



V Международный студенческий форум ChemCamp  
(весна 2017)

# ЗАДАНИЯ ЗАОЧНОГО ЭТАПА ХИМИЧЕСКОЙ ОЛИМПИАДЫ



Москва 2017

**Коллектив авторов:**

Бахтин Станислав Геннадьевич, к.х.н.

Белоусов Юрий Александрович, к.х.н.

Коробов Михаил Валерьевич, д.х.н., проф.

Петров Владимир Геннадьевич, к.х.н., доц.

**Редакция и оформление:**

Иванов Никита Михайлович

Осипов Александр Константинович

Уважаемые участники!

Мы рады предложить вам комплект задач заочного этапа Олимпиады ChemCamp 2017. В этом году на заочном туре мы предлагаем только 4 задачи в целях уменьшения затрат времени участников.

Надеемся, они покажутся вам интересными и познавательными!

Желаем успехов!

*Оргкомитет Олимпиады и коллектив авторов*

---

© 2017 Международный студенческий форум ChemCamp

Копирование, распространение и использование без письменного разрешения правообладателей не допускается.

[www.chemcamp.ru](http://www.chemcamp.ru)

## Задача 1

### Неорганическая химия «Комплексы РЗЭ»

Люминесцирующие комплексы редкоземельных элементов (РЗЭ) нашли применение в излучающих слоях OLED-дисплеев, а так же в качестве люминесцентных меток в биомедицинских исследованиях. Среди достоинств светоизлучающих материалов на основе комплексов лантанидов — высокая интенсивность излучения при узкой полширине спектральной линии, низкая токсичность, высокие квантовые выходы. Представляет большой интерес использование комплексов РЗЭ в люминесцентных сенсорных материалах.

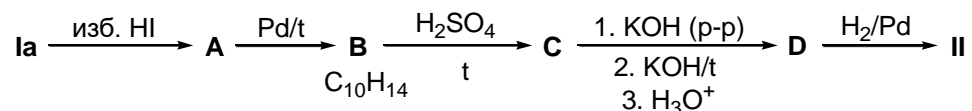
1. Приведите энергетическую диаграмму люминесцирующего комплекса РЗЭ, включающую возбужденные синглетный и триплетный уровни лиганда, процесс переноса энергии на ион РЗЭ и излучательные процессы.
2. Приведите примеры (не менее 3 на каждый РЗЭ) соединений  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$  обладающих интенсивной люминесценцией. Предложите варианты синтеза каждого из приведенных вами соединений из доступных веществ (приведите уравнения реакций с условиями, не менее 1 варианта синтеза на каждое вещество). Какими цветами они «светят»? Какие из указанных ионов наилучшие излучатели? Какими свойствами должен обладать лиганд?
3. Какие требования следует предъявлять к люминесцентному сенсору для определения токсичных газов в воздухе?
4. Предложите строение люминесцирующего комплексного соединения РЗЭ, которое можно использовать для детектирования любого (на выбор) из токсичных газов или паров взрывчатых веществ. Объясните механизм, используя уравнения химических реакций. Насколько Ваш пример удовлетворяет условиям из пункта 3?

## Задача 2

### Органическая химия

#### «Классическая органическая задача»

На основании последовательно получаемых экспериментальных данных, установите строение природного оптически активного соединения **Ia**, содержащего C, H и O.



1. Определите структуру соединений **Ia** (без учета стереохимии), **II**, **A – D**, если для **Ia**  $w(\text{C}) = 76.92\%$ ,  $w(\text{H}) = 12.82\%$ ;  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}$  в спектре  $^1\text{H}$  ЯМР содержит синглет ( $\delta$  2.3 м.д., 3H), дублет ( $\delta$  1.2 м.д., 6H), септет ( $\delta$  2.8 м.д., 1H) и систему из двух дублетов ( $\delta$  7.2 м.д., 4H); **Ia** и **II** являются изомерами положения функциональной группы в цикле. Укажите количество стереоизомеров для **Ia**.

