



**ChemCamp**  
International Student Forum



Химическая  
Олимпиада

Международный студенческий форум

ChemCamp — 2015

**Задание очного этапа**

**Химической Олимпиады**

Химический факультет

МГУ им. М.В. Ломоносова

24 апреля 2015 г.

Уважаемые участники!

Мы рады предложить вам комплект задач очного этапа  
Олимпиады. Надеемся, они покажутся вам интересными!  
Желаем успехов!

*Оргкомитет Олимпиады и коллектив авторов*

---

**{РЕЦЕНЗИЯ НА КОМПЛЕКТ}**

## Задача №1.

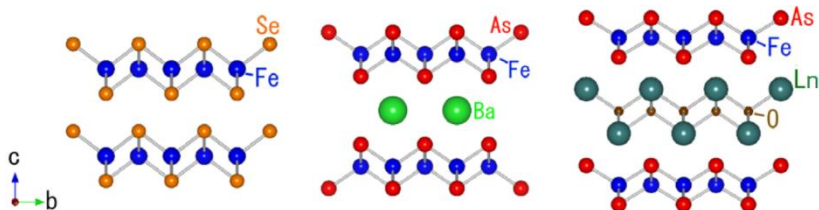
### Неорганическая химия и химическое материаловедение

#### «Эх, мечты, мечты...»

В течении 100 лет с момента открытия явления сверхпроводимости металлической ртути было предложено множество соединений, проявляющих сверхпроводящие свойства. Несмотря на то, что число таких соединений довольно велико, только два семейства соединений переходят в сверхпроводящее состояние при температурах выше 50 К: слоистые купраты, открытые в 1986 году, и железосодержащие пниктиды и халькогениды, предложенные в 2008 г.

На рисунке приведены кристаллические структуры сверхпроводников (СП):

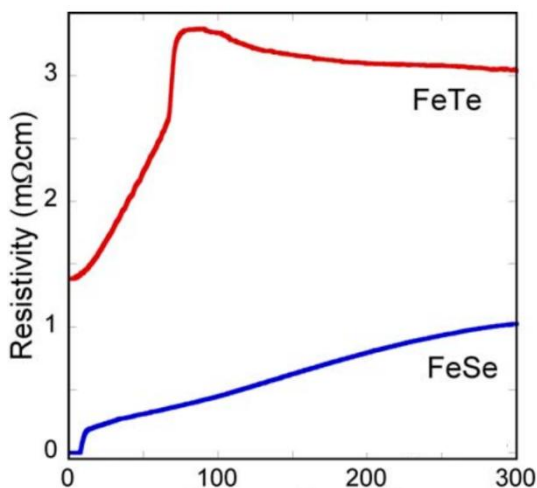
$\text{Fe}_{1+\delta}\text{Se}$  ( $T_C = 8\text{K}$ ),  $\text{Ba}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$  ( $x \leq 1$ ,  $T_C = 22\text{K}$ ),  
 $\text{LnFeAs}(\text{O}_{1-x}\text{F}_x)$  (Ln – лантаноид,  $T_C = 26\div 55\text{K}$ ).



- 1) Какой блок отвечает за сверхпроводимость в железосодержащих СП (назовите также структурный тип)?

- 2) На основании анализа структуры и химического состава сформулируйте общие для всех вышеперечисленных соединений необходимые химические и кристаллохимические требования для возникновения сверхпроводимости. С чем можно связать рост температуры перехода в данном ряду?

На следующем рисунке приведена зависимость удельного сопротивления ( $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$ ) от температуры (K) для FeSe и изоструктурного FeTe.



- 3) Какой тип проводимости характерен для этих соединений? Ответ поясните исходя из вида зависимостей.
- 4) Что означает перелом кривой зависимости удельного сопротивления для FeTe? Является ли FeTe сверхпроводником?

- 5) Какой тип охлаждения используют для проведения подобных температурных экспериментов?

Тем не менее, в наше время производство сверхпроводящих кабелей налажено только для интерметаллидов, например, NbTi или Nb<sub>3</sub>Sn.

