

«Российское могущество прирастать будет Сибирью...»

М.В. Ломоносов

В год 300-летия Российской академии наук (РАН) и 65-летия основания Новосибирского государственного университета (НГУ), мы продолжаем рассказ о сибирских ученых, много лет проработавших во главе научных институтов Сибирского отделения РАН и/или соответствующих кафедр факультета естественных наук НГУ. В заданиях 3 и 4 отмечен вклад в развитие российской науки таких известных ученых, как академик В.В. Болдырев (ИХТТМ и НГУ), академик Р.З. Сагдеев (МТЦ), чл.-корр. РАН, В.И. Овчаренко (ИНХ, МТЦ и НГУ), д.х.н. В.А. Резников (НИОХ и НГУ). Многие из них в настоящее время продолжают активно трудиться на благо российской науки и образования.



Российская Академия Наук

Задание 1. «Неорганические светодиоды»

«Тьма не вечна, и не так уж много места занимает она в мире, а свет и высшая красота, царящие за её пределами, пребудут вечно»

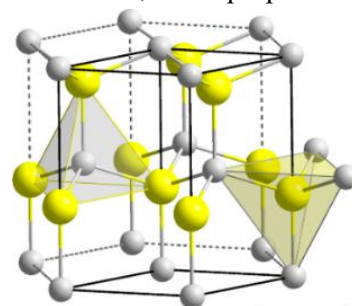
Джон Р. Р. Толкин, «Возвращение короля»

Глядя на экран смартфона или ноутбука, мы видим миллионы или десятки миллионов маленьких источников света – светодиодов, которые вместе позволяют нам видеть весьма сложные изображения. Диоды красного, зелёного и синего цветов комбинируются в тройки, обеспечивающие красочность картинки.

1. Как называются такие тройки диодов? Рассчитайте количество цветовых оттенков, которые может выдавать такая тройка, если каждый из диодов имеет 256 разных режимов яркости: от 0 (не светит) до 255 (самый яркий).

Каждый диод содержит кристалл, нанесённый на инертную подложку. При пропускании через него электрического тока в кристалле происходят электронные переходы, приводящие к излучению света. Одной из основных технологических задач в области производства светодиодов, решенных в XX веке, была разработка дешёвого способа получения светодиода синего цвета.

В настоящее время синие светодиоды изготавливают на основе вещества **X** (его плотность составляет $6,15 \text{ г/см}^3$). Получить **X** можно разными способами: действием потока аммиака на металл **M** при 950°C [реакция 1] или взаимодействием двух простых веществ при нагревании [2]. Полученное таким способом вещество **X** представляет собой порошок из множества кристаллов с различными параметрами. Если же имеется цель получить кристаллы заданной формы и толщины, то можно использовать метод MOCVD (*пер. с англ.* «осаждение металлоорганических соединений из парообразной фазы»). Для этого потоки газа **Q** (массовая доля углерода 31,30%) и аммиака направляют на нагретую подложку, на которой происходит рост целевого кристалла [3]. Вещество **Q** получают путём взаимодействия расплавленного при 100°C металла **M** с диметилртутью $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$ [4].



Фрагмент структуры **X**

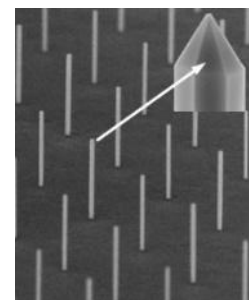
2. Установите формулы веществ **M**, **Q** и **X**, ответ подтвердите расчётом. Напишите уравнения реакций [1–4].

Поток реагентов (газа **Q** и аммиака), создаваемый газом-носителем в виде смеси водорода с азотом, направляется на нагретую квадратную подложку при низком давлении. Рост кристаллов **X** с геометрией гексагональной призмы происходит на круглых ямках диаметром 50 нм.

