИДЕТ](#))
- Отборочный тур: с 10 по 31 января 2013 г.
- Задания и возможность загрузки решений даны по классам в разделе "[Олимпиада](#)"
- Дополнительные баллы можно получить в результате участия в конкурсе идей (рефератов) проектных и творческих работ.

Призеры и победители отборочного тура будут объявлены на основании баллов, набранных при решении всех четырех предметов.

Химия (7-9 класс)

Максимальное количество баллов – 50

Наночастицы с пленкой (6 баллов)

Наночастицы железа на воздухе покрываются пленкой магнетита Fe_3O_4 . Определите, какой процент атомов железа окислился, если известно, что при растворении образца нанопорошка железа массой 1.38 г в 10%-ной соляной кислоте выделилось 348 мл водорода (н.у.) (2 балла). Напишите уравнения реакций, протекающих при взаимодействии наночастиц с соляной кислотой (1 балл). Оцените среднюю толщину пленки магнетита, зная, что наночастицы имеют сферическую форму, а средний диаметр частицы составляет 10 нм. Плотность железа равна 7874 кг/м^3 , а магнетита 5180 кг/м^3 (3 балла).

Как получить нанопорошок (8 баллов)

Для получения наночастиц простого вещества X юный химик прибег к термическому разложению паров летучей жидкости А. При полном разложении А он получил 117,4 мг нанопорошка X и газ В объемом 195,6 мл (при атмосферном давлении и температуре 25°C). Газ В представляет собой соединение двух элементов и имеет плотность по кислороду 2,75. При гидролизе газа В в кислой среде образуется смесь двух кислот – С и D. Полученная кислота D при действии избытка раствора хлорида кальция дает 0,936 г осадка. На полную нейтрализацию этого же количества D расходуется 24 мл 1 М КОН.

- 1) Какой нанопорошок получил юный химик (1 балл)?
- 2) Для чего он может быть использован – предложите два варианта (2 балла).
- 3) Определите неизвестные вещества А – D и запишите уравнения реакций (5 баллов).

Сказочное золото (6 баллов)

Карабас-Барабас решил превратить серебряные монеты в золотые. Он дал куклам задание разработать технологию. Черепаха Тортилла вспомнила, что где-то читала о возможности превратить в золото свинцовые грузила от удочки, но не могла вспомнить, как это можно сделать. Буратино узнал в интернете о перспективном методе нанопечати, которая без всякого обмана делает серебряную монету золотой. Мальвина вспомнила, что на уроке химии в школе видела, как медная монетка стала серебряной. И решила таким же образом превратить серебряную монету в золотую. Пьеро прочитал в книге алхимических рецептов о том, что если в расплав серебра добавить мышьяк, получается золото. Охарактеризуйте подход каждого из персонажей к получению золота, кратко опишите все подходы и найдите оптимальный. Заполните таблицу

Персонаж	Название подхода	Суть подхода (2 – 3 фразы)	Преимущества	Недостатки
Тортилла				
Буратино				
Мальвина				
Пьеро				

Неизвестные наноструктуры (7 баллов)

Один из способов получения **Z** основан на реакции разложения газа **X** на наночастицах кобальта. Для проведения опыта в кварцевую трубку помещается фарфоровая лодочка с частицами катализатора. В течение нескольких часов через трубку пропускается газовая смесь **X** и **Y** (в ней преобладает газ **Y**), нагретая до 1000 °С. После этого прибор охлаждают в токе газа **Y**. После проведения эксперимента на стенках трубки были обнаружены четыре типа структур:

- (1) частицы аморфного углерода на поверхности _____;
- (2) частицы катализатора, окруженные _____ слоями;
- (3) нити, образованные _____;
- (4) _____ **Z**.

Наименьшее значение внутреннего диаметра полученных **Z** составляет 10 нм. Длина **Z** зависит от времени протекания реакции и составляет от 100 нм до 10 мкм.

- 1) Что представляют собой вещества **X**, **Y**, **Z**? Известно, что вещество **X** обесцвечивает бромную воду и реагирует с аммиачным раствором оксида серебра, а газ **Y** входит в состав воздуха. (3 балла)
- 2) Заполните пропуски в тексте. (2 балла)
- 3) Определите, в каком диапазоне меняется состав газовой смеси **X** и **Y** (в объемных процентах), если известно, что средняя молярная масса смеси находится в пределах 27,80 – 27,95 г/моль. (2 балла)

Дамасская сталь (4 балла)

Сталь подчиняется покорно,
Ее расплющивает молот.
Ее из пламенного горна
Бросают в ледящий холод.
И в этой пытке многократной
Рождается клинок булатный...

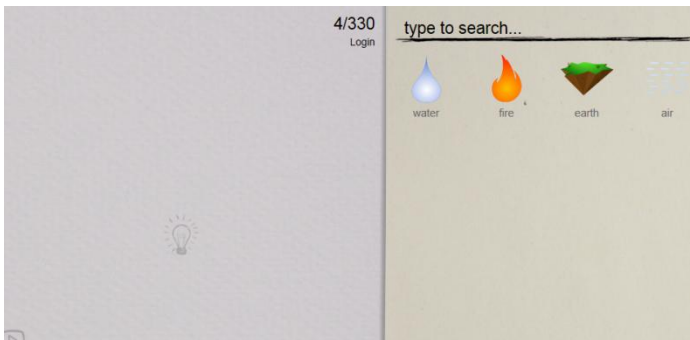
Так поэтически описывается изготовление булата и дамаска – сталей, которые “прочнее самих себя”. Как Вы уже знаете, исключительные свойства им придаёт размерность составляющих кристаллов железа. Чем мельче и однороднее слагающие частицы – тем прочнее композит.

