

12+

ISSN 2221-2353

**Химия Биология Медицина**

# **ПОТЕНЦИАЛ**

Журнал для старшеклассников и учителей

Sapere Aude – Дерзай знать! Июль-Сентябрь 2018 №3 (69)



**Колонка редактора**

**Химия**

**Биология**

**Медицина**

**Исследовательская  
деятельность**

**Олимпиады**

**Калейдоскоп**



## МЕЖРЕГИОНАЛЬНЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ ТУРНИР

В новом учебном году состоится **Межрегиональный химический турнир (МХТ)** – традиционное всероссийское соревнование по решению проблемных задач.

В нескольких десятках регионов России будут проведены региональные этапы МХТ. К участию в них приглашаются команды из 3-6 школьников. После регистрации нужно будет решить до 8 задач «открытого типа» (не имеющих единственно верного ответа).

### **Пример задачи МХТ-2019:**

*Некоторые головоногие моллюски, например каракатица, умеют выбрасывать чернильное пятно, чтобы сбежать и запутать врага. Предложите быстрый способ обесцветить это пятно для хищника, который охотится за моллюском.*

Первый МХТ был проведён в 2011 году. За прошедшее время в нём приняли участие более 6 тысяч участников со всей России – от Краснодара до Мурманска и от Хабаровска до Калининграда. В этом году мероприятие проводится уже в девятый раз. Тема турнира в этом году – «Химия и океан».

Участие в МХТ развивает умение работать в команде, представлять результаты своей работы, вести научную дискуссию. Эти навыки чрезвычайно полезны и не только для химии (и даже не только в школе), но и в жизни вообще.

Зарегистрироваться на МХТ можно по адресу: <http://chemturnir.olimpiada.ru/reg>. На этом же сайте приведены оставшиеся задачи, а также контактная информация.

# ПОТЕНЦИАЛ

## Химия Биология Медицина

### Содержание Июль-Сентябрь № 3 (69) 2018

#### Колонка редактора

- 2** Учимся везде. *Н.И. Морозова*

#### Химия

- 3** «Светлое» будущее. *Н.С. Шлапаков*  
**13** Что мешает волшебству, или вся правда о работе катализаторов. *Д.В. Марковская*  
**17** Catalysis Wars II. Attack on multiple bond или окисляем двойную связь. *А.С. Сигеев*

#### Биология

- 26** Цианистый калий: с чем его едят. *А.А. Котик*

#### Медицина

- 30** Атраны – лекарственные препараты уникального строения. *Ю.А. Кондратенко*  
**33** Дела сердечные. *Е.А. Александрова*

#### Олимпиады

- 43** Задачи LXXIV Московской олимпиады школьников по химии 2018 г. для 10 класса. *М.А. Марков*  
**50** Задания по неорганической химии на олимпиадах в 2015–2016 учебном году (11 класс). *А.А. Дроздов, М.Н. Андреев*

#### Исследовательская деятельность

- 66** Природные индикаторы. *Д.К. Заоева, Ф.Х. Бозрова*

#### Эксперимент

- 71** Превращения серы. *Н.И. Морозова*

#### Хочу быть

- 76** Материалы заданного мира. *Е.В. Иканина*

#### Редколлегия

Главный редактор М.Г. Сергеева  
Научный редактор Н.И. Морозова  
Ответственный секретарь  
А.В. Буланов  
Шеф-редактор Г.А. Четин

#### Техническая редакция

Редактор А.С. Сигеев  
Вёрстка А.С. Сигеев  
Редактор-корректор Н.И. Морозова  
Художник И.И. Семенюк

Журнал зарегистрирован Федеральной службой по надзору за соблюдением законодательства в сфере массовых коммуникаций и охране культурного наследия. Свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС 77-43475 от 14 января 2011 года.

Адрес: 109544, г. Москва, ул. Рабочая, 84, редакция журнала «Потенциал. Химия. Биология. Медицина».  
Тел. (495) 768-25-48, (495) 951-41-67  
E-mail: [potential@potential.org.ru](mailto:potential@potential.org.ru)  
Сайт: [www.potential.org.ru](http://www.potential.org.ru)

Подписано в печать 25.09.2018

Усл. печ. л. 5

Формат 70x100 1/16

Заказ № 315

Электронная версия.

ООО «Азбука-2000»

109544, г. Москва, ул. Рабочая, 84

Журнал издаётся на средства выпускников МГУ им. М.В. Ломоносова.

ISSN 2221-2353

## Колонка редактора



**Морозова Наталья Игоревна**  
*Научный редактор журнала*

### Учимся везде

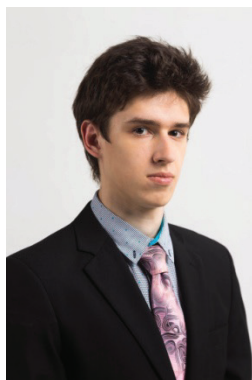
Промчалось и осталось позади лето. Все успели отдохнуть, но все – по-разному. Коллектив нашего журнала принимал участие во множестве интересных мероприятий и поездок. Это всевозможные летние школы и сборы – московские и выездные, полевые практики для школьников, турниры, олимпиады, конференции и выставки. Хотелось бы надеяться, что и вы, дорогие читатели, провели свой летний отдых с пользой, а не просто греясь на пляже. Не у каждого есть возможность и желание поучаствовать в научных или образовательных мероприятиях, но даже в обычной турпоездке можно узнать массу нового о природе и людях и подметить любопытные закономерности, связывающие геологию и историю, биологию и экономику.

Теперь же настала пора вернуться к учебе. Однако учеба – это не только то, что происходит за школьной партой. Мы учимся в самых разных ситуациях, можно сказать – в любой момент жизни. Конечно, одни моменты оказываются в познавательном смысле значимее, чем другие. Самообразованием эффективнее

заниматься в музее, чем в магазине. Но и там открываются возможности для исследования! В прошлом номере мы писали о том, какие сладкие продукты можно найти на магазинных полках и что они собой представляют (статья Е.К. Хульт). В этом номере вам с неожиданной стороны откроются свойства овощей и ягод (статья Д.К. Заоевой и Ф.Х. Бозровой). И это только магазинные товары, а что уж говорить об аптеках! О новых лекарственных препаратах и о старых ядах читайте статьи Ю.А. Кондратенко и А.А. Котик.

И все-таки, находя предметы для исследования в самых неожиданных местах, не забывайте о тех, что специально предназначены в помощь любознательным и неутомимым. Это, например, музеи, выставки, экспериментариумы. Это библиотеки, которые давно уже не являются простыми хранилищами книг – многие из них стали чем-то вроде клубов, организуя разнообразные мероприятия. Это научно-популярные и образовательные сайты. И, разумеется, это страницы нашего журнала! Надеемся, что вы будете с нами и дальше.

# ХИМИЯ



## Шлапаков Никита Сергеевич

*Студент химического факультета МГУ. Сотрудник Института органической химии РАН. Многократный победитель всероссийских и международных олимпиад по химии для студентов и школьников.*

## «Светлое» будущее

Глядя на работу современных химиков, неискушенный человек прошлого сказал бы, что это натуральное волшебство. Маг засветил волшебную палочку – и произошла реакция. А весь секрет в том, что энергия света сравнима с энергиями многих химических связей. В этой статье будет рассказано о фотохимии и фотокатализаторах – соединениях, преобразующих энергию света в энергию химической реакции, – о преимуществах фотокатализа и о том, что же делать фотохимику, если погода пасмурная.

Что есть свет? Физики ответят, что это лишь узенький диапазон длин волн электромагнитного излучения в районе 400-700 нм (рис. 1). Толщина этого диапазона ничтожна! Он подобен узенькому слою масла между толстыми «ломтями хлеба» – инфракрасным и ультрафиолетовым излучением. Однако его фундаментальную значимость для нашей цивилизации сложно переоценить.

Но наша способность видеть эти особенные электромагнитные волны не является очередным чудесным совпадением, проявившемся в ходе

эволюции нашего вида. Само устройство Вселенной привело к возникновению понятий «зрение», «свет», «цвет»... Логическим мостиком, соединяющим наличие электромагнитных волн во Вселенной и понятие «видимый свет», является химическая реакция. Если сравнить энергии квантов света и энергетические эффекты разрыва химических связей, то можно обнаружить, что диапазон энергий последних (100-1000 кДж/моль) перекрывает своей низкоэнергетической областью диапазон энергий видимого излучения (табл. 1).

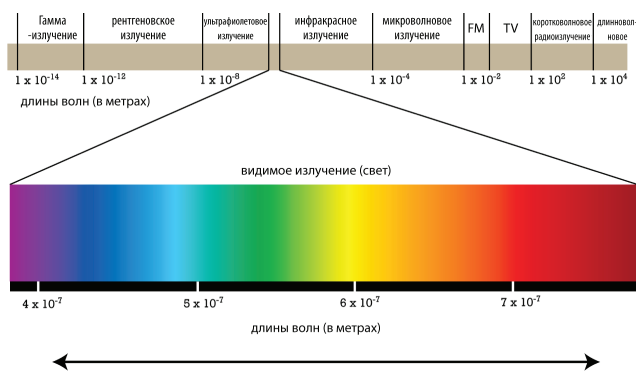


Рис. 1. Расположение диапазона видимого излучения на шкале электромагнитного излучения

([http://tainoe.info/upload/editor/news/2017.08/598ed8c95ba88\\_1502533833.png](http://tainoe.info/upload/editor/news/2017.08/598ed8c95ba88_1502533833.png))

Мы видим только благодаря тому, что на сетчатке наших глаз протекает химическая реакция изомеризации ретиналя! То есть именно наличие химических реакций во

Вселенной сделало человечество зрячим и тем самым сделало избранной ту узкую область электромагнитных волн, которую мы называем «свет».

Таблица 1. Сравнение энергий квантов света и энергий химических связей

Область электромагнитного излучения	Длина волны, нм	Энергия кванта, кДж/моль	Тип связи	Энергия связи, кДж/моль
Ультрафиолет	200	599	C=O	750
	300	399	C=C	620
Видимый свет	400	299	C-H	400
	500	239	C-C	350
	600	200	C-N	300
	700	171	O-O	180

Самый мощный источник света, который наполняет всё окружающее пространство на нашей планете, расположен от нас на расстоянии 150 миллионов километров и трудится, не останавливаясь ни на секунду, производя каждый миг гигантское количество электромагнитных квантов, в том числе и тех, что мы можем «уловить» посредством химических реакций! Тем не менее, наше глубокое понимание связи между химическими процессами и энергией света стало достоянием только лишь последнего столетия. «Отец» фотохимии (науки, изучающей химические процессы под действием света),

итальянский химик Джакомо Луиджи Чамичан (рис. 2) на 8-м Международном конгрессе по прикладной химии (1912 г.) поделился своими соображениями о «светлом» будущем цивилизации: «На засушливых землях будут возникать промышленные колонии без дымящихся труб; леса стеклянных трубок будут распространяться на равнинах, и стеклянные здания будут расти везде; внутри них будут проходить фотохимические процессы, которые до настоящего времени были неведомой тайной растений, но всё это будет освоено человеческой цивилизацией, которая будет знать, как получить ещё более

обильные плоды... И если в недалеком будущем запасы угля будут полностью исчерпаны, цивилизация не пропадёт, а будет существовать до тех пор, пока светит солнце!»