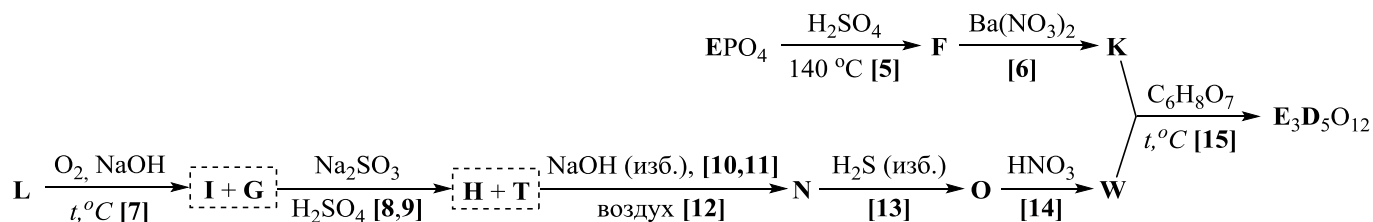
3. Рассчитайте скорости подачи на подложку (мкмоль/мин, $1 \text{ мкмоль} = 10^{-6} \text{ моль}$) каждого из газов-реагентов (**Q** и аммиака), если общая скорость потока их смеси плотностью $0,793 \text{ г/л}$ равна $23,36 \text{ мл/мин}$. Плотность и скорость потока измерены при н.у.

4. Рассчитайте высоту (в мкм) полученных кристаллов **X**, если смесь реагентов подавали на подложку в течение 6 мин. Среднее расстояние между кристаллами равно 2 мкм, общая масса кристаллов составила 7,9 мкг. Сторона подложки равна 4,50 см. При расчёте полагайте, что кристаллы представляют собой цилиндры диаметром 50 нм.

Диоды также используются в индустрии освещения как элементы светодиодных ламп. Они устроены таким образом, что свет диода поглощается люминофором, который затем переизлучает фотоны в диапазоне



видимого света. В лампах белого света таким люминофором служит вещество состава $E_3D_5O_{12}$, которое может быть получено по следующей схеме.



Редкоземельный элемент **E** выделяют из минерала монацита, одним из компонентов которого является фосфат EPO_4 . Переработка обогащенного монацитового песка обычно включает его нагревание в серной кислоте, в ходе которого получается раствор, содержащий вещество **F** [5]. Известно, что при действии на водный раствор 5,0 г **F** избытка раствора нитрата бария выпадает 7,5 г белого осадка [6], нерастворимого в кислотах и щелочах.

Металл **D** входит в тройку самых распространённых в земной коре элементов и встречается во множестве минералов, среди которых, в частности, есть минерал галаксит, используемый в качестве полудрагоценного камня. Основным компонентом этого минерала является трёхэлементное соединение **L**, количество атомов кислорода в котором в 4 раза больше, чем атомов наиболее тяжёлого элемента. Расплав, образующийся при окислительном сплавлении галаксита со щелочью на воздухе [7], оказывается окрашен в зелёный цвет за счет присутствия в нем соединения **G** (массовая доля натрия 27,88%). Растворение этого плава в подкисленном растворе сульфита натрия приводит к образованию раствора [8, 9], содержащего бесцветное вещество **H** и слабоокрашенное соединение **T**. Добавление к полученному раствору избытка щёлочи вызывает образование в растворе вещества **N** [10], а также выделение бледно-коричневого осадка [11], темнеющего на воздухе [12]. В результате реакций [10-12] в растворе остаются только сульфат натрия и вещество **N**, содержащее в своём составе элемент **D**. Пропускание избытка сероводорода через полученный раствор приводит к выделению осадка вещества **O** [13], при растворении которого в азотной кислоте [14] образуется соединение **W**.

Искомый люминофор $E_3D_5O_{12}$ может быть получен путём спекания смеси веществ **K** и **W** с лимонной кислотой ($C_6H_8O_7$) при высокой температуре [15]. Лимонная кислота служит восстановителем и полностью окисляется до углекислого газа и воды, а все нитрат-ионы восстанавливаются до молекулярного азота.