Сварочный дамаск изготавливают из 2 стальных пластин толщиной 1 мм каждая, путёмковки их пакета до толщины 1 мм, разрубания пополам, снова складывания и проковки. Сорты сталей подобраны таким образом, что они не перемешиваются. Рассчитайте, сколько раз необходимо повторить эту процедуру для получения условной толщины полоски стали в композите равной 15 нм. (2 балла)

Почему в тексте задачи полоска в композите имеет условную толщину, которая не совпадает с фактической? Ответ поясните. (2 балла)

Алхимия и фуллерен (7 баллов)

Процесс эволюции Вселенной и человеческой истории моделируется во многих играх. Однако особую популярность приобрела игра Little Alchemy, предлагающаяся на бесплатной основе пользователям любых браузеров, установленных на персональных компьютерах, при переходе по ссылке: <http://littlealchemy.com>. Для решения данной задачи Вы должны открыть указанную страницу, где обнаружите, что в Вашем распоряжении имеется четыре базовых элемента (стихии): вода (water), огонь (fire), земля (earth) и воздух (air).

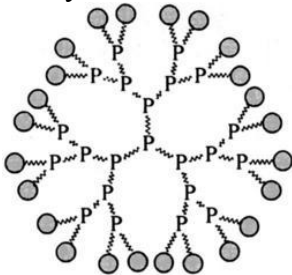


Попарно комбинируя четыре стихии между собой и образующимися продуктами, Вы можете получить большой список веществ или объектов материального мира, включая живых существ. К сожалению, разработчики программы не предусмотрели производство наноразмерных объектов в рамках данного приложения. Для восполнения этого пробела попробуйте, исходя из логики игры, предложить путь синтеза фуллерена. Учтите, что:

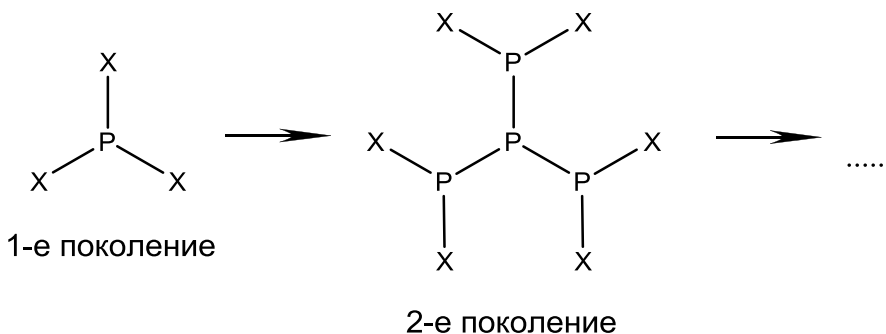
- только две стадии образования фуллерена не заложены в алгоритм данной программы (Вы их должны придумать сами);
- схема синтеза содержит, помимо фуллерена, две другие аллотропные модификации углерода;
- на образование фуллерена требуется один символ воды, по четыре символа воздуха и огня, а также шесть символов земли.

Молекулярные деревья (6 баллов)

Многие наноструктуры по форме напоминают нам объекты из окружающей жизни – шарики, трубки, ленты. Некоторые структуры – их называют дендримеры – похожи на деревья. На рисунке изображен дендример, образованный атомами фосфора. Кружочки обозначают одновалентную группу атомов X, имеющую относительную молекулярную массу 31.



Процесс получения дендримеров напоминает размножение поколений:

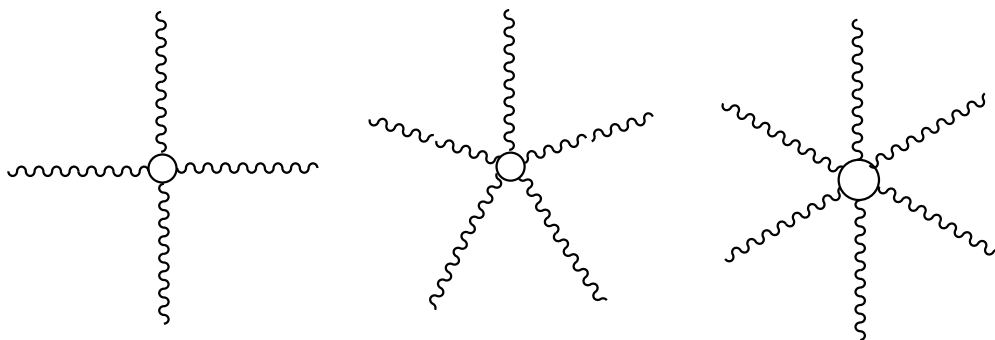


- 1) К какому поколению относится дендример, изображенный на рисунке? (1 балл)
- 2) Какое строение он имеет – плоское или объемное? Объясните. (2 балла)

3) Определите молекулярную формулу дендримера P_aX_b , в котором массовая доля фосфора равна 45,45%. К какому поколению он относится? (3 балла)

Нано-звезды (6 баллов)