- 6) Почему сверхпроводники на основе купратов не используются для изготовления классических сверхпроводящих кабелей по аналогии с Nb<sub>3</sub>Sn, несмотря на то, что они имеют гораздо большую температуру перехода (T<sub>c</sub>)?
- 7) Назовите НЕ более 4-х потенциальных областей применения высокотемпературной сверхпроводимости.

## Задача №2.

*Физическая химия и инструментальные методы анализа*

### «Странные» пики на кривых ДСК»

Дифференциальный сканирующий калориметр (ДСК) – небольшой, стандартный прибор, который есть во многих химических лабораториях. С помощью ДСК определяют температуры и теплоты полиморфных превращений и плавления кристаллов при постоянном давлении, равном атмосферному. Напомним, что для фазовых превращений 1-ого рода должно выполняться условие

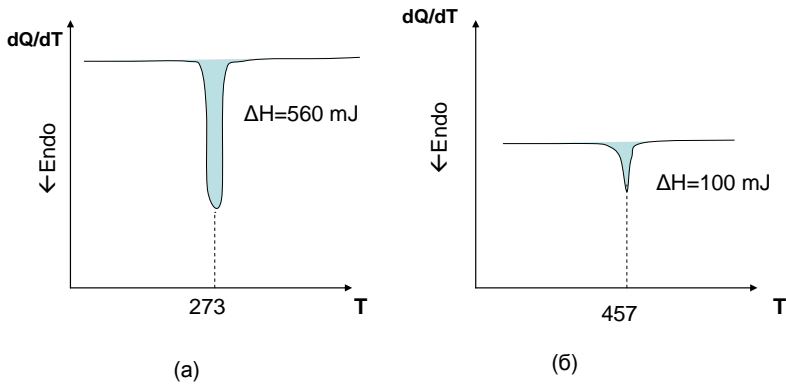
$$T_{\text{прев.}} = \frac{\Delta H_{\text{прев.}}}{\Delta S_{\text{прев.}}}, \text{ или}$$

$$\Delta G_{\text{прев.}} = \Delta H_{\text{прев.}} - T_{\text{прев.}} \Delta S_{\text{прев.}} = 0 \quad (1)$$

На рис. 1а показана ДСК кривая нагревания для образца льда. Пик на кривой соответствует процессу плавления.

В таблице 1 приводятся известные из литературы энтальпии и энтропии  $\Delta H_{\text{прев.}}$ ,  $\Delta S_{\text{прев.}}$  и наблюдаемые на кривых ДСК температуры  $T_{\text{наб.перехода.}}$  для фазовых превращений  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Клетки, помеченные **желтым**, вам предстоит заполнить.

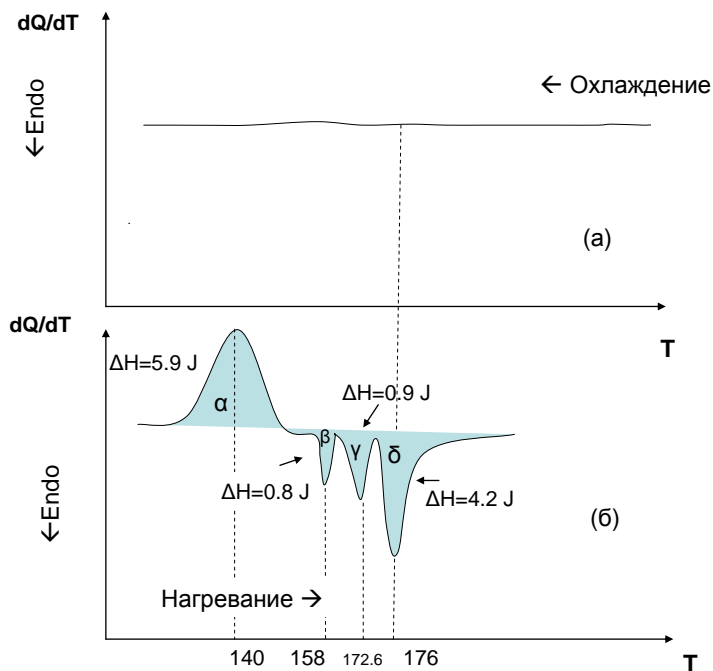
**Рис.1.** (а) Кривая ДСК нагревания воды, (б) Кривая ДСК нагревания 50 мг аргонита.