5. Приведите символы элементов **D**, **E** и формулы веществ **F** – **I**, **K**, **L**, **N**, **O**, **T**, **W**. Напишите уравнения реакций [5–15].

6. Известная русская поговорка в том числе утверждает, что «... – свет». Из приведённых на схеме выше выделенных полужирным шрифтом латинских букв составьте аналогичное словосочетание на английском языке. Одни и те же буквы можно использовать более одного раза.

Задание 2. «Брожение».

«Изучение химии имеет двоякую цель: одна – усовершенствование естественных наук, другая – умножение жизненных благ»

М.В. Ломоносов

Брожение – биохимический процесс, основанный на окислительно-восстановительных превращениях органических соединений в анаэробных условиях. Брожение с древних времён используется человеком для получения самых разнообразных продуктов. Многие ученые безуспешно пытались выделить из дрожжей компоненты, катализирующие реакции брожения. Наконец, в 1887 году Эдуард Бюхнер вырастил дрожжи, получил из них экстракт и обнаружил, что эта «мертвая» жидкость способна сбраживать сахара, подобно живым дрожжам, с образованием этанола и углекислого газа. Результаты Бюхнера положили начало науке биохимии, а за свои результаты в 1907 году Бюхнер получил Нобелевскую премию по химии.

1. Для получения каких продуктов питания люди используют процессы брожения? Приведите два примера. Как в современной литературе называются вещества, входящие в состав «мертвой» жидкости Бюхнера? Напишите уравнение реакции спиртового брожения глюкозы, если известна её формула – $C_6H_{12}O_6$. Изобразите структурную формулу *D*-глюкозы в проекции Фишера или Хеурса.

Навеску 25,00 г глюкозы, содержащей 7,00% несахаристых растворимых примесей, растворили в 150 мл воды и ввели в реакцию спиртового брожения, добавив 0,1 г веществ из «мертвой» жидкости. Выделившийся в ходе реакции газ пропустили через раствор гидроксида бария, получив 41,98 г осадка и раствор с плотностью 0,988 г/мл (плотность чистого этанола равна 0,789 г/мл).

2. Вычислите объёмную и массовую доли этанола в растворе, полученном в результате брожения. Рассчитайте выход этанола в этой реакции. Как называется метод, с помощью которого можно получить более концентрированный раствор этанола (до 50 масс. %) из имеющегося раствора? Приведите собственное («бытовое») название такого раствора, полученного в кустарных условиях и слегка мутноватого от присутствующих в нем примесей.

3. Если к установке, которую используют для концентрирования этанола методом из п. 2, добавить всего одну

деталь, можно получить значительно более концентрированный спирт (до 95,57 масс. %), который обычно и производят в промышленности. Приведите название этой детали и собственное название такого спирта. Однако, иногда бывают и такие задачи, для решения которых требуется практически безводный (~100 %) этанол. Предложите способ получения безводного этилового спирта из спирта с концентрацией 95,57 масс. %. А как называется безводный этанол?

В качестве естественного источника углеводов для реакции брожения часто используют различные фруктовые и ягодные соки. В начале процесса полезно определить содержание восстанавливающих сахаров в этих соках. Для проведения анализа 10,00 мл виноградного сока поместили в мерную колбу на 100,0 мл, добавили 50 мл воды и 10 мл разбавленного раствора соляной кислоты и нагревали до 65°C. После нагрева колбу охладили и долили в нее дистиллированной воды до отметки 100 мл. В колбу для титрования помещали 10,00 мл раствора из мерной колбы и 25,00 мл 0,08250 М водного раствора иода в KI. Затем при непрерывном перемешивании из бюретки приливали 30,00 мл раствора гидроксида натрия и помещали колбу в темное место на 15 минут, после чего добавляли 35 мл раствора серной кислоты. Полученный раствор титровали 0,1000 М раствором тиосульфата натрия, средний объём, ушедший на титрование, оказался равен 24,84 мл.