*D. Chamician*

Рис. 2. Д.Л. Чамичан

([https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/5/59/Ciamician-Giacomo\\_01a.jpg](https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/5/59/Ciamician-Giacomo_01a.jpg))

С тех пор мы научились переводить энергию света в электрическую энергию, которую мы уже умеем использовать в самых разнообразных целях: проведение химических процессов, осуществление работы машин и приборов, поддержание работы коммуникаций. Однако доля энергии, получаемой солнечными батареями, до сих пор остаётся на уровне нескольких процентов от общего количества получаемой электроэнергии... Связано это в том числе и с тем, что

### Фотокатализатор – «порядочный семьянин» среди молекул

Фоторедокс-катализ – это явление преобразования энергии света в энергию свободнорадикальной химической реакции в присутствии особого соединения – фотокатализатора.

Фотокатализатор, как и любое химическое соединение, обладает способностью переходить в возбуждённое состояние, поглощая квант света. Подобного рода «просветле-

перевод энергии света в энергию разности потенциалов – не самый эффективный процесс (по крайней мере, с современным уровнем развития технологий). Лучшие солнечные батареи преобразуют лишь около 20% энергии усвоенных квантов в электрический ток. Поэтому возникла концепция использования энергии света напрямую, без промежуточной стадии перевода её в электричество.

Так зародились самые динамично развивающиеся направления современной химии: молекулярная электроника, искусственный фотосинтез и фоторедокс-катализ. Все эти области в будущем смогут предельно усовершенствовать наши электронные устройства, средства связи, системы жизнеобеспечения и преобразования энергии, а также химическую промышленность. Почему предельно? Потому что их устройство подразумевает участие каждой отдельной молекулы в полезном для человечества процессе. Потому что рабочими единицами в молекулярных устройствах будущего являются отдельные молекулы, а не макроскопические детали, сделанные из мириадом бесполезных по отдельности молекул! Это ли не предел совершенства?

Наша лаборатория №30 Института органической химии РАН не могла обойти стороной описанные выше области современной химии. Четыре года назад мы начали свою работу в области фоторедокс-катализа.

«Она» снисходит на молекулу резко, её как бы одним толчком подбрасывает вверх по энергетической шкале. А дальше, став «могучим витязем», обладающим немереной энергией, молекула становится на распутье, подобно богатырю (рис. 3) с картины Васнецова...

Она может «прямо пойти» и сгнуться, перейдя в основное состояние

(самое низкое по энергии состояние), а также мгновенно распрощавшись с квантом света, который излучается ей в момент гибели. Это явление на научном языке называется флуоресценцией (рис. 4). Может «налево пойти и богату быть», а именно постепенно растратить всю свою энергию на мотовство и транжирство, отдавая её окружающим молекулам растворителя в виде тепла. Этот процесс называется внутренней конверсией. Наконец, наш «витязь» может «направу ехать и женату быть». Это приводит к тому, что молекула переходит в новое возбуждённое состояние – «женатое» (в научном языке – триплетное), энергия кото-



Рис. 3. В.М. Васнецов. «Витязь на рuspутье»

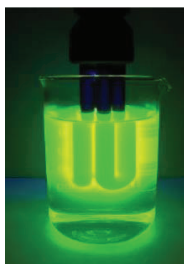


Рис. 4. Флуоресценция

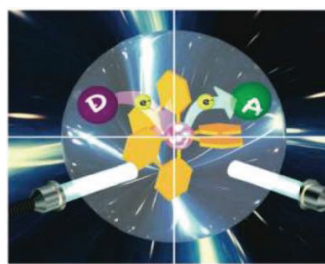


Рис. 5. Фотоиндуцированный перенос электрона

рого примерно такая же, как и у изначального «холостого» (синглетного) возбуждённого состояния, однако отличается большей стабильностью, большим временем жизни. Процесс перехода молекулы из синглетного в триплетное состояние называется интеркомбинационная конверсия. В этом долгоживущем триплетном состоянии молекула может передать свою энергию «отпрыскам»: происходит процесс переноса энергии или переноса электрона на другую молекулу (рис. 5). Фотокатализаторами считаются как раз те вещества, молекулы которых преимущественно выбирают «прелести семейной жизни».

После того, как фотокатализатор передал свой потенциал другим молекулам, он оказывается в основном состоянии, из которого перерождается новый «витязь», уловивший новый квант света. И этот круг жизни продолжается, пока есть свет... Именно возможность передать свою энергию другой молекуле в ходе процесса переноса электрона делает возможным протекание различных химических реакций, по сути запущенных светом, в присутствии фотокатализатора. На сегодняшний момент это удивительное явление учатся активно применять в своей работе химики-органики, которые всегда заинтересованы в эффективных, экологических

и мягких превращениях, позволяющих им синтезировать более сложные и практически значимые молекулы с максимальным выходом.

Однако очень непросто заставить молекулы фотокатализатора работать эффективно. Для этого нужно создать благоприятные условия, чтобы процент «женатых» был оптимальным и чтобы «их отпрыски» вырастали такими, какими хотим мы. Нам нужно, чтобы все получающиеся в ходе реакции молекулы имели определённую структуру и чтобы процесс их производства был максимально быстрым. На изучение и установление благоприятных условий протекания реакции и были



направлены основные наши усилия в первые два года работы, результаты

которых были описаны в опубликованной нами статье<sup>1</sup>.

### На простом примере

До начала работы в области фоторедокс-катализа наша лаборатория преуспела в разработке методик и изучении механизмов реакций получения органических соединений со связью C-S (углерод-сера), C-Se (углерод-селен), C-Te (углерод-теллур). Сложно переоценить значение данных реакций в области фармацевтической промышленности и создании современных нано-материалов, обладающих целым спектром уникальных характеристик. Однако с научной точки зрения ценность этих реакций представляется ещё и в том, что их исключительно легко изучать: доступные реагенты, ограниченный набор продуктов, характерные не накладывающиеся друг на друга сигналы в спектрах, оптимальные скорости реакций.

С другой стороны, на момент начала наших исследований были известны самые разнообразные методики получения каждого из представленных на рисунке продуктов (рис. 6). Однако наибольшую сложность обычно представляет избирательное получение продуктов 3 и 5 в отдельности друг от друга. Посмотрите, как они похожи! Эта их похожесть объясняет тот факт, почему они всё время появляются в реакционной смеси вместе. Особенно стоит учесть, что условия реакции получения этих продуктов предполагают нагрев, который ещё больше способствует их рандомизации, то есть уменьшению избирательности протекания процесса. В случае подобной «анархии» у химиков принято делать условия реакции менее жёсткими

(отсутствие нагрева, «слабые» реагенты). Однако обычно это сильно уменьшает скорость реакции, что также уменьшает и привлекательность реакции для нужд науки и технологии.

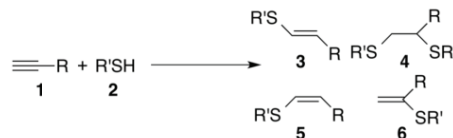


Рис. 6. Продукты реакции взаимодействия тиолов (2) с алкинами (1)

Известно, что фотохимические реакции протекают при комнатной температуре (либо вообще при пониженных температурах), так как реакционную смесь не требуется «накачивать» дополнительной тепловой энергией: ей достаточно энергии света. Но проблема в том, что все существовавшие на момент нашей публикации фотохимические методики позволяли получать только продукт 4, который получается, когда сразу две молекулы 2 присоединяются к молекуле 1. В этих методиках использовалось ультрафиолетовое излучение, более высокоэнергетическое, чем видимый свет (табл. 1). Оно настолько энергичное, что молекулы, поглощая его, активируются с разрывом некоторого количества химических связей. В итоге слишком много молекул 2 активируются, и контролировать процесс их присоединения к молекуле 1 очень сложно! Поэтому не удавалось остановить реакцию на стадии присоединения лишь одной молекулы 2, которое ведёт к образованию продуктов 3 и 5.

<sup>1</sup> S.S. Zalesskiy, N.S. Shlapakov, V.P. Ananikov. Visible light mediated metal-free thiol-yne click reaction. // Chem. Sci. 2016, 7, 6740; DOI: 10.1039/C6SC02132H.

Таким образом, мы сделали вывод, что можно прийти к идеальным условиям, одновременно проводя реакцию при комнатной температуре и используя энергию света. Однако мы решили использовать не высокоэнергетический ультрафиолетовый диапазон, а более «нежное» излучение видимого света. Именно добавки фотокатализаторов, удивительные свойства которых мы обсуждали в предыдущей главе, позволяют «сдвинуть» рабочий диапазон реакции в область видимого излучения, что фактически означает возможность проведения этой реакции под действием солнечного света.

Затем последовал долгий изнурительный путь поиска оптимальных условий проведения реакции под действием видимого излучения, в ходе которого мы пытались достичь максимальной эффективности и избирательности реакции. Иронично, что описание процесса, занявшего два года, уместилось на этих трёх строчках!

Окончательный вид нашей методики (рис. 7) подразумевает пяти-

часовое освещение зелёным светом реакционной смеси реагентов, фотокатализатора и специальной добавки – пиридина – в чрезвычайно доступном органическом растворителе гексане. И всё! Несмотря на простоту методики синтеза, результаты превзошли ожидания. Она позволяет получать продукт 3 с выходами, близкими к 100%, и в то же время почти в «гордом одиночестве». Избирательность (E : Z, в нашем случае – это отношение количеств продукта 3 и продукта 5) реакции в описанных условиях достигает величины 60 : 1 в пользу продукта 3! Но всё же есть смысл отметить, что основным достоинством разработанной методики является не факт её наличия, а закономерности, которые мы заметили в ходе её разработки, так как их можно приложить к более широкому кругу систем. Кроме этого, нам удалось обозначить несколько концептуальных идей, которые возникли в ходе наблюдения за описанной системой.