**Таблица 1.**

Переход	$\Delta H$ , $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta S$ , $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	$T_{\text{наб.}}$ перехода.	$\Delta G_{\text{наб.}}$	Кинет. Загр.
$\text{H}_2\text{O}(\text{тв})=\text{H}_2\text{O}(\text{лед})$	6.0	?	273	?	?
$\text{CaCO}_3(\text{аргонит})=\text{CaCO}_3(\text{кальцит})$	0.2	4	457	?	?
$\text{CH}_3\text{OH}(\text{I})=\text{CH}_3\text{OH}(\text{II})$	0.6	3.8	158	?	?
$\text{CH}_3\text{OH}(\text{II})=\text{CH}_3\text{OH}(\text{ж})$	3.18	18.1	176	?	?
«пик $\gamma$ » на рис.3б ?	?	?	172.6	?	?
«пик $\alpha$ » на рис.3б ?	?	?	140	?	?

**Рис. 2.** (а) Кривая охлаждения 50 мг метанола. (б) Кривая ДСК нагревания 50 мг метанола.



С помощью таблицы и рисунков 1-2 ответьте на следующие вопросы:

- 1) Сколько граммов воды получено при плавлении льда на рис. 1а?
- 2) Карбонат кальция при комнатной температуре существует в виде двух кристаллических модификаций:



аргонита и кальцита. На рис. 1б приведена кривая нагревания 50 мг аргонита.

- а) Какому превращению соответствует пик на кривой ?
  - б) Как изменится положение и величина пика, если скорость нагревания существенно уменьшится?
  - в) Как будет выглядеть кривая нагревания кальцита при тех же условиях?
- 3) У метилового спирта есть две кристаллических модификации, I и II. Характеристики перехода I→II и плавления модификации II даны в таблице. На рис. 2а,б приводятся экспериментальные ДСК кривые охлаждения 50 мг жидкого СН<sub>3</sub>ОН (2а) и нагревания того же образца (2б), снятая сразу после охлаждения (2а).
- а) Каким превращениям соответствуют пики  $\alpha, \beta, \gamma, \delta$  на кривой нагревания?
  - б) Как могут измениться кривые 2а,б если охлаждение и нагревание метилового спирта будет проведено с предельно медленной скоростью?
  - в) На одном графике нарисуйте зависимости химических потенциалов твердых фаз I и II и жидкого метилового спирта от температуры ( $T=150-180\text{K}$ ) при постоянном давлении.

4) Заполните пустые клетки в таблице. В последней колонке поставьте знак «+», если кинетические затруднения изменили положение (температуру) или величину пика на кривой нагревания ДСК. Если кинетические затруднения не повлияли на положение и величину пика, поставьте знак «-».

### Задача №3.

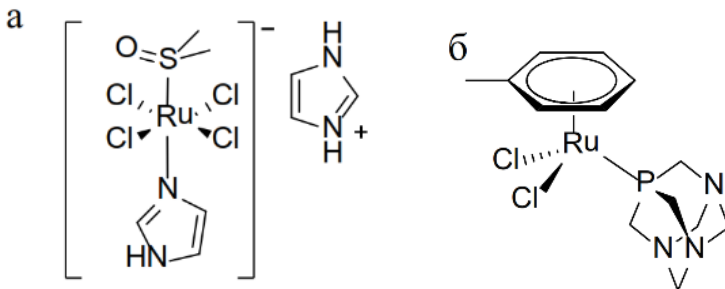
*Органическая, медицинская и фармацевтическая химия*

#### «Драгоценные лекарства»

Комплексы рутения показали наилучший потенциал для создания неплатиновых противораковых лекарств.