Некоторые наноструктуры по форме напоминают звездочки. «Звездными» полимерами называют молекулы, в которых с центральным атомом или группой атомов (ядром) соединено несколько длинных молекулярных цепочек, содержащих повторяющиеся группы атомов, например $-CH_2-CH_2-CH_2-\dots$



1) Какие атомы (или группы атомов) могли бы выступать в роли ядра для приведенных на рисунке «звезд»? Предложите по одному варианту. (1.5 балла)

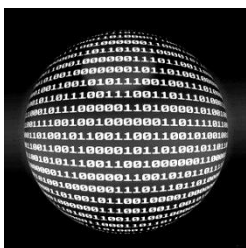
2) «Звезда» имеет молекулярную формулу $C_{66}H_{120}Br_6$, все цепи в ней одинаковы. Установите формулу ядра, число цепей и формулу цепи. (3 балла)

3) Если бы в вашем распоряжении были «звездные» полимеры (в виде веществ или отдельных молекул), для чего бы вы могли их использовать? (1.5 балла)

Химия, 10-11 классы
Максимальное количество баллов – 100

Ряд чисел (8 баллов)

Имеется ряд, состоящий из семи чисел, последние два из которых неизвестны:



90 __ 65 __ 50 __ 45 __ 32 __ ? __ ?

Сдвиг вправо в рамках предложенной цифровой последовательности стал возможен в том числе благодаря внедрению соединений **A** и **B**, образованных одним и тем же металлом и содержащих 23,65 и 15,20% кислорода по массе, соответственно. Известно, что одно из этих веществ является бинарным.

1. Найдите соединения **A** и **B**, подтвердив ответ расчетом. (2 балла)

2. Определите последние цифры ряда, исходя из того, что данная

последовательность имеет непосредственное отношение к наноразмерным объектам. (3 балла)

3. Возможно ли продолжение ряда в обе стороны и если да, то имеет ли он пределы? (2 балла)

4. Кратко опишите, благодаря каким свойствам соединения **A** и **B** могли способствовать сдвигу вправо в указанном ряду. (1 балл)

Магнитный композит (5 баллов)

Для получения наночастиц магнетита, адсорбированных в полимерной матрице может быть использован следующий способ. Растворяют 16,86 г $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и 1,26 г вещества **X** в 250 мл воды и добавляют 84 мл 2% раствора поливинилового спирта. Затем приливают избыток концентрированного водного раствора аммиака. После этого собирают магнитный композит и промывают его водой, собирая с помощью постоянного магнита. Образовавшийся композит обрабатывают водным раствором глутарового альдегида и снова отмывают, собирая частицы композита с помощью постоянного магнита.

1. Определите вещество **X**, если известно, что раствор, полученный после отделения магнитного композита, дает с хлоридом бария 23,3 г осадка, нерастворимого в кислотах. (1 балл)

2. С какой целью добавляют раствор аммиака? (1 балл)

3. Что представляют собой полученные наночастицы? (2 балла)

4. Зачем на последней стадии был добавлен глутаровый альдегид? (1 балл)

Бензин с водой (5 баллов)

- Не могу я так! Мне стыдно, я у детей из сада деньги украл! – причитал Василий Алибабаевич.

- Ага! А бензин ослиной мочой тебе разводить не стыдно было!?

- Так то бензин, а то дети...

Этот короткий диалог неопровержимо свидетельствует о повсеместном и беспрецедентном развитии нанотехнологий в Советском Союзе. Даже Василий Алибабаевич из далёкой Азии задолго до начала программы “Нанотехнологической инициативы” в США умело использовал нанотехнологии для модификации жидкого топлива.

1. Перед Вами стоит задача: ввести в состав бензина воду и насыщенный водный раствор нитрата аммония. Опишите, какими приёмами Вы будете пользоваться в каждом случае и какие вещества и приборы Вам потребуются. **(2 балла)**
2. Оцените параметры сгорания подобного топлива (с водой и с солями отдельно) и его влияние на двигатель. В роли солей используйте нитрат аммония и сульфат натрия. **(2 балла)**
3. Опишите, как будет выглядеть модифицированное топливо. Как оценить размеры введённых в него частиц? **(1 балл)**

Пептидное судоку (10 баллов)

От агента, заброшенного в самое логово вражеского государства - научно-исследовательский центр нанобиологического оружия, поступило закодированное сообщение об аминокислотной последовательности важного ациклического нанопептида **X** в виде следующей шифровки:

			V					
		K	D	A			R	
				F		A		N
		A		V		R		
					F			
V		N			C	K	G	
				C		D		
R								V
N	D		G					C

Центру известно, что заглавные латинские буквы обозначают общепринятые однобуквенные сокращения протеиногенных аминокислот. Определение искомого пептида требует полного заполнения сетки девятью буквами (A, C, D, F, G, K, N, R и V) так, чтобы в каждом столбце, каждой строке и каждом выделенном жирными линиями квадрате 3x3 все буквы встречались только один раз. В одной из вертикалей или горизонталей и будет содержаться структура нужного Центру пептида.

1. Заполните представленный квадрат 9x9 согласно правилам, озвученным в условии. **(4 балла)**
2. Какие ограничения на структуру передаваемых в Центр пептидов накладывает подобный метод шифрования? **(1 балл)**
3. Информация о каком максимальном количестве нонапептидов может быть передана с помощью данного способа в рамках одного квадрата 9x9? **(1 балл)**

Из других источников Центр знает о том, что обработка искомого нонапептида трипсином (гидролизует пептидные связи, образованные карбоксильными группами лизина (K) или аргинина (R)) приводит к образованию, помимо остальных продуктов, только одного олигопептида.