4. Какой процесс происходит при нагревании подкисленного соляной кислотой виноградного сока? Напишите уравнения всех упомянутых при проведении анализа реакций (процесс с соляной кислотой и еще 4 реакции). Считая, что все восстанавливающие сахара представлены лишь одной глюкозой, рассчитайте её содержание в виноградном соке в г/100 мл.

Безусловно, в качестве источника углеводов часто используют и различные зерновые. Например, в России для производства этанола широко применяется ячмень. Качество сырья для этанольной промышленности оценивается по содержанию крахмала – основного ферментируемого компонента зерна. Для проведения реакции брожения готовят «замес», подвергая водно-термической обработке смесь зёрен ячменя с ферментным препаратом. Полученное сусло охлаждают до комнатной температуры, добавляют дрожжи и подвергают ферментации. Раствор, образующийся в конце дрожжевого брожения, будем называть *зabродившей фракцией*.

5. Какие вещества называют ферментами? Чем они отличаются от промышленных катализаторов? Как называется процесс, происходящий при водно-термической обработке смеси сырья с ферментным препаратом?

Очень важным моментом при организации бродильного производства является необходимость стерилизации оборудования. Для этого, в частности, применяют препарат «Антиформин», представляющий собой смесь хлорной извести, кальцинированной и каустической соды. Для длительного хранения полученных продуктов часто используют вещество-консервант, содержащее связь S–S в составе аниона (по данным анализа, в состав этой соли входит 28,82 % серы и 36,04 % кислорода по массе).

6. Почему так важно стерилизовать оборудование перед каждым новым замесом? Напишите брутто-формулы перечисленных компонентов Антиформина и предложите рациональные способы их получения из поваренной соли, известняка и воды, написав уравнения реакций. Напишите брутто-формулу описанного консерванта, ответ подтвердите расчётом. Изобразите структурную формулу аниона, который входит в состав данной соли.

В результате брожения образуется большое количество полупродуктов, среди которых может находиться ряд органических кислот, в том числе молочная (1), яблочная (2), янтарная (3), масляная (4) и пировиноградная (5). Для определения кислотности отбирали 20,00 мл забродившей фракции и титровали 0,0500 М раствором NaOH. Средний объём, уходящий на титрование аликвот, оказался равен 7,33 мл.

7. Изобразите структурные формулы кислот 1–5. В предположении, что единственной кислотой в забродившей фракции является уксусная, рассчитайте её концентрацию (г/100 мл) и pH такого раствора. Константа кислотности уксусной кислоты $K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,75 \cdot 10^{-5}$. Водородный показатель $\text{pH} = -\log_{10}[\text{H}^+]$.

Для анализа этанола и глюкозы в пробах забродившей фракции были использованы биосенсоры на основе ферментов глюкозооксидазы и алкогольоксидазы. Биорецепторы на основе этих ферментов являются биорецепторами каталитического типа, поэтому их градуировочные зависимости хорошо описываются уравнением типа Михаэлиса-Ментен: $v = \frac{v_{\text{max}}[S]}{K_M + [S]}$, где v_{max} – максимальная скорость потребления кислорода

ферментами, достигаемая при концентрациях субстрата (этанола или глюкозы) [S], во много раз превышающих константу Михаэлиса K_M . Скорость потребления кислорода ферментом глюкозооксидазой измерена с помощью кислородного электрода типа Кларка в наноамперах/мин (нА/мин), результаты калибровочного эксперимента приведены в таблице.

v , нА/мин	84	95	109	143
[S], ммоль/л	1,50	1,95	2,30	3,75

8. На основании данных таблицы постройте график зависимости $v - [S]$, учитывая, что для достижения линейной зависимости эксперимент проводился в условиях $K_M \gg [S]$. Исходя из графика определите

уравнение прямой $y = bx + c$, зная, что $b = \operatorname{tg} \alpha$, где α – угол наклона прямой относительно оси x . Если у Вас не получилось построить график, то уравнение прямой определите решением системы из двух уравнений на основании значений таблицы с $[S] = 1,50$ и $1,95$ ммоль/л. Укажите размерности коэффициентов b и c .