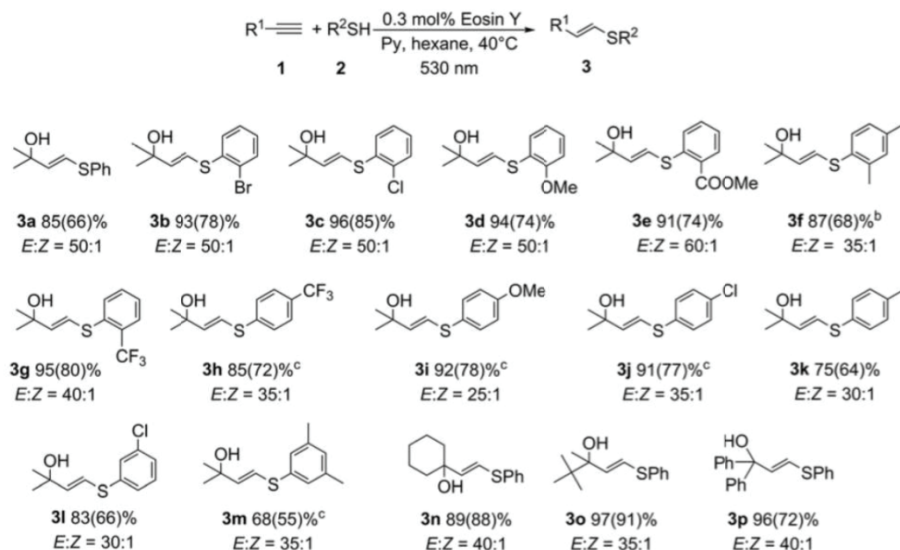


Рис. 7. Схема разработанной методики фоторедокс-каталитического гидроотиолирования алкинов. Под схемой реакции приведены значения выходов и избирательности для различных продуктов 3

### «Контроль рождаемости»

Наиболее продуктивной, на наш взгляд, концепцией может стать «контроль рождаемости». В нашей статье мы назвали её более сдержанно – saturation feedback (в переводе с английского – «обратная связь насыщения»). Однако смысл один и тот же: в растворе реакционной смеси следует создавать малую концентрацию фотокатализатора, самоконтролируемую посредством взаимодействия молекул фотокатализатора с молекулами реагирующих веществ. Это позволяет нам убить сразу двух зайцев!

Напомним, что растворитель, в котором проводится реакция – гексан. Это чрезвычайно инертная жидкость, которая отлично растворяет реагенты, но абсолютно не растворяет фотокатализатор в отдельности от реагентов. Однако было замечено, что добавление реагента 2 способствует переходу небольшого количества фотокатализатора в раствор. Этот факт автоматически означает, что молекулы реагента уже находятся рядом с фотокатализатором, что увеличивает вероятность переноса электрона после фотовозбуждения. Реагент как бы заманивает фотокатализатор в среду растворителя: окружает его «заботой», защищает от «недовольства» растворителя тем, что в его среде появилась чужеродная частица. Фотокатализатору, окружённому исключительно молекулами реагента, некуда деваться, кроме как осуществить перенос электрона на реагент после улавливания света.

Но тогда возникает справедливый вопрос: а зачем тогда вообще нужен растворитель, да ещё и такой «недовольный» природой фотокатализатора? Если мы возьмём растворитель, в котором как фотокатализатор, так и реагенты отлично растворяются, тогда возникнет ситуация, что фотокатализатор будет окружён не только молекулами реагента, но и молекулами растворителя. А это уменьшает вероятность переноса электрона, что подтверждается результатами эксперимента – низкие выходы продуктов.

Кроме того, высокие концентрации фотокатализатора в растворе приводят к эффекту самогашения (рис. 8). Когда «витязей», наделённых энергией света, становится слишком много, они начинают «мешать друг другу», подавлять развитие радикальных цепей. Эта ситуация подобна всплеску численности гепарда в африканских прериях. Конкуренция за пищу слишком велика, что приводит к серьёзному спаду численности хищников. Поэтому нам следует поддерживать концентрацию фотокатализатора в растворе на постоянно низком уровне. А этого как раз легко добиться в растворителе, в котором фотокатализатор растворяется исключительно плохо. В итоге получается система, в которой разрушенный, отработавший много циклов фотокатализатор восполняется новыми порциями фотокатализатора из нерастворившейся фазы (порошка, лежащего на дне) – saturation feedback.

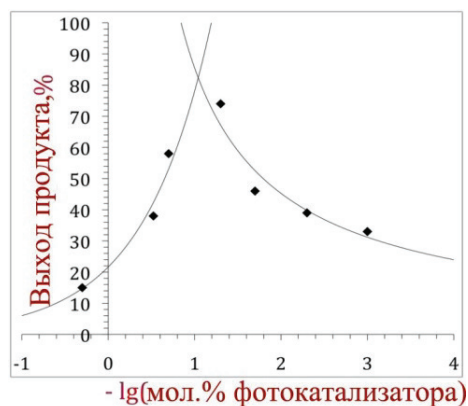


Рис. 8. Зависимость выхода продукта от мольной доли фотокатализатора

Стройность предложенной нами гипотезы частично подтверждается экспериментами в опубликованной статье, однако доказательство её

универсальности производится на данный момент посредством экспериментов, которые будут описаны в наших дальнейших статьях.

### Герои тоже спят

«В чём сила, брат?!»

«Во сне – сила! И у того её больше, кто спит крепче...»

В качестве пролога к следующей главе вспоминается этот диалог из отечественного мультфильма «Добрыйня Никитич и Змей Горыныч». Оказалось, что нашему «витязю» данное правило также применимо!

Ещё одним достоинством фотокалитических реакций является возможность их мгновенного «выключения» (рис. 9). Ведь «витязи» пробуждаются только тогда, когда восходит «солнце». А когда света нет, они никак не влияют на процессы в реакционной смеси. Это означает, что если мы хотим сэкономить силы, время, реагенты и растворители, мы можем провести какую-нибудь не требующую света реакцию сразу же в той же реакционной смеси, что и проводили фотореакцию, без стадии выделения промежуточного продукта. Для того, чтобы не происходило неблагоприятных процессов, нужно просто провести реакцию в «темноте», пока «витязи» спят.

Мы попытались реализовать подобную схему с нашей модельной реакцией. Таким образом, после образования продукта 3а в ходе первой – фотохимической – стадии мы сразу же, на месте (как говорят химики – *one pot*), приступили ко второй – «темно-

вой» стадии, результатом которой стало получение чрезвычайно полезного в синтетической органической химии продукта 7а с высоким суммарным выходом по результатам двух стадий – 60% (рис. 10).

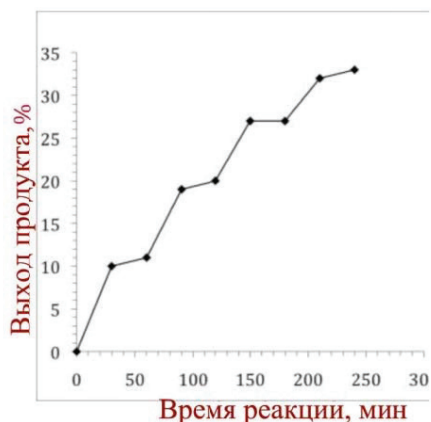


Рис. 9. Демонстрация возможности приостанавливать реакцию при выключении освещения (плато на графике)

Кроме этого, можно контролировать включение разных фотокалитических реакций в нужное время, так как одни фотокализаторы предпочитают зелёный свет, а другие – к примеру, синий. Всё, что от нас требуется – это просто смешать вещества, а потом просто «жать кнопки» в определённый момент: одна включает-выключает зелёный свет, а другая – синий.

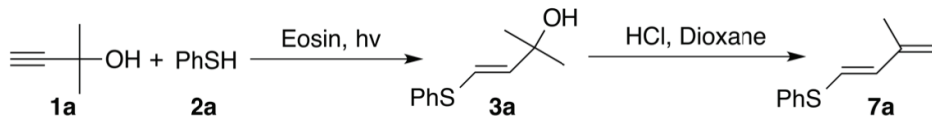


Рис. 10. Осуществление *one-pot* синтеза полезного диена 7а с использованием фоторедокс-реакции

В будущем может стать возможным осуществление длинных цепей последовательных фотореакций с чередованием «световых» и «темновых» стадий, которые будут протекать в одном сосуде без промежуточных стадий очистки. По правде говоря, на данный момент уже существуют примеры проведения цепи нескольких реакций «за один присест». Существует целый раздел химии, который

изучает особенности и практическое применение подобных превращений – домино-реакции. До настоящего момента, в арсенал домино-реакций не входили фотохимические превращения. Теперь же становится всё более очевидным, что добавление реакций, запускаемых светом определённой длины волны, позволит достичь фантастических результатов тем, кто предпочитает делать всё и сразу!

### Я его слепила из того, что было... На 3D-принтере!

На сегодняшний момент чрезвычайно сложно заниматься фотохимией, используя в качестве источника света исключительно солнечный свет. Безусловно, существуют примеры успешного проведения реакций на подоконниках в солнечную погоду. Такие возможности доступны исследователям из южных широт. Остальные же предпочитают обзаводиться широким спектром различных ламп и диодов. Однако конструкции, «собранные на коленке» своими руками, зачастую оказываются не очень эффективными или неудобными в эксплуатации. Мы разработали удобную, компактную и весьма дешёвую конструкцию фотореактора, которая была протестирована на изучаемой вышеописанной модельной реакции.

По сути, фотореактор весь помещается в крышке для реакционного флакона. Однако это не простая крышка, а специально прилаженная для поддержания мощного светодиода (он свободно вкручивается и выкручивается, что позволяет менять диоды) и обеспечения доступа кислорода к реакционной смеси (рис. 11). Крышка имеет весьма непростую конструкцию. Наиболее эффективным современным решением, позволяющим производить подобные высокотехнологичные детали, является использование 3D-принтера. Этот чудо-прибор может по электронному чертежу, сделанному на компьютере

в специальной программе, напечатать трёхмерный объект из доступных дешёвых пластичных полимеров. Общая стоимость одного фотореактора, разработанного нами, не превышает одного доллара, а время его производства – не более пары часов...

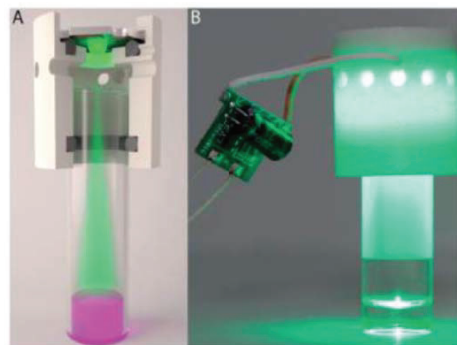


Рис. 11. Компьютерная 3D-модель (А) и готовый к использованию (В) фотореактор





Таким образом, использование этого оборудования позволяет мгновенно воплотить идею в жизнь! Причём теперь можно опустить нудный и далеко не всегда успешный процесс поиска деталей для будущей установки. Можно просто её нарисовать... А принтер сам на твоих глазах вылепит её с математической точностью.

Подводя итоги наших первых шагов в исследованиях фоторедокс-каталитических процессов, мы можем с уверенностью сказать, что эта область в будущем может

произвести революцию в органическом синтезе и химической промышленности.

Объединёнными усилиями всех, кто пытается обуздать энергию Солнца, научиться использовать её максимально эффективно, могут быть решены почти все глобальные проблемы человечества. Как показал настоящий очерк и как диктует нам сама Вселенная, покорение человечеством видимого света полностью лежит на плечах химиков.

Да будет свет!..

## Калейдоскоп

## Калейдоскоп

## Калейдоскоп

### Сказка о богатыре Ацетиленушке и царевне Водице

Шел себе по лесу добрый молодец, да не простой был. Богатырем русским его знали, имя было его Ацетиленушка.