4. Определите аминокислотную последовательность зашифрованного пептида. **(3 балла)**

5. Рассчитайте общее число нонапептидов, которые могут быть в принципе зашифрованы рассмотренным методом а-ля судоку при использовании только протеиногенных аминокислот. (1 балл)

Фильтр Васи́ка (8 баллов)

Как известно, даже за дурацкие изобретения дают премии.

Неизвестный дипломант

Юный нанотехнолог Вася решил изготовить нанофильтр для очистки воды, работающий по принципам обратного осмоса. Для этого в поисках технического решения он купил и разобрал промышленно выпускаемую систему очистки воды. Обратноосмотический модуль состоял из тонких керамических трубок, вероятно специфической проницаемости, закреплённых в пластиковом патроне эпоксидной смолой.

Вася решил пойти несколько иным путём. Купив несколько метров силиконового шланга подходящего размера и нарезав его на куски, Вася слегка намазал его серной кислотой, уложил каждый кусок в отдельную стальную трубу и то, что получилось, засунул в духовку на сутки. Затем Вася пошёл в лабораторию, где продолжил прокаливание при 600°C, в муфельной печи, при пропускании слабого потока воздуха. Полученные изделия Вася также зафиксировал эпоксидной смолой, после небольшой доработки приварил к водопроводу и получил чистую воду. За проявленное упорство и полученные достижения школа выдвинула его на Шнобелевскую премию.

1. Опишите процессы, протекающие на каждой стадии изготовления фильтра. (2 балла)
2. Обязательна ли кислота на первой стадии? Что произойдёт, если её не будет? (1 балла)
3. Оцените пористость фильтра (в процентах от объёма) если первоначальная плотность шланга равна 1 г/см³, а элементарное звено имеет следующий состав: $-(O-Si(CH_3)_2)-$. Конечным продуктом прокаливания считайте α -кварц. Объём изделия в процессе пиролиза постоянный. (2 балла)
4. Оцените степень очистки воды, если фильтр состоит из волокон кремнезёма, диаметром 200 нм. Какие частицы способны пройти сквозь фильтр, а какие задерживаются, если распределение волокон по объёму представляет равномерную трёхмерную кубическую сетку. (3 баллов)

Голь на выдумку хитра (10 баллов)

Юный химик Леонардо (больше известный как Лёнька) на спор решил доказать одноклассникам, что он получит наночастицы буквально из подручных средств. По условиям спора ему запрещалось использовать профессиональные научные приборы, за исключением термометра. Правда, Лёнька предупредил, что процесс может сопровождаться не сильно приятными запахами, поэтому ему разрешили работать в школьной лаборатории с вытяжным шкафом.

Для начала, Лёнька пошёл на школьную свалку в поисках подходящих материалов. Там он нашёл старый чайник, различные куски стальных труб, картон, куски пенопласта, битые тарелки, бутылки, банки, разбитый аккумулятор. Затем он пошёл в магазин и купил там электродрель, отбеливатель (его пришлось поискать, так как подходил не каждый), пакет алебастра, садовые шланги из ПВХ. Собрав необходимое оборудование и материалы Лёнька приступил к работе. Сначала он запалял чайник и надел на его носик кусок шланга, большую часть которого погрузил в ведро с холодной водой. Налив в чайник воды и перегнав её, Лёнька получил дистиллят, который собрал в пластиковую бутылку от минералки. Накопив достаточное количество дистиллята, Лёнька набил чайник пенопластом, (периодически

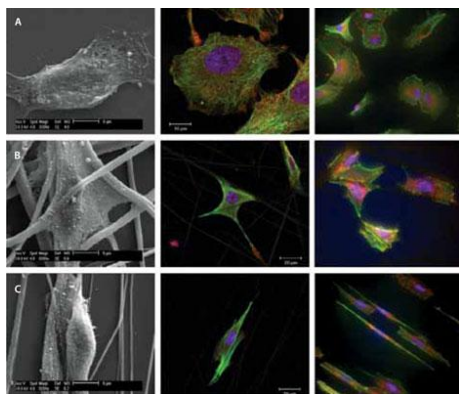
расплавляя его, чтобы поместилось побольше) поставил крышку и залил её по краям свинцом. Этому ему показалось мало, и поверх свинца он намазал смеси алебаstra со стекловолокном. На носик чайника он надел стальную трубу и щедро залил стык свинцом. Трубу обмотал мокрой тряпкой, которую периодически поливал водой. В этот раз Лёнька грел чайник паяльной лампой, особенно прогревая верхние участки. Через некоторое время в приёмнике скопился слой желтовато-коричневой вонючей жидкости. Заново залил её в чайник, Лёнька отогнал наиболее летучую часть, которая представляла собой прозрачную подвижную жидкость с резким запахом. После этого Леонид из нескольких труб соорудил штатив, привязал к нему дрель с мешалкой из куска проволоки, соединил в трёхлитровой банке воду и полученную жидкость, добавил туда же отбеливатель и поставил нагреваться в кастрюлю с водой. Через некоторое время жидкость стала похожей на густое белое молоко, а запах изменился на запах яблочных косточек.

Сняв банку, Лёнька позвал друзей и показал им наночастицы. На вопрос “а ты докажи что это нано” Лёнька нанёс каплю раствора на кусок стекла, аккуратно высушил и просветил лазерной указкой.