9. Определите концентрации этанола и глюкозы (в моль/л) в забродившей фракции, если скорость потребления кислорода ферментом глюкозооксидазой для разбавленной в 100 раз забродившей фракции оказалась равной 120 нА/мин, а ферментом алкогольоксидазой 11 нА/мин. Чувствительность измерения (коэффициент b) глюкозы биосенсором выше таковой у этанола в 3,89 раза, а коэффициент c для глюкозы больше на 51, чем для этанола.

Задание 3. «Помеханохимичим?»

«Химию можно определить как предмет занятия химиков»

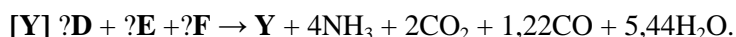
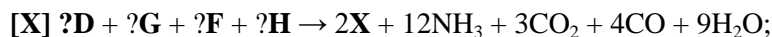
Т.Л. Браун, Г.Ю. Лемей

Науку о химических превращениях, инициируемых приложением внешних механических напряжений к твердым телам, обозначают термином механохимия. Пластическая деформация твердого тела обычно приводит не только к изменению формы твердого тела, но и к накоплению в нём дефектов, изменяющих физико-химические свойства, в том числе реакцию способность. Наглядным примером производства с помощью этого метода является синтез [реакция 1] вещества А (термоэлектрический материал) в планарной шаровой мельнице. Для этого смешивают 1,12 г порошков широко распространенного металла В и 0,04 моль неметалла С, а затем перетирают эту смесь в мельнице в течение длительного времени, в итоге получая 2,24 г вещества А.



1. Напишите формулы веществ А – С и уравнение реакции [1]. Приведите название вещества А. Выход в реакции считайте количественным.

Как Вы уже знаете, Новосибирский Академгородок славится большим количеством научных институтов, среди которых есть Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, являющийся одним из старейших в Сибири научных институтов (основан как Химико-металлургический институт в 1944 г.). Одним из важнейших результатов, полученных сотрудниками ИХТТМ СО РАН в 2022 г., стала работа, посвященная механохимическому синтезу перспективных катодных материалов для натрий-ионных аккумуляторов. Авторами работы было синтезировано множество соединений, в том числе стехиометрическое соединение X и нестехиометрическое Y, они были получены механохимическим путём по уравнениям реакций [X] и [Y]:



В таблице приведено небольшое описание для твердых веществ D – H, массовое содержание кислорода в них, а также число всех атомов различных элементов, которые входят в состав формульных единиц этих веществ.

D – H	$\omega(O)$, %	Число атомов	Описание
D	45,28	6	При сильном нагревании вместе с веществом H в ходе реакции [2] выделяются пары простого вещества, сгорающие на воздухе [3].
E	53,33	13	Из этого вещества проводят получение некоторого оксида ($\omega(O) = 22,22\%$). Для этого его сначала обезвоживают [4] при нагревании в вакууме до 200 °С, при этом потеря массы равна 20,00 %. Далее проводят разложение [5] безводного препарата при 850 °С в течение 20 секунд, после чего продукт быстро охлаждают.
F	48,48	16	Эта кислая соль применяется как сложное удобрение. При внесении в почву повышает её pH, но через длительный период начинает уменьшать pH почвы за счёт окисления [6] катиона соли, выделяя элементарный азот.
G	43,96	7	Все участники отборочного этапа Олимпиады текущего года знакомы с этим оксидом, который является главным компонентом катализатора окисления сернистого газа.
H	?	1	Мягкое вещество черного цвета, является одним из основных компонентов в производстве аккумуляторов. В 1954 г. из него был осуществлен первый синтез алмазов [7] по этому способу, который можно назвать механохимическим синтезом.