Были получены следующие экспериментальные данные. Смесь **Ia** и его стереоизомера **Ib** образуется при действии на вещество (5R)-**IIIa** (в ИК-спектре интенсивная полоса с  $\nu = 1720 \text{ см}^{-1}$ )  $\text{KBH}_4$  с дальнейшим гидролизом.

2. Напишите возможные формулы для (5R)-**IIIa**, **Ia** и **Ib** (используйте знаки  $\text{—}$ ,  $\text{.....}$  и  $\text{~}$ ). Укажите, какими стереоизомерами (энантиомеры/диастереомеры) **Ia** и **Ib** выступают по отношению друг к другу.

В присутствии  $\text{H}^+$  наблюдается изомеризация (5R)-**IIIa**  $\leftrightarrow$  **IIIb**, причем, по данным ГХ, в равновесной смеси доля (5R)-**IIIa** выше.

3. Напишите структурные формулы (5R)-**IIIa** и **IIIb**.

Известно, что скорость реакции взаимодействия со фталевым ангидридом у **Ia** выше, чем у **Ib**.

4. На основании этих данных, предложите структуры **Ia** и **Ib**.

**Ia** образует два стереоизомерных хлорида **IVa** и **IVb**, которые реагируют с  $\text{KOH/C}_2\text{H}_5\text{OH}$  с образованием алкенов **V** и **VI**:



5. Установите структуры **IVa**, **IVb**, **V**, и **VI**.

### Задача 3

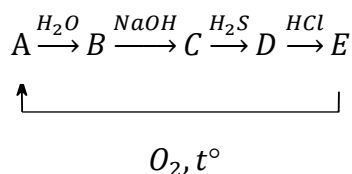
#### Радиохимия

#### «Ядерная медицина»

Изотоп  $^{99m}\text{Tc}$  (период полураспада  $T_{1/2} = 6,01$  ч) используется в медицине для диагностики широкого ряда заболеваний. Сам он является продуктом  $\beta$ -распада  $^{99}\text{Mo}$  ( $T_{1/2} = 65,9$  ч). В свою очередь,  $^{99}\text{Mo}$  может быть получен в ядерном реакторе облучением мишени из стабильного молибдена по реакции  $^{98}\text{Mo}(n,\gamma)^{99}\text{Mo}$ . Периоды полураспада  $^{99m}\text{Tc}$  и  $^{99}\text{Mo}$  таковы, что между ними возможно достижение «векового равновесия» и изготовление изотопного генератора. При этом активность дочернего радионуклида зависит от времени как  $A_d = A_{m,0} \cdot (1 - e^{-\lambda_d t})$  (в случае, если  $A_{d,0} = 0$ ), где  $\lambda = \frac{\ln 2}{T_{1/2}}$ .

1. Какое минимальное время  $t_{\min}$  необходимо для накопления  $^{99m}\text{Tc}$  с радиоактивностью равной 90% от ее максимального значения?
2. Выразите чему равна радиоактивность всего препарата, если начальная активность  $^{99}\text{Mo}$  равна  $A_0$ ?
3. Каково соотношение количеств  $^{99m}\text{Tc}$  и  $^{99}\text{Mo}$  при  $t_{\min}$ ?
4. Через какое время радиоактивность всего препарата уменьшится в 1000 раз в сравнении с исходной?
5. Какой элемент будет обнаружен после протекания **всех** процессов радиоактивного распада в данной системе?
6. Предложите еще один способ получения  $^{99}\text{Mo}$ .

В качестве мишени обычно используют соединение **A**, содержащее молибден. Перед облучением необходимо провести его очистку. Одна из схем очистки выглядит следующим образом:



7. Определите неизвестные вещества А-Е и напишите уравнения реакций.

## Задача 4

*Физическая химия*

**«Рисунки Питера Эткинса».**

Знаменитый учебник Питера Эткинса «Физическая химия» выдержал десять изданий! На русском языке он выходил два раза, в 1980 и 2007 годах.