1. Наночастицы какого материала получил Лёня? (1 балл)
2. Напишите уравнения всех реакций, которые он провёл или наблюдал. (3 балла)
3. Что увидели друзья после просвечивания лазерной указкой? Как это доказало наличие наночастиц и даже позволило оценить их размер? (1 балл)
4. Почему подходил не каждый отбеливатель? (1 балл)
5. Почему Лёня использовал для работы шланги из ПВХ, а не из резины? (1 балл)
6. Поясните логику приборов, изготовленных Лёнькой. Какие аналоги научных установок они имитируют? (3 балла)

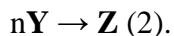
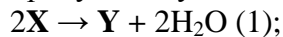
Биодеградирующий полимер (10 баллов)

Биодеградирующие полимеры нашли широкое применение в различных областях человеческой деятельности, включая создание наноразмерных матриц для оптимальной архитектуры для роста клеточных популяций до оформленных тканевых структур. В частности, они служат основой для скаффолд-технологии (scaffold-technology) – культивирования клеток на трехмерных подложках-носителях естественного или искусственного происхождения с целью пространственного формирования будущего клеточного органа или его фрагмента.



Одним из таких полимеров является соединение **Z**, образующееся из мономера **X** через промежуточный

продукт **Y** путем поликонденсации. Уравнения соответствующих реакций:



Известно, что молекула **Y** образована одинаковым числом атомов 3-х элементов: С, Н и О.

1. Определите соединения **X-Z**, если в мономере **X** содержится 63,12% кислорода по массе. Ответ подтвердите расчетом. (4.5 балла)
2. Напишите уравнение реакции биодеградации полимера **Z**. (1 балл)
3. Объясните феномен более быстрой деградации полимера **Z**, формирующего матрицу для стволовых клеток, в условиях *in vivo* по сравнению с *in vitro*. (1 балл)
4. Поясните, почему введение клеточных структур на основе **Z** в человеческий организм не несет токсикологической опасности, в то время как прием внутрь (перорально) даже небольшого количества **X** представляет значительную угрозу для жизни индивида? (1.5 балла)

5. Знание времени разрушения полученного для целей биотехнологического эксперимента образца **Z** очень важно. Почему? (1 балл)
6. Какие еще биodeградирующие полимеры Вам известны? (1 балл)

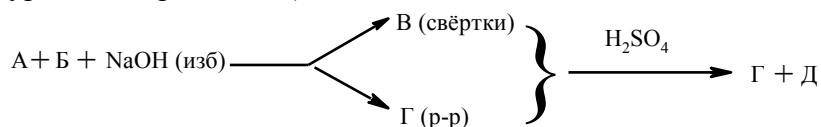
Всё дело в трубке (10 баллов)

Само название – нанотрубки – уже подсказывает нам, что подобные образования имеют вытянутую и, самое главное, полую структуру. Но и это еще не всё. При более детальном рассмотрении может оказаться, что стенки такой структуры не однослойны и перед нами – либо «матрешка» (трубка в трубке), либо незамкнутая структура – свёрток. Сегодня всякий из вас, кто слышит слово «нанотрубка», прежде всего, думает, в первую очередь, об углеродных нанотрубках.

1. Из какого вещества сложнее всего получить нанотрубку? Ответ обоснуйте. (1 балл)
Варианты: WS_2 , углерод, VO_x , ДНК, NaCl, $NiCl_2$, GaAs, бор, GaOОН

2. Какие основные структурные особенности объединяют неорганические материалы, из которых легко формируются нанотрубки? (1 балл)

3. Нанотубулярные структуры могут образовываться из непривычных, на первый взгляд, веществ. Расшифруйте, приведенный ниже синтез наносвёртков **B** и запишите уравнения реакций. (3 балла)



Фольгу из металла **A** погрузили в стакан, содержащий раствор соли **B** и избыток гидроксида натрия. Через несколько минут поверхность **A** приобрела голубой цвет, и на ней образовалось вещество **B** со структурой, приведенной на рис. 1. При этом в растворе образуется соль **Г**.

Если к реакционной смеси теперь добавить стехиометрическое количество серной кислоты, то в стакане образуется голубой раствор, и остается непрореагировавшая фольга металла **A**. Упариванием и медленной кристаллизацией из образовавшегося раствора можно получить только кристаллы солей **Г** и **Д**, содержащих 12.8% и 9.9% серы по массе, соответственно.