2. Напишите формулы веществ D – H и уравнения реакций [2] – [7]. Уравнение реакции [6] напишите в виде полуреакции окисления, дописав слева потерю необходимого количества электронов. Назовите или опишите этот способ, по которому был проведен первый синтез алмазов.

3. Напишите формулы веществ **X**, **Y** и уравнения реакций **[X]**, **[Y]**, если вещества **X**, **Y** содержат по 4 элемента. Определите степени окисления переходных элементов в **X** и **Y**.

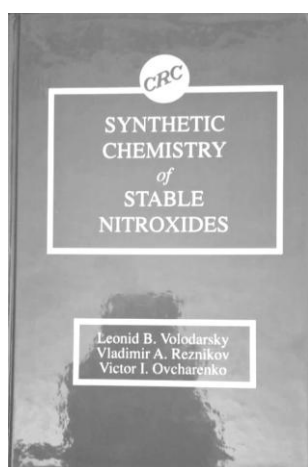
В период с 1976 по 1998 г. ИХТТМ СО РАН возглавлял академик РАН Владимир Вячеславович Болдырев (см. фото справа), один из основателей сибирской школы химиков-твердотельщиков. В честь трёхсотлетия со дня основания Российской академии наук В.В. Болдырев был награжден Благодарностью Президента Российской Федерации за заслуги в развитии отечественной науки и многолетнюю плодотворную научную деятельность. В апреле текущего года профессору и основателю кафедры химии твердого тела ФЕН НГУ Владимиру Вячеславовичу Болдыреву, до сих пор активно участвующему в работе кафедры, исполняется 98 лет!



Одним из важнейших результатов научной деятельности учёного явилась впервые сформулированная В.В. Болдыревым проблема локализации и автолокализации химических реакций, протекающих на границе раздела твёрдой фазы. Эта проблема является основной в современных теориях механизма и кинетики химических реакций в твердой фазе, лимитируемых кинетической стадией. Практика последующего развития химии твердого тела подтвердила правильность и большую ценность этого предвидения, определив, тем самым, развитие нового направления в топохимии. В частности, в процессе работы были предложены механизмы термического разложения оксалатов **[8]**, перманганатов **[9]** щелочных металлов и перхлората аммония **[300 °C – 10, 380 °C – 11]**, используемые многими специалистами в области химии твердого тела и в настоящее время.

4. Что такое топохимия, которая является подразделом механохимии? Напишите уравнения реакций **[8]** – **[11]**, в качестве щелочного металла возьмите калий. Известно, что продукты реакций **[10]** и **[11]**, охлажденные до комнатной температуры, содержат в газовой фазе хлор и кислород, но два разных оксида азота. Плотность одного из этих оксидов по другому оксиду составляет 1,47. Более тяжелый оксид образуется в реакции **[10]**.

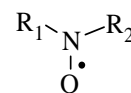
Задание 4. «Химия с точками: такие разные радикалы».



Свободные радикалы – частицы, содержащие один или несколько неспаренных электронов. Долгое время считалось, что свободные радикалы являются исключительно реакционноспособными промежуточными частицами, существуют в химических превращениях только доли секунды, и не могут быть выделены или зарегистрированы в индивидуальном состоянии. Но с развитием физико-химических методов исследования соединений и реакций появились методики обнаружения и исследования радикалов. Так в 1929 году Фридрих Панет, исследуя термическое разложение тетраметилвинца, доказал существование крайне нестабильных метильных радикалов. Вехой изучения стало получение первого стабильного свободного радикала в 1900 году Мозесом Гомбергом. В результате добавления металлического серебра к трифенил-