На следующих страницах приведены два набора рисунков. Рисунки имеют одинаковое название, но взяты из двух разных переводов книги Эткинса на русский. Каждый рисунок состоит из десяти графиков. Попробуйте дать ответы на следующие вопросы:

1. Что изображено на рисунках?
2. Чем рисунок 1980 года отличается от рисунка 2007 года? Найдите 6 отличающихся графиков.
3. На одном из рисунков два графика содержат одинаковую принципиальную ошибку. Об этой ошибке можно сказать: «Такого не может быть никогда!». На втором рисунке эта ошибка исправлена. О каких графиках идет речь? В чем состоит ошибка?
4. Графики (2) на обоих рисунках выглядят одинаково. При каких условиях они будут такими? Как выглядит этот график в общем случае?
5. Какой из графиков (5) кажется вам более правильным? Почему?
6. Совместимы ли графики (2) и (4)? На обоих рисунках они выглядят одинаково, но могут ли такие зависимости наблюдаться одновременно, для одного вещества?
7. Два графика на обоих рисунках содержат одинаковую принципиальную ошибку. Об этой ошибке также можно сказать: «Такого не может быть никогда!» Найдите эти графики. Объясните, в чем ошибка.

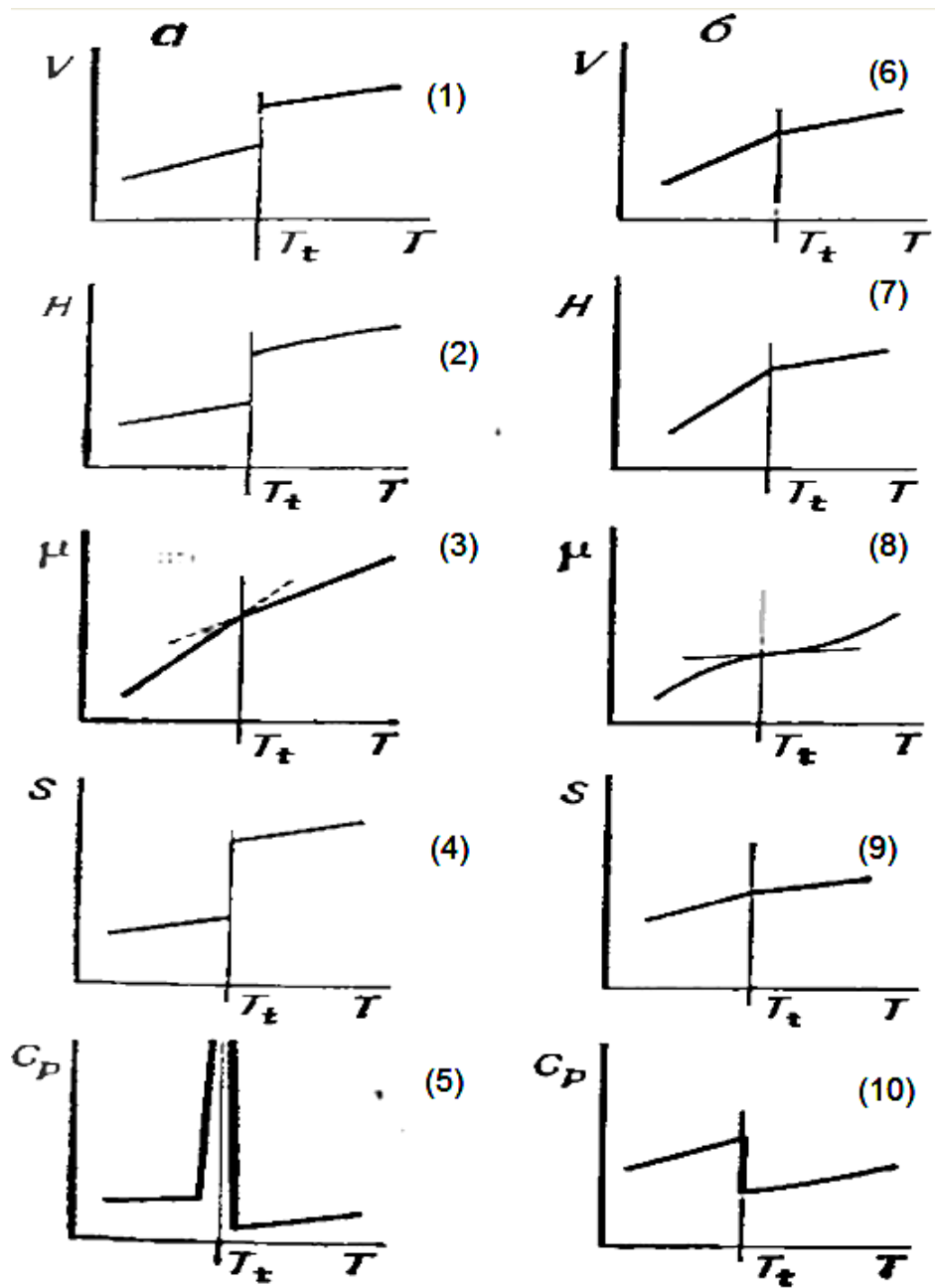


Рисунок из книги П. Эткинса «Физическая химия», т. 1, 1980 год.

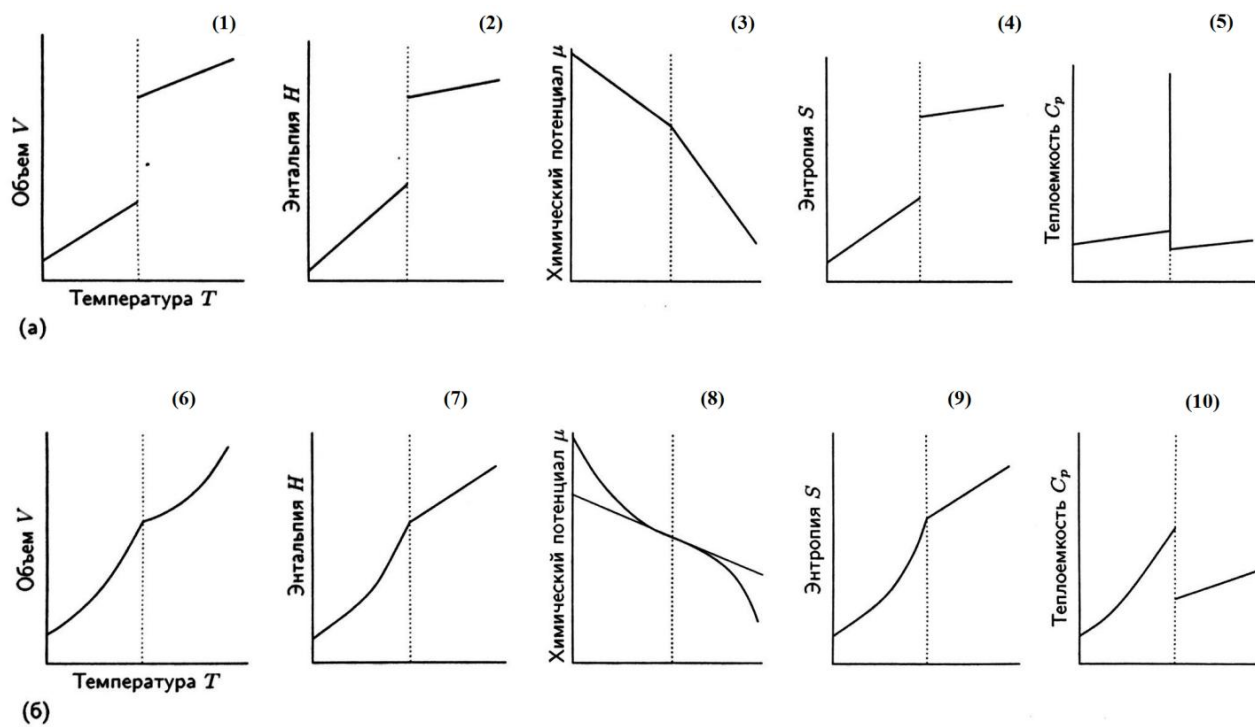


Рисунок из книги П. Эткинса и Дж. де Паула, «Физическая химия», т. 1, 2007 год.