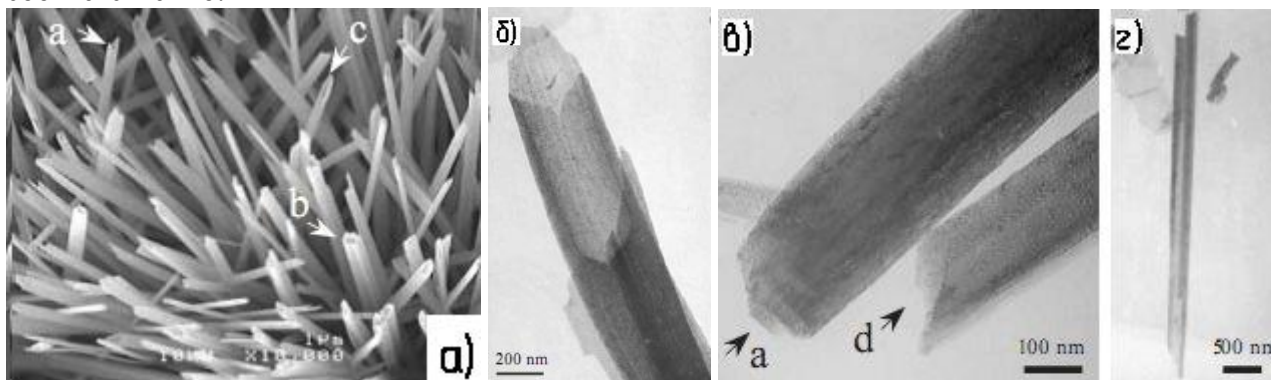


Рис. 1. а) СЭМ-изображение наносвёртков **B**; б) – г) – ПЭМ-изображение наносвёртков **B**.

4. Напишите, где могут найти применение свертки **B**? (1 балл) В чем при этом может быть преимущество свертков над трубками? (1 балл)

5. Какие еще способы получения нанотрубок Вы знаете? Приведите несколько примеров синтеза для веществ, легко образующих нанотрубки. Какие общие принципы могут быть использованы, если необходимо получить нанотрубку из вещества, мало склонного к ее формированию? Приведите несколько примеров. (3 балла)

Разрежем и сошьём (11 баллов)

Ниже приведен пример «молекулярной хирургии» фуллерена. Такой подход позволяет получать любопытные производные фуллерена, недоступные другими методами. На рисунке ниже приведена схема такого подхода:

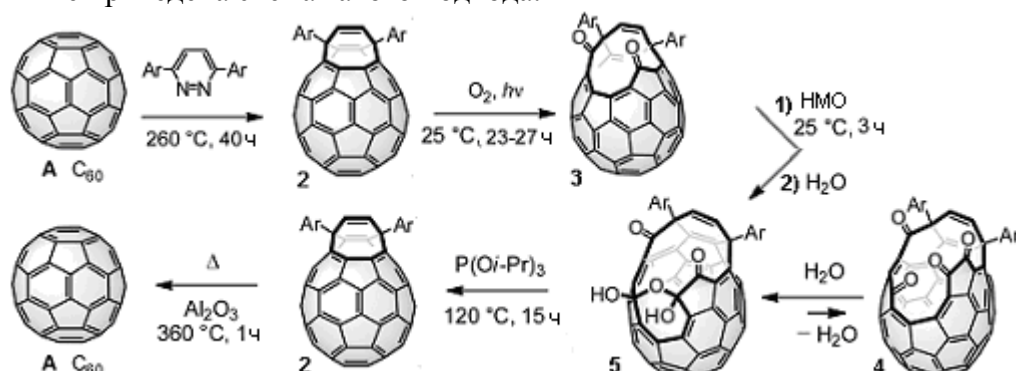


Схема 1. Схема превращений фуллерена C_{60} . Здесь Ar = *n*-изопропилбензольный радикал. НМО – *N*-метилморфолин *N*-оксид (окилитель).

1. Кратко объясните суть этих манипуляций. Для чего используется данный подход? (1 балл)

Если при проведении синтеза по этой схеме соединение **5** дополнительно нагревать 36 часов в водно-толуольной смеси при 120°C и давлении 9000 атмосфер, то образуется вещество **5'**, дальнейшие превращения которого по Схеме 1 приводят к веществу **Б**.

2. Расшифруйте вещество **Б**. Объясните, почему при реакции в водно-толуольной смеси образуется только один продукт – **5'**. Как вы думаете, почему образование вещества **5'** происходит не из **5**, а из находящегося с ним в равновесии соединения **4**? (2 балла)

Вещество **Б** имеет стабильные изомеры, ведущие себя по-разному в магнитном поле.

3. Сколько у **Б** таких изомеров? Как называется этот вид изомерии? Предположите, что обуславливает относительную стабильность изомеров **Б**? (2 балла)

4. На Рисунке 1а приведен ЯМР 1H спектр соединения **Б** в *o*-дихлорбензоле- d_4 (ДХБ). Какую информацию о **Б** он несет? (2 балла)

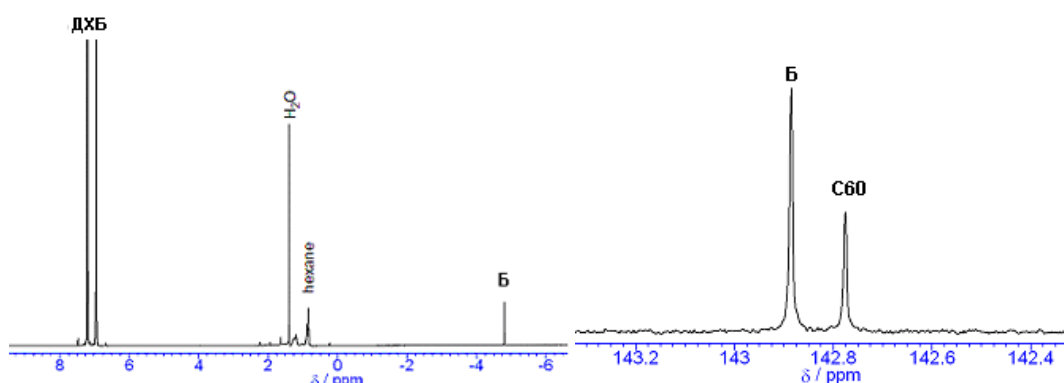


Рис. 1. а) ЯМР 1H спектр соединения **Б** (синглет при -4.8 ppm). б) Сравнение ^{13}C спектров **Б** и C_{60} (показана только часть спектра, содержащая сигналы этих соединений).