Шел себе по тропинке, пока не пришел на распутье трех дорог. И стоял там огромный валун, а на нем надпись: «Налево пойдешь – смерть найдешь, направо пойдешь – богатство найдешь, прямо пойдешь – счастье найдешь»

И задумался Ацетиленушка: «Умирать мне без надобности, я жизнь люблю. Богатством не интересуюсь, все, что нужно, имею. А вот счастья мне не хватает. Пойду прямо!»

И пошел Ацетиленушка прямо. Шел, шел и вышел на поле широкое, а на поле стоит высокая башня.

Тут увидел добрый молодец прекрасную царевну, печально глядящую вдаль из самого верхнего окна. Царевна, что ни в сказке сказать, ни пером описать, расчесывала свои белокурые волосы и напевала какую-то песню.



– Девушка красная, что у тебя такой печальный взгляд? – спросил богатырь. – Беда какая приключилась, али только сегодня невесела?

– Ах, добрый молодец, – стала отвечать девушка, – похитил меня колдун страшный, Сульфат Ртутичем

звать его. Похитил и запер в этой башне вдали от семьи, от друзей. Вот и печальюсь день ото дня. А есть ли у доброго молодца имя?

– Зовут меня все Ацетиленушка. А как твое имя, красна девушка?

– Батюшка с матушкой Водицей меня величали.

– Есть ли способ освободить тебя, Водица? – спросил Ацетиленушка.

– Башня запечатана, и освободить тебя можно, только построив высокую лестницу до самого окна. Но нужно торопиться, колдун завтра вернется.

(Продолжение на стр. 16)

**Марковская Дина Валерьевна**

*Выпускница аспирантуры Новосибирского государственного университета 2018 года, младший научный сотрудник Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, ассистент кафедры физической химии Новосибирского государственного университета. Автор и соавтор 11 научных статей и одного патента РФ, призер конкурса научно-популярных статей «Просто о сложном» 2017 года.*

## Что мешает волшебству, или вся правда о работе катализаторов

Химическое производство на протяжении последних ста – ста пятидесяти лет невозможно представить без эффективных катализаторов. Переход к каталитическим методам в промышленности позволил существенно увеличить масштабы синтеза неорганических и органических веществ. Однако подобрать катализатор к конкретному процессу – большое искусство и кропотливая работа. Буквально все может повлиять на ход изучаемой реакции: от давления и температуры в реакторе до направления ветра, дующего с соседнего завода! Большое внимание в ходе научного поиска приходится уделять побочным химическим процессам, сопровождающим нужные нам реакции и остающимся за пределами страниц школьного учебника.

### **Катализатор – «волшебная палочка» или химическое соединение?**

В жизни химика часто возникают ситуации, когда необходимо получить определенное вещество из нескольких имеющихся, а реакция протекает медленно или не желает идти вовсе. Что же тогда делать ученому? Конечно, можно заменить метод синтеза или реагенты, но не всегда получается это сделать по тем или иным соображениям.

И тут на помощь приходит катализатор. Порою достаточно внести

лишь щепотку этого вещества, чтобы «запустить» реакцию. Так, например, происходит, когда к раствору перекиси водорода добавляют небольшое количество диоксида марганца: вверх взмывает быстрый поток кислорода, продукта реакции разложения. Не иначе, как чудом, этот эффект стороннему наблюдателю и не назвать, а катализатор и вовсе – волшебная палочка. Однако химики знают, что у этого волшебства имеется вполне ре-

альная химическая основа: цепочка химических процессов, запускаемых при внесении  $\text{MnO}_2$ . Эти процессы показаны на рис. 1. На первой стадии происходит восстановление диоксида марганца до двухзарядного катиона, одновременно с этим перекись водорода разлагается на воду и кислород. Следующие процессы связаны с превращением иона марганца: вначале он осаждается в виде гидроксида марганца (II), после чего переходит в диоксид марганца.

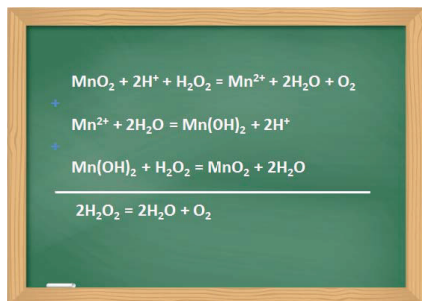


Рис. 1. Механизм каталитического разложения перекиси водорода при добавлении диоксида марганца

Если сложить эти реакции так же, как складывают обычные математические уравнения, то получится итоговое уравнение процесса:



Удивительно, но в него не входит ни одно из соединений марганца, они просто сократились при операции сложения. Получается, что в ходе каталитической реакции протекают различные превращения, в результате которых катализатор «возвращается» в исходное состояние. Именно поэтому небольшого количества катализатора хватает для проведения реакций между гораздо большими количествами реагентов.

Рассмотрим более «масштабный» пример, промышленный способ получения серной кислоты. Одну из его стадий – превращение  $\text{SO}_2$  в  $\text{SO}_3$  – проводят в присутствии катализаторов, которые чаще всего содержат оксид пя-

тивалентного ванадия. Упрощенный механизм этой реакции показан на рис. 2. На первом шаге происходит окисление одной молекулы диоксида серы в ее триоксид, одновременно пятивалентный ванадий восстанавливается до четырехвалентного. Последующие две реакции, как и в предыдущем примере, приводят к переходу катализатора в исходное состояние ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ), только в этот раз переход происходит через образование и распад комплекса, состав которого можно упрощенно записать как  $\text{V}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{SO}_3$ .

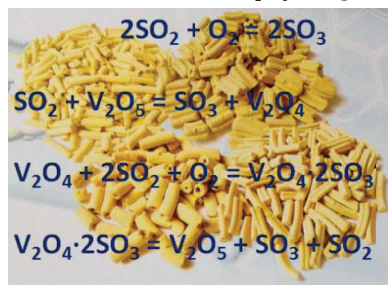


Рис. 2. Механизм окисления диоксида серы в присутствии  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Уравнения реакций записаны на фоне катализаторов, используемых для получения серной кислоты в промышленности

К сожалению, катализаторы участвуют не только в тех реакциях, которые приводят к образованию нужных нам веществ, но и во всех возможных процессах, характерных для данного соединения. Иными словами, катализаторы даже в условиях реакций сохраняют свою химическую индивидуальность и присущие им свойства. И с этим часто приходится считаться при выборе условий проведения промышленных процессов. Например, в случае оксида ванадия необходимо четко следить за температурой реакции: при температурах ниже  $420^\circ\text{C}$  он может взаимодействовать с оксидами серы, образуя соединение  $\text{VO}\text{SO}_4$ , которое в дальнейшем не способно участвовать в каталитическом превращении диоксида серы. Если же повысить температуру до



600 °С, то наступает необратимое разрушение оксида ванадия (V), что также нежелательно в условиях промышленного производства.

Такие реакции, которые протекают параллельно с полезными для нас процессами, называются побочными. Для успешного производства

следует избегать их либо минимизировать их количество. В рассматриваемом примере для этого необходимо придерживаться четкого температурного режима, поэтому в промышленности окисление диоксида серы проводят при температуре на входе в реактор около 450 °С.

### Необычные приключения гидроксида никеля

Интересно отметить, что на побочные реакции влияет не только природа компонентов катализатора, но и их количество. С этой точки зрения наиболее показательным является превращение гидроксида никеля, покрывающего слой сульфидного катализатора, в ходе фотокаталитического выделения водорода.

Фотокатализ – это довольно молодое направление науки, появившееся в пятидесятых годах прошлого столетия. Его особенностью является проведение каталитических реакций при освещении. В природе самым известным фотокаталитическим процессом является фотосинтез, когда сочетание нескольких факторов – солнца, углекислого газа, воды и хлорофилла (который является фотокатализатором) – приводит к успешному протеканию реакции получения органических веществ из неорганических. Привлекательной особенностью такой реакции является ее проведение при комнатной температуре. Вот бы и другие реакции можно было бы так реализовывать! Охваченные такой идеей исследователи начали поиск реакций и фотокатализаторов, которые бы могли ускорить эти реакции.

Одним из популярных направлений фотокатализа стало получение водорода. Интерес к нему связан с истощением запасов нефти и газа, ведь водород тоже является топливом, причем очень перспективным. При сгорании одного килограмма водорода выделяется значительно больше тепла, чем при горении любо-

го из известных топлив. Однако водород нужен не только для получения энергии, он необходим химикам для многочисленных синтезов различного масштаба, поэтому вопрос о водородной энергетике неизбежно приводит к проблеме поиска новых методов получения водорода. Фотокаталитический способ относительно дешев, но пока активность катализаторов недостаточна для внедрения в производство.

В лабораториях, изучающих фотокаталитические процессы, реакцию выделения водорода проводят при освещении растворов сульфидов щелочных металлов в присутствии фотокатализаторов:



Часто фотокатализаторы состоят из нескольких веществ, например, сульфидов переходных металлов и гидроксида никеля. Особое внимание следует уделить последнему компоненту, точнее, его превращению в водных растворах сульфидов щелочных металлов. В условиях реакции гидроксид никеля способен переходить в сульфид никеля, то есть, возможен процесс сульфидирования. Однако при освещении гидроксида никеля в присутствии фотокатализатора он может восстанавливаться до металлического состояния. Стоит отметить, что никель, как и сульфид никеля, находящиеся на поверхности фотокатализатора, могут оказывать влияние на его работу и активность (в наших условиях под активностью ка-

тализатора удобнее понимать количество водорода, выделившегося в присутствии одного грамма катализатора за час), поэтому наибольший интерес вызывает баланс между этими двумя процессами.

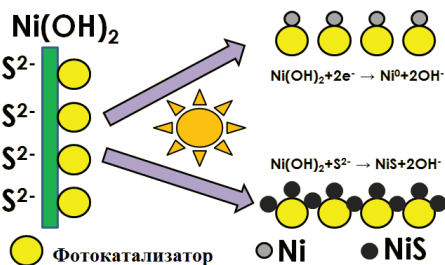


Рис. 3. Схема превращения гидроксида никеля в процессах фотокаталитического выделения водорода. Гидроксид никеля выделен зеленым цветом

В качестве «третьей стороны» выступает количество гидроксида никеля: при небольшом содержании

$\text{Ni(OH)}_2$  происходит его восстановление до металлического состояния (этот процесс является полезным, или целевым), а при относительно большом содержании преобладают процессы сульфидирования, как показано на рис. 3.

Подводя итог, хотелось бы отметить, что при рассмотрении каталитического процесса стоит уделять особое внимание химическим свойствам компонентов катализатора и всем возможным побочным реакциям. Конечно, это является колоссальной работой для исследователя, но большинство процессов в промышленности проходят с участием катализаторов, поэтому ученым не остается ничего иного, как проявлять внимательность, не терять оптимизма и двигаться вперед, удовлетворяя растущие потребности человечества во всех областях.