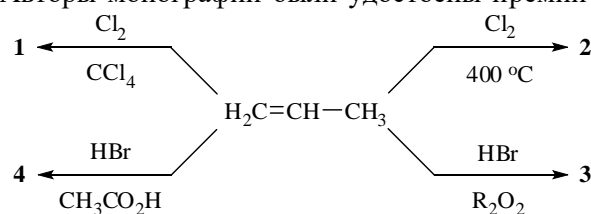
метилхлориду раствор приобретал жёлтую окраску из-за образования трифенилметильного радикала ((C₆H₅)₃C•). В настоящее время самым обширных классов свободных радикалов являются нитроксильные радикалы (нитроксиды, R₁-N(O•)-R₂), строение которых представлено на рисунке справа. Одними из первых в мире широкомасштабное изучение нитроксидов начали учёные Новосибирского института органической химии (НИОХ) СО РАН, расположенного в Новосибирском Академгородке. Различные области



МТЦ СО РАН

применения этого класса соединений были исследованы в Международном томографическом центре (МТЦ) СО РАН под руководством академиков Р.З. Сагдеева и В.И. Овчаренко. Данные соединения могут быть использованы в органическом синтезе, применяются в качестве спиновых меток и зондов для исследования механизмов реакций в живых организмах, контрастов для МРТ, органических проводниках и т.д. Довольно подробное описание химии нитроксильных радикалов можно прочитать в монографии, представленной на рис. вверху слева (Synthetic chemistry of stable nitroxides Volodarsky L.B., Reznikov V.A., Ovcharenko V.I. CRC Press, Boca Raton, Fla., 1994). Отметим, что эту активно читают и цитируют даже спустя 30 лет. Авторы монографии были удостоены премии Scopus Awards Russia 2018 за самую высокоцитируемую публикацию (рис. вверху справа). Фото обложки и приза издательства выполнены одним из авторов книги, действующим деканом ФЕН НГУ проф. В.А. Резниковым.

1. В схеме превращений справа представлены реакции, протекающие по электрофильному (соединения **1** и **4**) и свободнорадикальному механизмам (**2** и **3**). Изобразите структурные формулы соединений **1-4**.



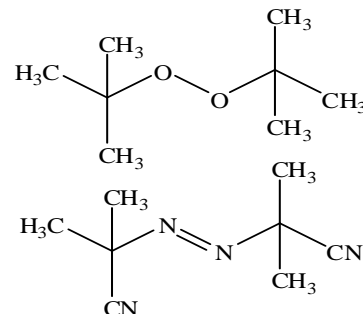
2. Первая стадия механизма галогенирования алканов представляет собой диссоциацию молекулы хлора на свободные радикалы. Какой заряд имеет свободный радикал хлора? Каким образом ещё можно инициировать этот процесс помимо нагревания, как показано при получении вещества 2?

Относительные скорости радикального бромирования алканов при 200 °С соотносятся при замещении первичных, вторичных и третичных атомов водорода как 1 : 100 : 1600 соответственно.

3. Приведите структурную формулу *основного* продукта радикального монобромирования этилциклопентана при 200 °С и вычислите его мольную долю в смеси продуктов монобромирования.

4. Расположите следующие радикалы в порядке *уменьшения* стабильности: А) этильный; Б) аллильный; В) метильный; Г) *трет*-бутильный; Д) изопропильный. Ответ представьте в виде набора букв.

Для получения высокомолекулярных соединений часто прибегают к радикальной полимеризации. Для этого в реакционную смесь добавляют инициаторы (на рисунке справа), которые превращаются в свободные радикалы на стадии инициирования под действием различных условий.