5. Все ли атомы углерода в **Б** эквивалентны? Объясните, почему ^{13}C ЯМР спектр **Б** содержит только один синглет? Как можно это проверить? (2 балла)

Если в водно-толуольную смесь при синтезе **5'** добавить жидкость **Х**, то после дальнейших превращений продуктов реакции по Схеме 1 1H ЯМР спектр неразделенной смеси конечных продуктов будет иметь вид, представленный на Рисунке 2.

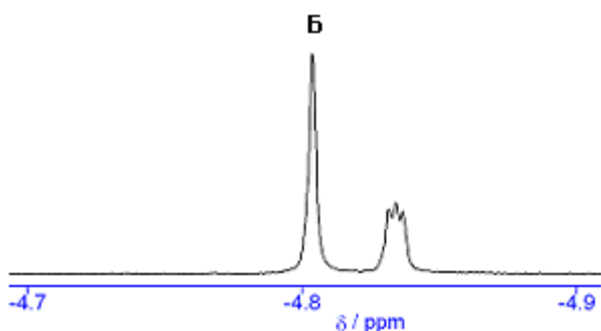


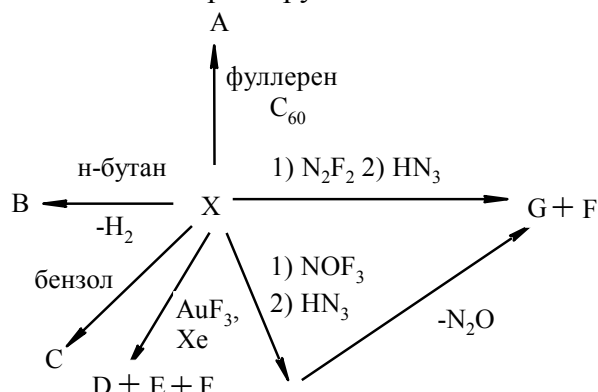
Рис. 2. ^1H ЯМР спектр конечной смеси продуктов в ДХБ. Показана только часть спектра, содержащая сигналы продуктов.

6. Расшифруйте жидкость **X** и образующееся вещество **Б2**, спектр ^1H ЯМР которого приведен на рис.2. (2 балла)

Удивительное Супернано (14 баллов)

Частицы, состоящие из высокосимметричных ансамблей атомов, могут обладать весьма необычными свойствами, нехарактерными для малых молекул.

Крайне стабильное соединение **X** обладает уникальными свойствами, что позволяет получать и, во многих случаях, выделять в индивидуальном виде соединения, получить и выделить которые другими способами невозможно.



1. Расшифруйте схему превращений (5 баллов), если

– соединение **X** содержит 2.30 % углерода, 0.39 % водорода, 74.58 % хлора и еще один элемент (**Y**) из второго периода;

– основная структурная единица соединения **X** имеет поворотную ось симметрии пятого порядка;

– в продуктах **A**, **B**, **C**, **D**, **E**, **G** соотношение **Cl:Y** совпадает с таковым для соединения **X**;

– ЯМР ^1H спектр продукта **B** содержит 2 сигнала;

– продукт **C** стабилен до 150°C , его ЯМР ^1H спектр содержит 5 сигналов;

– массовая доля ксенона в **D** = 33.47 %;

– соединение **E** содержит 29.74 % ксенона и 11.15 % золота;

– массовая доля азота в **G** = 11.83 %.

2. Какова структура **D**, если это соединение содержит одну из самых длинных связей между элементами? Каков порядок этой связи? Какую роль играет ксенон в **E**? Объясните устойчивость **E** с точки зрения принципа ЖМКО. Напишите уравнение реакции **X** с AuF_3/Xe . (2.5 балла)

3. К каким классам веществ относится **X**? Какие структурные особенности обуславливают его удивительные свойства (в частности, повышенную устойчивость

производных)? Каким образом можно изменить молекулу X, чтобы усилить ее необычные свойства? (4 балла)

4. Спектр ЯМР ^{13}C соединения A содержит лишь 2 сигнала. Объясните наблюдаемое явление. Сколько сигналов будет содержать ЯМР ^{13}C спектр A при пониженной температуре? (2,5 балла)

Оксид графита (9 баллов)

Оксид графита (ОГ) – это графит, в котором часть атомов углерода окислена. При этом образовались различные функциональные группы, содержащие кислород (см. рис. 1а,б) Состав ОГ можно выразить брутто-формулой $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$, где X и Y различаются при различных способах окисления. В последние годы ОГ оказался в центре внимания, поскольку он может служить прекурсором графена. От решетки ОГ при растворении в особых условиях можно отделить одну плоскость (получится оксид графена), а затем её восстановить (получится графен).