### Литература

1. Markovskaya D.V., Gerasimov E.Y., Kozlova E.A., Parmon V.N. New Sulfide Photocatalysts Modified by NiS and  $\text{Ni(OH)}_2$  for Photocatalytic Hydrogen Production. // Materials Today: Proceedings. – 2017. – V. 4. – № 11. – P. 11331-11335.
2. Физическая химия. Теоретическое и практическое руководство. Учеб. пособие для вузов. / Под ред. акад. Б.П. Никольского. – Л.: Химия, 1987. – 880 с.
3. Справочник серноокислотчика. / Под ред. К.М. Малина. – М.: Химия, 1971. – С. 745.

## Калейдоскоп

## Калейдоскоп

## Калейдоскоп

### Сказка о богатыре Ацетиленушке и царевне Водице

Начал строительство молодец. Подошел к дереву, взмахнул своим богатырским мечом и повалил ствол под корень. Подошел к другому, к третьему, и так до вечера. В это время рассказывала Водица о своем детстве, как по лесу бегала, как батюшку с матушкой любила. Затем всю ночь строгал бревна Ацетиленушка и рассказывал Водице, как путешествовал по миру, что видел, что слышал. Поняли Ацетиленушка и Водица, что полюбили друг друга. А утром юноша начал строить лестницу. Закончил строительство, когда солнце было высоко, а зверье ушло на дневной сон.

И вот уже приставлена лестница к окну, как вдруг заволкло небо тучами, и послышался гром. Появился смерч, из которого вышел колдун в черном плаще и железной маске.

(Продолжение на стр. 25)



### Сигеев Александр Сергеевич

Кандидат химических наук, старший научный сотрудник химического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, старший научный сотрудник Института элементоорганических соединений Российской академии наук (ИНЭОС РАН).

## Catalysis Wars II. Attack on multiple bond или ОКИСЛЯЕМ ДВОЙНУЮ СВЯЗЬ

Ранее<sup>1</sup> мы говорили о присоединении к кратной связи, причем таком, которое формально приводит к восстановлению соединения – реакциях с водородом, гидридами кремния и бора, в том числе с участием CO. Но восстановление – не единственный процесс, который характерен для кратной связи, ведь присоединить можно и кислород. Это будет уже процесс окисления.

Солончаки, известняки, торсы в броне и в перьях,  
Аничков мост, Трокадеро, улица Жабр и Фибр –  
Спутались так, что иногда, в американский берег  
Взор уперев, я узнавал, скажем, Тайланд и Кипр.

*Михаил Щербаков. «Сердце ангела»*

Сам топи урановые ломы в ртути.

*Bash.im*

Через пять минут я звонил у дверей моего врача. С встревоженным видом добрый старик сам вышел в переднюю, узнав мой голос.

– Что случилось? Опять сердце пошаливает?

– Нет, в порядке. Я на минутку. Скажите, каковы главные симптомы отравления ртутными парами?

– М-м-м, вообще ртутью – слюнотечение, рвота, а вот насчет паров сейчас посмотрю... Заходите.

– Да нет, я на минуточку. Посмотрите скорее, дорогой Павел Николаевич!

<sup>1</sup> А.С. Сигеев. Металлокомплексный катализ. Гидрирование, циклы и лекарства. – Потенциал. Химия. Биология. Медицина. 2016, № 4, с. 18.

Старик ушел в кабинет и через минуту вернулся с раскрытой книгой в руках.

– Вот видите, пары ртути: падение кровяного давления, сильное возбуждение психики, учащенное, прерывистое дыхание, а дальше – смерть от паралича сердца.

*Иван Ефремов. «Озеро горных духов»*

Ртуть долгое время была самым привлекательным объектом для алхимиков и химиков. Алхимики выпаривали ее в процессе получения философского камня, химики – более прагматично собирали над ней газы, использовали в манометрах, термометрах и других приборах. В органической химии хорошо известна реакция Кучерова – гидратация алкинов в присутствии кислот и солей ртути. Это был один из первых промышленных методов синтеза ацетальдегида. В начале XX века вопросы токсичности и опасности производства вообще как-то не волновали ни предпринимателей, ни потребителей. Тем более, что ртуть, как в то время считалось, в окружающей среде переходит в металл или нерастворимый сульфид и не представляет опасности.

Все изменилось, когда выяснилось, что это не так, и существуют бактерии, которые переводят нерастворимый сульфид в ртуть, а ртуть – в диметилртуть, одно из самых токсичных соединений. Диметил-

ртуть и производные метилртути были обнаружены в рыбе, живущей недалеко от мест захоронения отходов производства ацетальдегида. Это стало приговором для промышленных процессов, основанных на использовании соединений ртути. Сейчас использование ртути и ее производных даже в научных целях крайне нежелательно. Статьи, в которых используются для синтеза ртутьорганические соединения при наличии более безопасных альтернатив, зачастую даже не принимаются к публикации.

Но вернемся к середине прошлого века. Промышленники уже осознали опасность процесса Кучерова, но альтернатив ему не было до тех пор, пока не был разработан Вакер-процесс – каталитическое окисление этилена солями палладия. В принципе о реакции хлорида палладия с алкенами было известно достаточно давно, и что при этом можно было получать кетоны, или в случае этилена – ацетальдегид, тоже (рис. 1).



*Рис. 1. Реакция хлорида палладия с этиленом*

Единственной проблемой было то, что эта реакция была некаталитической и протекала в стехиометрических соотношениях, то есть 1 моль  $\text{PdCl}_2$  давал 1 моль ацетальдегида. И, хотя в середине XX века палладий не был востребованным элементом, он все же был редким и достаточно дорогим, чтобы его так разбазаривать. Но, тем не менее, про эту реакцию вспомнили, и чтобы ее удешевить и

сделать пригодной для промышленного использования, попытались перевести в каталитический вариант.

Первая мысль, приходящий в голову – а можно ли получающийся палладий вернуть в исходную степень окисления +2? Если вы читали предыдущие статьи, то заметите, что это похоже на хорошо известный каталитический цикл реакций кросс-сочетания (рис. 2).

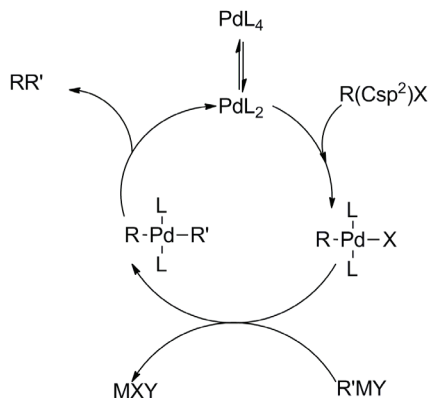


Рис. 2. Каталитический цикл кросс-сочетания

Предложен этот цикл был на 15 лет позже, чем открыт Вакер-процесс, но общая логика химических процессов диктовала именно такое решение. Казалось бы, сходство очевидно – к атому палладия в степени окисления 0 присоединяется, скажем, бромбензол, и образуется соединение Pd (II); потом, после замены брома на что-то более интересное, скажем, углеводородный радикал, происходит отщепление двух фрагментов с образованием молекулы и возвращение палладия в исходную ипостась Pd (0). В конце концов, какая разница, на какой степени окисления мы входим в цикл, если он крутится? Действительно, это как раз неважно, дьявол по традиции в деталях. В кросс-сочетании Pd(0) существует в виде комплекса, окисляющегося настолько легко, что реакции приходится часто проводить в инертной атмосфере. А вот если палладий выпал в виде палладиевой черни, то все, реакция закончилась, катализатор распался и неактивен.

Так что вопрос стоит переформулировать – как окислить выпавший палладий до Pd<sup>2+</sup> без разрушения органических веществ в реакционной смеси? Если мы раскроем учебник по неорганической химии, то увидим, что металлический палладий, равно

как и другие платиновые металлы, весьма инертен и для его окисления палладия нужны очень жесткие условия – царская водка или азотная кислота и нагрев. В таких условиях от этилена мало что останется. Но если вы заметили, выше мы ни разу не назвали выпадавший палладий металлическим. Это не просто так, дело в том, что поведение металла в компактном виде – в форме слитков, проволоки, фольги, порошка очень сильно отличается от поведения металла в виде коллоида или мелкодисперсного порошка. Если мы растворяем палладиевую фольгу, то нам действительно нужно кипятить ее в азотной кислоте, но в Вакер-процессе палладий выпадает в виде коллоидных частиц, которые имеют существенно более высокую химическую активность и окисляются даже ионами Cu<sup>2+</sup> (рис. 3).

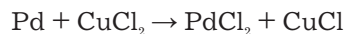


Рис. 3. Окисление палладия до хлорида

В результате мы возвращаем палладий в активное состояние Pd (II), но проблему использования стехиометрических количеств солей металла не решаем.

Да, вместо дорогого хлорида палладия мы расходуем дешевый хлорид меди. Но у нас его все равно очень много – на 44 г альдегида получается 100 г CuCl.

Тут на помощь пришло одно неудобное свойство CuCl – он легко окисляется, и хранить его сложно. Красивый белый порошок свежеполученного хлорида на воздухе постепенно зеленеет и через пару недель превращается в неказистую серо-зеленую смесь хлоридов и оксохлоридов Cu (I) и Cu (II). В растворе же он будет окисляться практически мгновенно. Что же, прекрасно, мы

нашли способ вернуть в исходное состояние и хлорид меди (рис. 4).



Рис. 4. Окисление  $\text{CuCl}$  до  $\text{CuCl}_2$

Получается, что соль меди тоже можно взять в каталитических количествах. Это дает очень серьезный

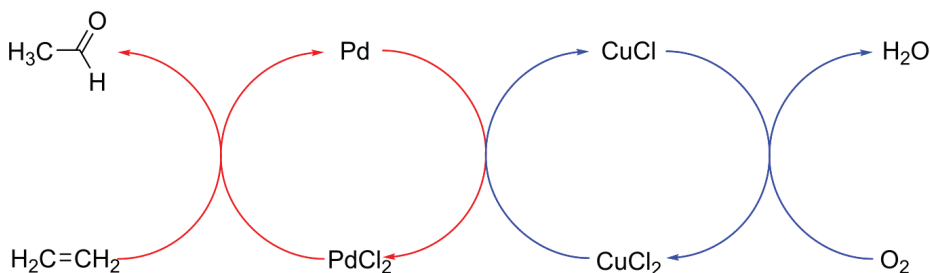


Рис. 5. Вакер-процесс

Безусловно, Вакер-процесс сыграл свою роль в развитии промышленной химии, но его популярность пошла ему во вред – палладий стал востребован, и цена его заметно повысилась, так что на смену этому методу синтеза ацетальдегида пришли более дешевые процессы нового по-

коления. Однако он выполнил очень важную миссию в деле освобождения промышленности от ртути. В лабораторной практике Вакер-процесс, впрочем, и до сих пор используется. Воду можно заменить на спирты или органические кислоты, получая виңиловые эфиры (рис. 6).