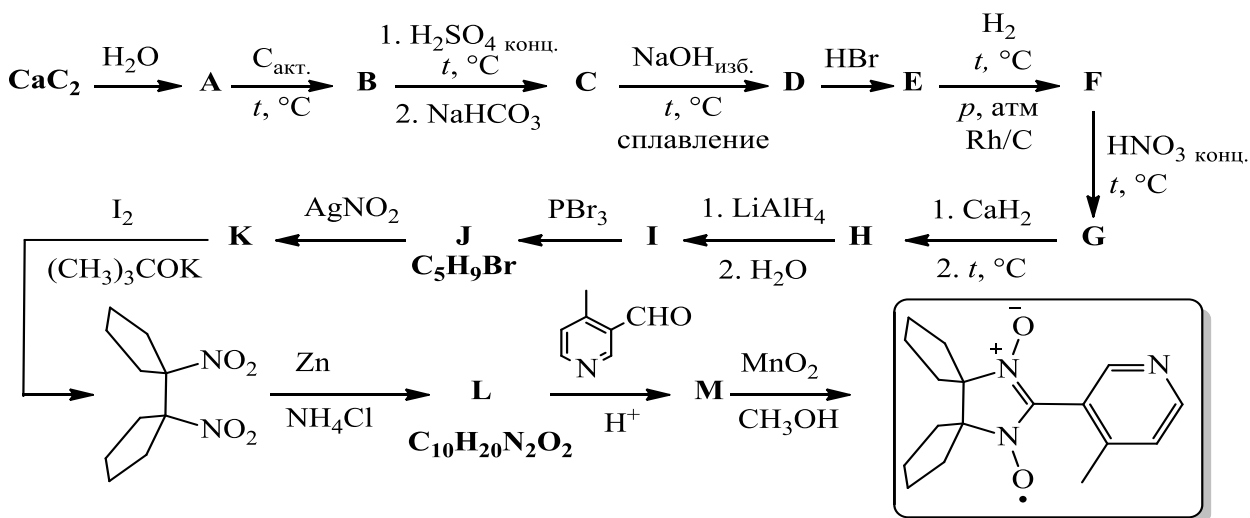


5. Изобразите структурные формулы радикалов, образующихся при радикальном распаде двух приведённых справа соединений.

Как уже упоминалось, одно из применений нитроксильных радикалов – использование в качестве контрастных веществ для МРТ.

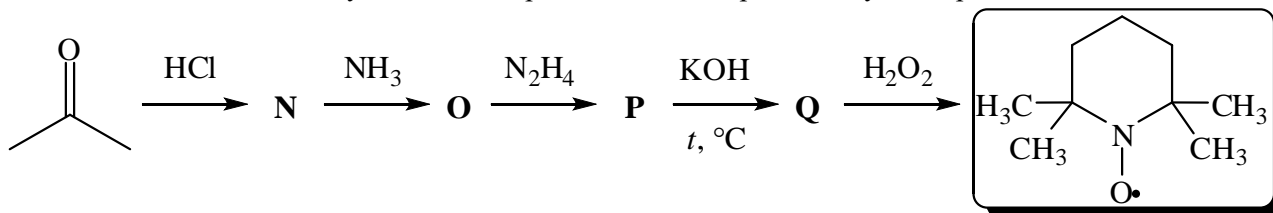
6. Попробуйте расшифровать понятие контрастное вещество и аббревиатуру МРТ. Хелаты (циклические координационные соединения) какого металла используются как наиболее распространённые контрасты для МРТ? Кратко объясните, почему при МРТ запрещают проносить с собой металлические изделия?

На представленной ниже схеме приведён один из возможных способов синтеза стабильного нитроксильного радикала, который впервые был получен в 2015 г. в МТЦ СО РАН.



7. Изобразите структурные формулы веществ А-М. Напишите уравнения реакций C → D и F → G. Известно, что G – двухосновная кислота.

Представленный ниже нитроксильный радикал был впервые получен советскими химиками Лебедевым и Казарновским в 1960 году и используется для высокоселективного окисления спиртов до карбонильных соединений, или как ловушка для короткоживущих радикалов при исследовании механизмов реакций. В радикальной полимеризации с помощью него можно контролировать молекулярно-массовое распределение образующегося полимера. Для его получения на первой стадии ацетон вводят в реакцию кротоновой конденсации в присутствии хлороводорода с образованием соединения N (C₉H₁₄O). В ИК-спектре соединения N наблюдаются характеристические полосы колебаний, свидетельствующие о присутствии C=C и C=O связей. Также известно, что одна молекула N может присоединять до трёх молекул водорода.



8. Приведите структурные формулы соединений N-Q.