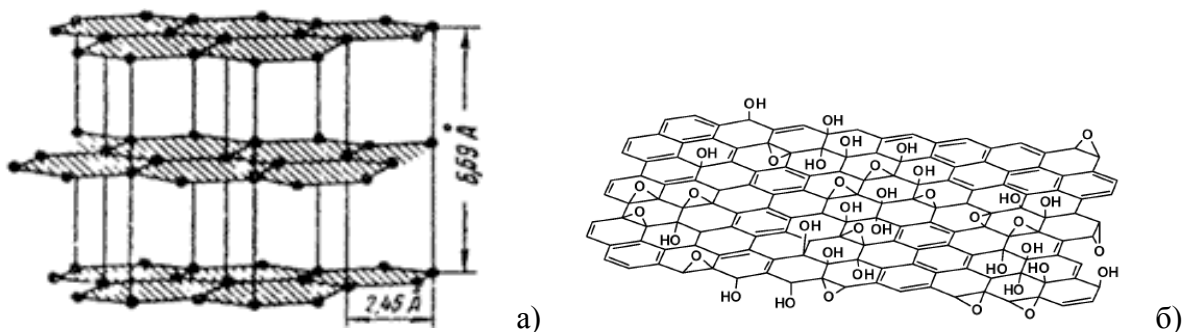


Рис. 1. а) Структура графита. Оксид графита устроена точно также, только плоскости раздвинуты (~12 Å, вместо 6,69 Å), и часть атомов углерода окислена; б) Плоскость в структуре оксида графита. Видны функциональные группы. Абсолютное и относительное количество функциональных групп зависит от способа окисления!

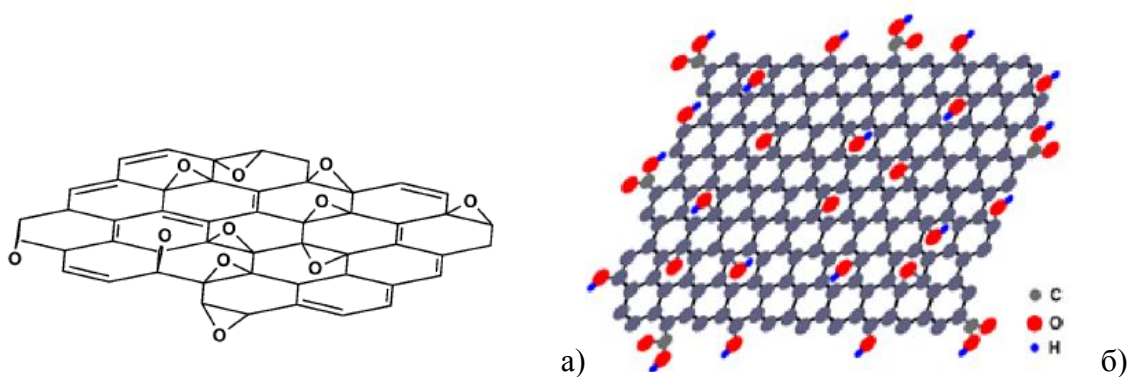


Рис. 2. Плоскость в структуре оксида графита; (а) модель Хоффмана; (б) модель Лерфа-Клиновски.

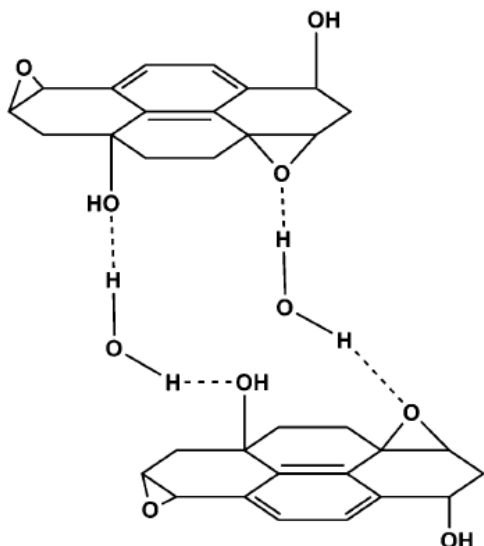


Рис. 3. Внедрение молекул воды между плоскостями ОГ в модели Лерфа-Клиновски.

- 1) Попробуйте догадаться, какие свойства ОГ делают его более удобным прекурсором графена, чем сам графит? Что на ваш взгляд может быть главным недостатком ОГ как прекурсора? **(2 балла)**
- 2) На рисунке 2а приведена простейшая модель плоскости ОГ (модель Хоффмана). Предполагается, что в результате окисления образуется единственная функциональная группа – (-O-). Рассчитайте X в формуле CO_X , если 25% атомов углерода в ОГ сохранили sp^2 гибридизацию. Чему равно максимальное X для модели Хоффмана? **(2 балла)**
- 3) На рис. 2б изображена современная модель плоскости ОГ (модель Лерфа-Клиновски). Здесь в результате окисления образуются четыре типа функциональных групп. Назовите их. **(1 балл)**
- 4) Пусть ОГ выглядит так, как предсказывает модель Лерфа - Клиновски (см. рис.2б). Брутто-формула образца $CH_{0.22}O_{0.46}$. Оцените, какой процент атомов углерода мог остаться не окисленным? Дайте оценку сверху и снизу. (Учитывать только атомы С в шестиугольниках!) **(2 балла)**
- 5) Важнейшее свойство ОГ – способность адсорбировать воду между плоскостями. Это происходит за счет образования водородных связей с атомами функциональных групп, как показано на рис. 3. Пусть образец ОГ имеет формулу $CH_{0.22}O_{0.46}$. Какое максимальное количество молекул воды может быть адсорбировано в расчете на один атом углерода? Как можно записать формулу подобного гидрата? Используйте модель Лерфа-Клиновски. **(2 балла)**