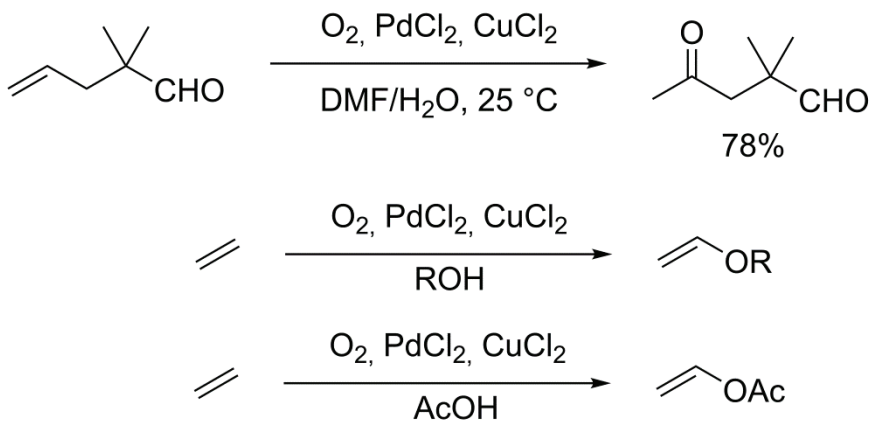


Рис. 6. Вакер-процесс в органическом синтезе

Другим перспективным кандидатом на «катализацию» стала реакция окисления алкенов до диолов – дигидроксилирование (рис. 7). Реакция известна достаточно давно и один из ее вариантов, окисление алкенов по

Вагнеру перманганатом калия в воде, успела войти даже в школьный курс химии. Впрочем, химики в своей практике используют куда больше различных окислителей в зависимости от структуры исходной молеку-

лы. Перманганат калия, вообще говоря, окислитель не слишком удобный, он очень активен и из-за этого с селективностью у него проблемы. Так если в алкене есть спиртовая или альдегидная группа, то он окислит и ее, а если не соблюдать температурный режим, то от молекулы вообще мало что может остаться. Так что химики нашли массу более селективных дигидроксимирующих агентов. Перманганат калия в нейтральной среде можно заменить на тетраацетат свинца  $Pb(CH_3COO)_4$ , пероксикислоты, иодную кислоту  $HIO_4$  или тетраоксид осмия  $OsO_4$ .

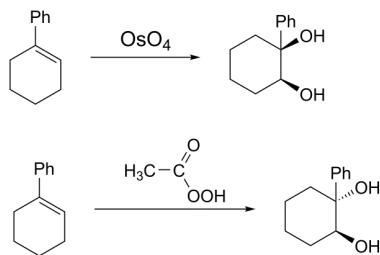


Рис. 7. Реакция дигидроксирования алкенов

В реакции на рис. 7 намеренно был выбран 1-фенилциклогексен-1, чтобы увидеть все особенности реакции, в том числе и те, которые привели к Нобелевской премии. Итак, при реакции с  $OsO_4$  этот алкен даст цис-1-фенил-1,2-циклогександиол. Обратите внимание, что темные клинышки стереосвязей обозначают не конкретный стереоизомер, а лишь то, что обе гидроксигруппы направлены в одну сторону от кольца. В этой реакции получается рацемическая смесь двух изомеров, просто вто-

рой не нарисован, чтобы не загромождать картинку. Если же в качестве окислителя брать пероксиуксусную кислоту, то получится транс-диол, тоже, разумеется, рацемический.

Исходно американский химик Барри Шарплес не планировал ничего экстраординарного. Конечно, нет ни одного химика, который бы не мечтал о Нобелевской премии, но планировать – это перебор. Шарплес занимался фармацевтической химией, которая дала старт многим важнейшим синтетическим открытиям, что, в общем, и неудивительно – в большинстве случаев синтез лекарственных препаратов очень сложен, но при этом является весьма прикладной и актуальной задачей. Проще говоря, жизнь заставляет.

Гидроксигруппа – один из стандартных фрагментов фармацевтических препаратов, более того, когда выяснили пути биосинтеза ряда молекул, то оказалось, что гидроксигруппа часто вводится в вещество путем окисления двойной связи. Природа справляется ферментами, химикам же пришлось использовать что-то попроще. Идеальным вариантом с точки зрения химика казалось окисление тетраоксидом осмия – очень мягкие условия реакции, высочайшая селективность... если бы не один маленький недостаток: осмий – очень дорогой металл, и реакция получалась даже не золотой, а на порядок дороже. Впрочем, для начала посмотрим на то, как, собственно, идет реакция (рис. 8).

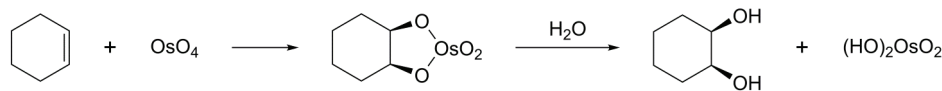


Рис. 8. Окисление циклогексена тетраоксидом осмия. Механизм

Оксид осмия присоединяется к двойной связи, образуя своеобразный цикл. Это объясняет то, почему гидроксигруппы в продукте находятся в

цис-конфигурации. Дальше этот цикл под действием воды распадается, и образуется диол. Но нам интересно, что происходит с осмием. Он, понятное

дело, восстанавливается до Os (VI). Где-то мы уже видели такой дебют реакции. Действительно, чуть выше, в Вакер-процессе палладий сходным образом восстанавливался в ходе образования нужного нам продукта реакции. Осталось только подобрать вещество, которое окислило бы Os (VI) обратно в Os (VIII). И тут оказалось, что осмий в нужную степень окисления могут перевести очень многие вещества, например, красная кровяная соль  $K_3[Fe(CN)_6]$  или другие соли Fe (III). И можно взять не эквимольные количества осмия, а 0,5%, как и пристало катализатору. Этого было уже

достаточно для именной реакции, но для Нобелевской премии маловато. Но Шарплес и не остановился на достигнутом. Следующим логичным шагом было добавление оптически активного лиганда. Да, мы не просто так использовали столь сложный алкен на рис. 7. Его окисление по Шарплесу приводит к образованию сразу двух стереоцентров. И если мы сможем получить их в нужной конфигурации, то эта реакция будет просто великолепна. Так оно и получилось (рис. 9). Эти результаты были оценены в 2001 году Нобелевской премией, разделенной с Ноулзом и Ноэри.

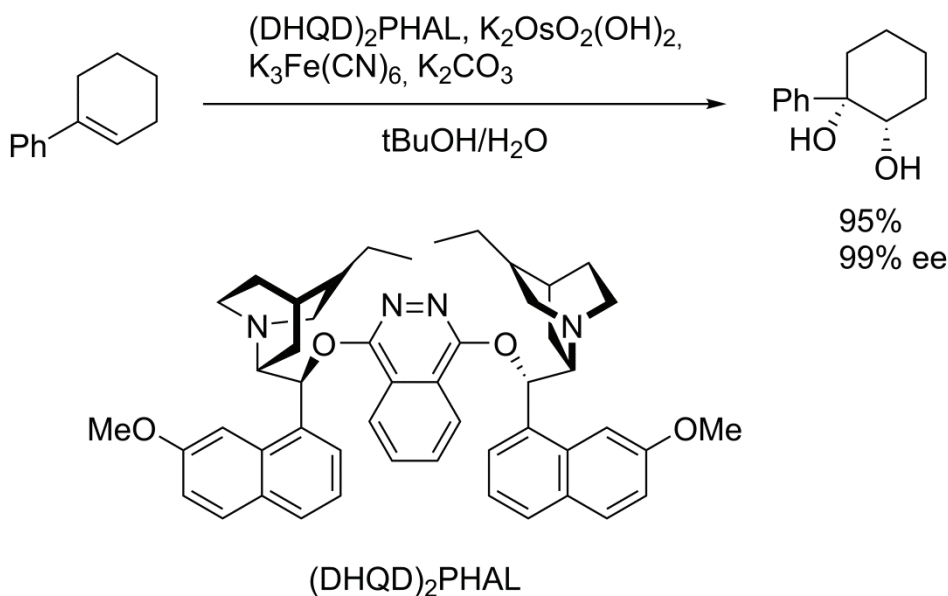


Рис. 9. Стереоселективное окисление по Шарплесу

Пока все приключения кратной связи приводили к тому, что она как структурный фрагмент исчезала, но

молекула оставалась в целости и сохранности. Но так происходит далеко не всегда.

Виртуальная картина трехлетних канаков-коммунистов, азартно бросающих друг в друга снежки среди белого безмолвия Земли Мэри Бэрд, окончательно добила чиновников из UNICEF и ESCAPO.

А. Розов. «Чужая в чужом море»

Если вы помните органическую химию, то хорошо знаете, что кратная углерод-углеродная связь весьма

реакционноспособна, однако разорвать ее полностью не так чтобы просто. Но если уж это удалось, процесс



практически необратим, и соединить фрагменты с образованием исходной кратной связи весьма проблематично, если вообще возможно. Впрочем, это пока мы не подобрали правильные аргументы для молекулы.

2005 год для Нобелевского комитета по химии был годом реакции метатезиса. В этом году Нобелевская премия была присуждена Роберту Граббсу, Ричарду Шроку и Иву Шовену. Они открыли, что карбеновые комплексы металлов могут катализировать реакцию метатезиса – своеобразного обмена «поло-

винками» молекул с кратными связями. Некоторые из видов метатезиса приведены на рис. 10. Их обычно обозначают английскими сокращениями: SM – Self-Metathesis, когда две одинаковых молекулы алкена обмениваются частями, CM – Cross-Metathesis, когда в реакцию вступают две разных молекулы алкена, RCM/ROM – Ring Opening/Ring Closure Metathesis – когда в результате реакции раскрывается или замыкается кольцо, и ROMP – когда раскрытие кольца приводит к полимеризации.

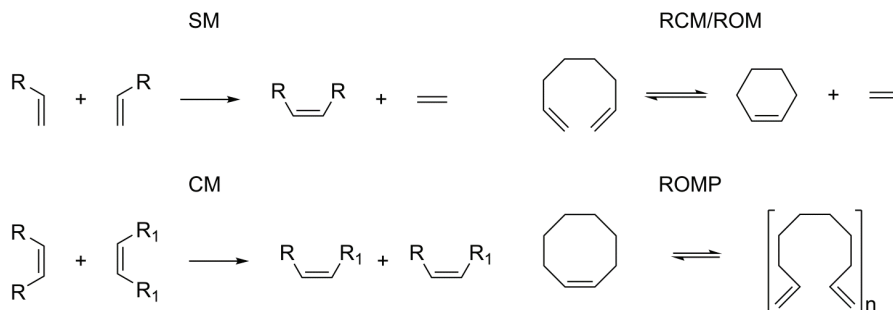


Рис. 10. Реакция метатезиса алкенов

Первые два процесса нашли применение в основном в промышленности. Они неселективны и приводят к смеси алкенов. К тому же оказалось, что этот процесс можно провести на достаточно простых катализаторах, таких как оксид молибдена.