1. Кем в 1844 году был обнаружен новый элемент – рутений? В честь чего он был назван?

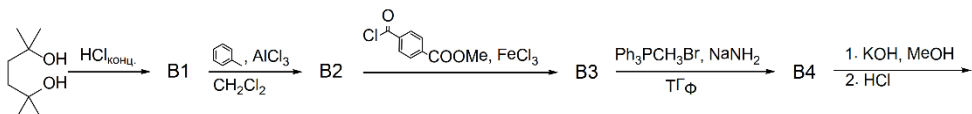
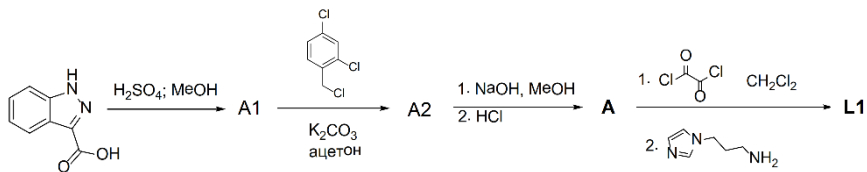
Ниже изображены два комплекса Ru, которые сейчас проходят клинические испытания в качестве противоопухолевых препаратов: а) NAMI-A и б) RAPTA-T



2. В чем могут быть преимущества соединений Ru по сравнению с Pt?

В качестве лигандов для комплексов рутения в настоящий момент широко изучаются производные Лонидамина (**A**) и Бексаротина (**B**).

3. Восстановите синтез лигандов **L1** и **L2** согласно следующим схемам:



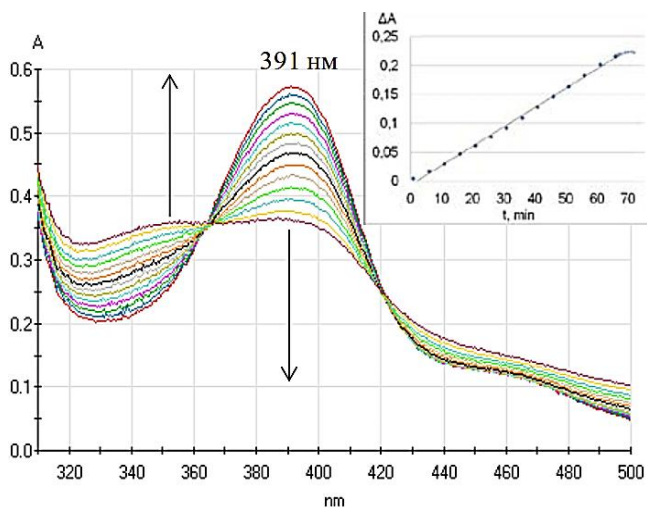
4. Лиганды **L1** и **L2** затем вводят в реакцию с ниже представленными соединениями рутения. Нарисуйте продукты реакции:



Для понимания механизмов взаимодействия с биологическими мишенями, а также механизма метаболизации необходимо изучить стабильность соединений Ru в водных растворах.

5. Определите молярный коэффициент поглощения (при 391 нм) исходного раствора и время полугидролиза комплекса **K1** фосфатном буфере (рН 7.4), если известны следующие данные (рис. 1, начальная концентрация 0.05 М, длина кюветы 10 мм).

- Какой цвет имеет комплекс **K1** и чем обусловлена его окраска? Как называется точка перегиба спектров поглощения? Что она обозначает?
- Почему измерения проводят в фосфатном буфере с рН 7.4?



#### Задача №4. Химия и жизнь



#### «НАЗВАНИЕ»

В процессе приготовления пищи происходит множество реакций, но по большому счету почти все варианты модификации вкуса приготовляемых продуктов определяются только двумя из них – реакцией карамелизации и реакцией Майяра.

Карамелизация – это, по сути, пиролиз сахаров. Она протекает при нагревании и почти полном отсутствии воды. Несмотря на кажущуюся простоту, химия реакции карамелизации изучена довольно плохо. В процессе этой реакции образуется большое количество различных соединений – как низкомолекулярных (они в основном отвечают за аромат полученного продукта), так и высокомолекулярных (сложной смеси полимеров от желтовато-бежевого до коричнево-черного цвета).