Кросс-метатезис лег в основу процесса Shell для высших олефинов SHOP (Shell Higher Olefin Process) (рис. 11). В нефтехимической промышленности существует серьезная проблема – при переработке нефти образуется значительное количество высших углеводородов C<sub>20</sub> и более

тяжелых. Их нельзя использовать в качестве топлива, и сами по себе они практически не находят применения. Но этих фракций достаточно много, чтобы не обращать на них внимание. Эта проблема обычно решается крекингом, но этот процесс не слишком хорошо управляем, так что ему все время искали замену. И фирма Shell разработала на основе реакции метатезиса процесс, который позволяет достаточно эффективно снижать среднюю молекулярную массу алкенов, переводя ее во вполне подходящий диапазон.

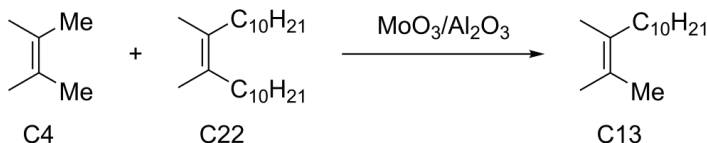


Рис. 11. Процесс SHOP для алкенов

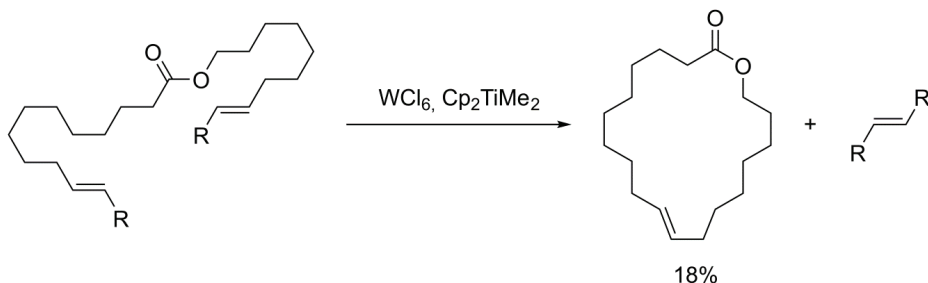


Рис. 12. Синтез макроциклов с помощью реакции RCM-метатезиса

В лаборатории более востребованной оказалась реакция метатезиса с замыканием цикла (RCM) (рис. 12).

На первый взгляд кажется, что 18%-ный выход – это очень мало. Действительно, в органическом синтезе выход ниже 50% считается плохим, а в металлокомплексном катализе химики давно привыкли к 80-90% выхода. Вот только тут особый объект – макроцикл. Химики уже очень давно выяснили, что замкнуть линейную молекулу в более чем восьмичленный цикл – задача крайне нетривиальная. Молекулам оказывается куда легче взаимодействовать друг с другом с образованием линейных полимеров, чем создать

цикл. Так что даже со всеми ухищрениями вроде проведения реакций в сильно разбавленных растворах, выходы макроциклов в 1-3% обычно считаются очень хорошими. Так что 18% – это очень и очень здорово.

Для более тонкой работы нужны и более сложные катализаторы. Тут мы, наконец, подходим к тому, что придумал Граббс. Он нашел очень активный катализатор, который работал в присутствии различных функциональных групп. Безусловно, не всех: кислоты, гидроксигруппы и аминогруппы его разрушали, – но это были уже отдельные недостатки. С помощью этого катализатора можно не только замыкать, но и размыкать цикл (рис. 13-14).

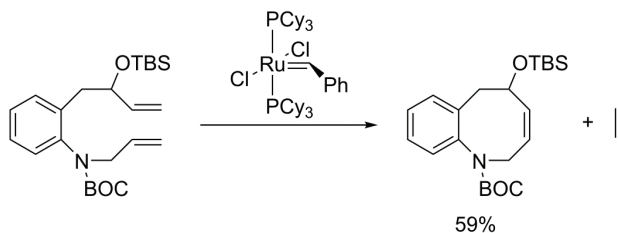


Рис. 13. Замыкание цикла в присутствии катализатора Граббса

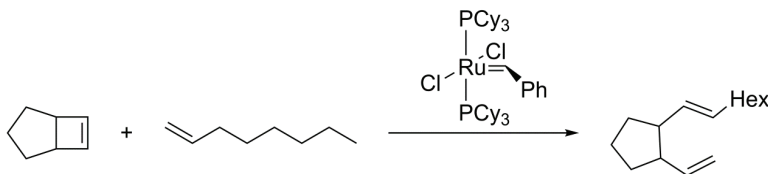


Рис. 14. ROM-процесс в присутствии катализатора Граббса

Полимеризация с раскрытием цикла – ROMP – оказалась незаменима при синтезе экзотических полиме-

ров (рис. 15). Такие материалы вы вряд ли встретите в обычной жизни, они довольно дороги, зато во всяких специ-

альных применениях – при высоких и низких температурах – они крайне востребованы. Норсорекс сохраняет

эластичность при температурах от  $-40$  до  $90^{\circ}\text{C}$ , что недостижимо для многих каучуков более тривиального строения.

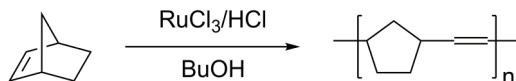


Рис. 15. Синтез эластомера Норсорекс, Elf Atochem

Безусловно, применение металлокомплексного катализа в современной органической химии гораздо обширнее, чем можно изложить в нескольких статьях, и мы лишь бросили беглый взгляд на наиболее ярких представителей этой области. Если открыть любой номер журнала, посвященного органической химии, то минимум половина статей будет посвящена исследованию новых ката-

лизаторов или же новых каталитических процессов. В остальных же статьях зачастую эти процессы уже используются, так что современная органическая химия – это по большей части катализ. И рассказать обо всех его применениях невозможно. Единственное, что можно сказать – что основные принципы его схожи во всех реакциях. И понимая некоторые – поймете все.

Говорят, что в один из дней отложил Мудрец Ху в сторону кисть и поклялся, что не напишет более ни слова Истины, после чего кисть вскричала человеческим голосом: «Давно бы так!» и преломилась пополам. Это было последнее и лучшее из чудес, сотворенных Мудрецом Ху.

Книга тысячи поучений или «Поучительные притчи Учителя Ху»

## Калейдоскоп Калейдоскоп Калейдоскоп

### Сказка о богатыре Ацетиленушке и царевне Водице



– Так-так, – молвил тихим скрипучим голосом Сульфат Ртутич. – Чую ацетиленовый дух!

Огляделся колдун, задержал взгляд на лестнице. Вдруг заметил Ацетиленушку и начал смеяться хриплым смехом.

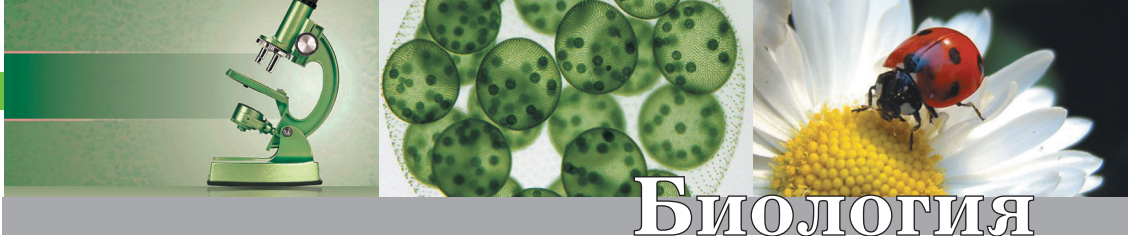
– Надо же! Обед сам пришел к столу!

– Я не обед! Я богатырь русский, Ацетиленушка! – крикнул в ответ добрый молодец. – А пришел я,

чтобы снести твою голову с плеч и освободить прекрасную Водицу!

– Ха-ха, – снова рассмеялся темный колдун, – ну, попробуй, коль жизнь не мила.

(Продолжение на стр. 37)



# Биология



**Котик Анастасия Алексеевна**  
Ученица 10 биологического класса СУНЦ МГУ

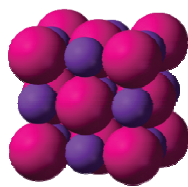
## Цианистый калий: с чем его едят

Цианистый калий – наверное, один из самых известных ядов. Почему же он ядовит? Казалось бы, обычная соль, в которой нет ни тяжелых металлов, ни сложных органических ионов... Ответ на вопрос – в статье. А кроме того, советы, чем и как «заесть» это вещество, чтобы оно не успело нанести вред организму.

Цианистый калий  $KCN$  – это калиевая соль синильной кислоты, сильнейший яд, для человека массой 70 кг смертельная доза составляет около 120 мг. В обычных условиях цианид калия представляет собой бесцветные кристаллы, формой и размерами напоминающие сахар (рис. 1). Вот уж действительно белая смерть! Как же работает этот яд и как можно нейтрализовать его действие? Попробуем разобраться.

При отравлении цианистым калием или парами синильной кислоты наблюдается быстро развивающаяся гипоксия (нехватка кислорода в тканях). Изучая действие цианида, исследователи заметили, что слизистые оболочки и кожные покровы живот-

ных, подвергшихся воздействию яда, сильно краснели, венозная кровь была ярко-алой и насыщенной кислородом, как артериальная. Это значит, что цианид каким-то образом подавлял усвоение кислорода в клетках.



*Рис. 1. Структура и внешний вид цианида калия*

Главный процесс, протекающий с затратами кислорода – клеточное дыхание. Кислород используется в

нем лишь однажды – в качестве конечного акцептора электронов в электрон-транспортной цепи (рис. 2). Цепь представляет собой несколько белковых комплексов, расположенных на кристах (складках внутренней мембраны митохондрий). По очереди окисляясь и восстанавлива-

ясь, эти белки передают электроны друг другу. Энергия, полученная в результате протекающих реакций, идет на закачку ионов водорода в межмембранное пространство для создания электрохимического потенциала ( $H^+$ -градиента), используемого при синтезе АТФ.

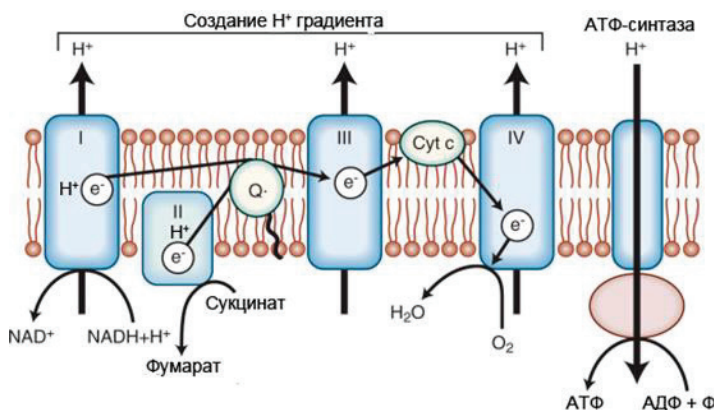
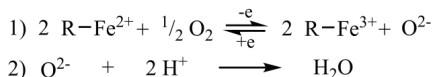


Рис. 2. Схема дыхательной цепи митохондрий

Последний белок в цепи передачи электронов – комплекс IV (см. рис. 2), он же цитохромоксидаза. Этот белок последовательно окисляет четыре молекулы цитохрома С (белка, стоящего перед ним в дыхательной цепи) и, принимая четыре электрона, восстанавливает  $O_2$  до  $H_2O$ . Именно цитохромоксидаза отвечает за усвоение и использование клеткой кислорода из крови, и именно она поражается цианидом. В 20-х годах XX века к этому выводу пришел Отто Варбург, получивший Нобелевскую премию по физиологии и медицине «за открытие природы и механизма действия дыхательного фермента».