Рассмотрим реакцию карамелизации на примере сахарозы. При температуре около  $160^{\circ}\text{C}$  сахароза распадается на соединения А и В. При  $180\text{-}185^{\circ}\text{C}$  данные соединения реагируют, теряя молекулу воды и образуя соединение С. Если продолжать нагревание, то соединение С конденсируется в соединения D, E и F – в зависимости от температуры и глубины протекания реакции.

1) Заполните пропуски в таблице:

Соединение	Брутто-формула	Название
A	?	?
B	?	?
C	?	Изосахарозан
D	$C_{24}H_{36}O_{18}$	Карамелан
E	$C_{36}H_{50}O_{25}$	?
F	$C_{24}H_{26}O_{13}$	?

2) Приведите структуру соединений А, В и С.

В реакции Майяра взаимодействуют аминокислота и сахар, продуктами реакции являются меланоидины – азотсодержащие полимеры и сополимеры, определяющие все многообразие оттенков вкуса и аромата. Одни из самых важных промежуточных продуктов – дикарбонилы, благодаря легкости, с которой они реагируют с аминами и вступают в реакции конденсации, и достигается огромное количество возможных продуктов реакции при довольно небольшом числе исходных реагентов. Как правило, реакция протекает при нагревании и небольшом содержании воды в «реакционной смеси» (например, при

жарении мяса данная реакция протекает довольно быстро, при его тушении – крайне медленно), в целом условия реакции существенно мягче, чем для карамелизации. Именно реакция Майяра более чем на 90% ответственна за появление характерного запаха, цвета и вкуса запеченных или обжаренных продуктов. К сожалению, данная реакция также «виновна» и в появлении токсичных продуктов – например, при реакции аспарагина ( $\text{NH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ ) с дикарбонилами образуется канцероген акриламид. Именно поэтому важно не допускать пригорания пищи при готовке.

3) Полная схема реакции Майяра слишком велика и сложна, чтобы приводить ее в этой задаче. Приведите механизм этой реакции до образования промежуточного соединения – дикарбонила как единственного продукта. Укажите название перегруппировки, происходящей в процессе реакции Майяра.

4) Приведите механизм реакции аспарагина с дикарбониллом, дающей на выходе акриламид.



## **Задача №5. Химическая технология**

### **«Рулонный реактор»**

Известно, что скорость многих гетерогенно-каталитических процессов лимитируется диффузией молекул реагентов в порах гранулированного катализатора (внутренняя диффузия). Для устранения этого недостатка профессор Химического факультета МГУ М.С. Сафонов (1938-2004 г.г.) предложил использовать так называемые рулонные реакторы, представляющие собой стальную или алюминиевую фольгу (толщина 0,2 мм), свёрнутую в рулон так, что между соседними витками остаётся зазор размером  $0,2 \pm 0,1$  мм. Рулон фиксируется в стальной трубе. Понятно, что внутридиффузионных осложнений в таком реакторе не возникает, поскольку размер зазора многократно превышает размер молекул реагента.

1. Как измерить величину удельной площади поверхности алюмоплатинового катализатора (платина, нанесённая на оксид алюминия)?
2. Как измерить величину удельной площади поверхности алюмоплатинового катализатора, приходящейся на платину?
3. Что представляет собой активный центр реакции дегидроциклизации н-гептана на платине в соответствии с представлениями мультиплетной теории катализа А.А. Баландина?

4. Рассчитайте длину рулонного реактора дегидроциклизации н-гептана (диаметр реактора 1420 мм), имеющего такое же количество каталитически активных центров, что и традиционный алюмоплатиновый катализатор, у которого  $S_{уд.Pt} = 10 \text{ м}^2/\text{г}$ , а загрузка составляет 4 кг.
5. Как Вы думаете, почему рулонные реакторы пока не нашли применения в промышленности?