Итак, мы выяснили, что повреждается цитохромоксидаза. Но почему? Дело в том, что все цитохромы содержат в себе металлосодержащий комплекс – гем, центральный атом которого – железо с переменной степенью окисления от +2 до +3. Меняя степень окисления, цитохромы передают электроны по

цепи. Суммарная реакция, катализируемая цитохромоксидазой, может быть представлена так:



Цианид-ионы вступают в реакцию с окисленной (имеющей в своем составе  $Fe^{3+}$ ) цитохромоксидазой и блокируют ее работу:



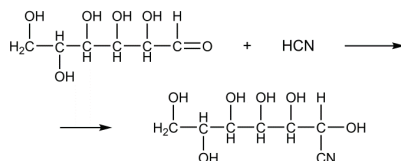
В результате железо теряет способность восстанавливаться, транспорт электронов и весь процесс дыхания прекращаются, и клетка погибает.

Так с чем же едят цианистый калий? Как можно избежать смерти при отравлении цианидом?

Самый неожиданный ответ – использовать сахар. В 1916 году заговорщики во главе с князем Феликсом Юсуповым пытались отравить Григория Распутина, подсыпав цианистый калий в пирожные и вино, но

яд не подействовал, поскольку был нейтрализован сахаром, содержащимся в еде.

Каким образом сахар обезвреживает цианиды? Глюкоза, образующаяся при расщеплении сахарозы, может реагировать с синильной кислотой с образованием нетоксичного циангидрина:



Поскольку соли синильной кислоты подвержены гидролизу, цианистый калий постепенно гидролизует до HCN, реагирующей с глюкозой. Такая реакция протекает медленно и способна нейтрализовать только цианиды, находящиеся в крови, поэтому требуется применение других, более сильных противоядий.

Помимо использования глюкозы, у нашего организма есть способ естественного обезвреживания цианидов. Он реализуется за счет серосодержащих аминокислот, способных отщеплять серу – цистеина и цистина (рис. 3):

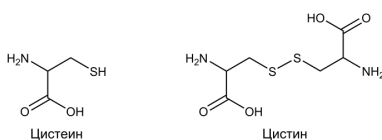
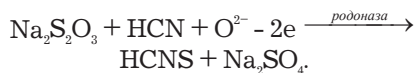


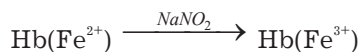
Рис. 3. Серосодержащие аминокислоты

Цианиды забирают у этих аминокислот серу, и получаются менее вредные вещества – роданиды. Поэтому в дальнейшем в качестве антидота стали использовать тиосульфат натрия, легко отдающий серу:



Тиосульфат, в отличие от глюкозы, работает гораздо быстрее.

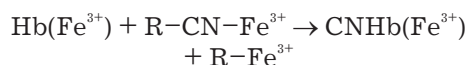
Главными антидотами против цианидов считаются метгемоглобинообразователи: нитрит натрия, метиленовый синий. Несложно догадаться, что они превращают гемоглобин в метгемоглобин (форма гемоглобина с  $\text{Fe}^{3+}$ ), окисляя железо в геме с +2 до +3.



Как и в случае с цитохромоксидазой,  $\text{CN}^-$  присоединяется к  $\text{Fe}^{3+}$  в составе белка, и образуется цианметгемоглобин:



При увеличении содержания метгемоглобина цианид перехватывается ещё в крови и не успевает связаться с цитохромоксидазой. При достаточно высокой концентрации метгемоглобин способен отнимать цианид-ионы у цитохромоксидазы, возвращая её в строй:



Поскольку цианметгемоглобин со временем диссоциирует обратно на метгемоглобин и цианид-анион, лучше всего использовать метгемоглобинообразователи в сочетании с серосодержащими антидотами.

Это были способы нейтрализации цианида, применяемые человеком. Природа изобрела куда более эффективный механизм защиты с использованием альтернативной оксидазы.

Этот фермент встречается у всех семенных растений, а также у некоторых простейших и даже животных, ведущих прикрепленный образ жизни (губки, кишечнополостные и т.д.). По правде говоря, защита от цианидов – не единственная и, возможно, не главная задача альтернативной оксидазы, но справляется она с ней блестяще.

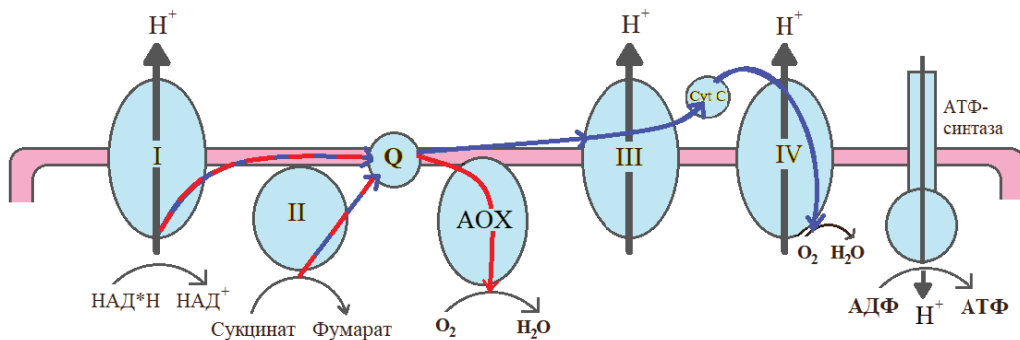


Рис. 4. Дыхательная цепь митохондрий с альтернативной оксидазой (АОХ), альтернативный путь электронов отмечен красными стрелками.

Дело в том, что альтернативная оксидаза (АОХ) – функциональный аналог цитохромоксидазы. Она также находится в дыхательной цепи митохондрий и, окисляя белок, расположенный ранее по цепи (Q – убихинон), передает электроны кислороду, восстанавливая его до воды (рис. 4). При попадании цианистого калия в цитоплазму клетки альтернативная оксидаза не связывается с цианид-ионами (ведь эти ионы «интересуются» исключительно цитохромоксидазой), и транспорт электронов идет как ни в чем не бывало.

Тип клеточного дыхания, при котором поток электронов идет через

АОХ, называется альтернативным, или цианидрезистентным. Поскольку часть переносчиков ионов водорода (комплексы III и IV) расположены по цепи после АОХ (см. рис. 4), в передаче электронов они не участвуют. Следовательно, перенос ионов водорода осуществляется только комплексом I, а значит, синтез АТФ значительно снижен, и энергия рассеивается в виде тепла. Таким образом, альтернативное дыхание дает растениям и другим счастливым обладателям АОХ не только устойчивость к цианидам, но и возможность повышать свою температуру значительно выше температуры воздуха, но это уже совсем другая история.

### Литература

1. Оксенгендлер Г.И. Яды и противоядия. – Л.: Наука, 1982.
2. Цитохром С-оксидаза. // Википедия.  
URL: <http://ru.wikipedia.org/?oldid=89863822>.
3. Альтернативная оксидаза. // Википедия.  
URL: <http://ru.wikipedia.org/?oldid=90762877>.
4. Онлайн-энциклопедия «Физиология растений». Аэробная фаза дыхания растений. URL: <http://fizrast.ru/dyhanie/puti/put-glikoliz/aerobnaya-faza.html>.
5. Тейлор Д., Грин Н., Стаут У. Биология: в 3 т. – М.: Лаборатория знаний, 2016.
6. Александров В.Н., Емельянов В.И. Отравляющие вещества: учебное пособие. – М.: Воениздат, 1990.



# Медицина



## Кондратенко Юлия Андреевна

*Младший научный сотрудник Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН. Закончила Институт химии Санкт-Петербургского Государственного Университета. Научная деятельность связана с синтезом, исследованием строения, свойств и биологической активности новых внутрикмоплексных соединений гидроксикаламинов.*

## Атраны – лекарственные препараты уникального строения

Соединения необычной трехлепестковой структуры – атраны – лечат опухоли, стимулируют рост, влияют на иммунитет, борются с токсинами, повышают устойчивость организма к неблагоприятным условиям среды... А еще они являются перспективными ионными жидкостями и основой для композиционных материалов. Что же представляют собой эти полезные вещества?

*Посвящается светлой памяти великого ученого, академика РАН  
Михаила Григорьевича Воронкова*

### Что такое атраны и какие они бывают

Любой ученый, открывая новые соединения, реакции и т. д. или впервые исследуя свойства веществ или любого феномена, преследует основную цель: сделать свое открытие социально значимым как для конкретного человека, так и для общества в целом. Этой цели успешно удалось достичь академику Михаилу Григорьевичу Воронкову, благодаря масштабным исследованиям которого широкую известность приобрели соединения уникальной атрановой структуры (или просто атраны). После открытия М.Г. Воронковым высо-

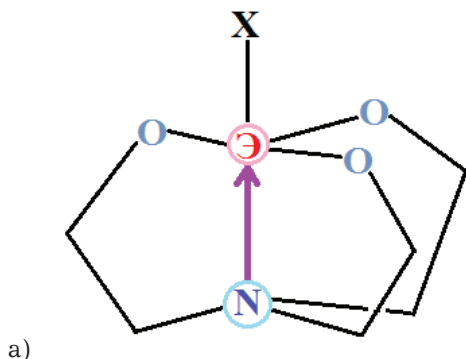
кой биологической активности атранов исследования в данной области активно начали развиваться как в России, так за рубежом.

Что же представляют собой соединения атрановой структуры? В большинстве своем атраны – это элементарноорганические соединения, в которых некий элемент Э связан с этаноламином, как правило, с триэтаноламином (ТЕА), следующим образом (рис. 1).

Как можно заметить, атом Э в атране связан с атомом азота и тремя атомами кислорода триэтаноламина,



что приводит к образованию трех пятичленных циклов. Такое строение молекулы вызывает некоторые ассоциации с нераскрывшимся трехлепестковым бутонем, в котором атом Э располагается на вершине бутона и связан с тремя лепестками – атомами кислорода и атомом азота, расположенным в осевой части цветка (цвето-



толоже). При этом связь N–Э в атранах не совсем обычная, называется такая связь трансаннулярной (с англ. «внутрициклическая», «внутрикольцевая»). Наличие такой связи вызывает смещение атома азота от плоскости окружающих его трех атомов углерода внутрь каркаса по направлению к атому Э.

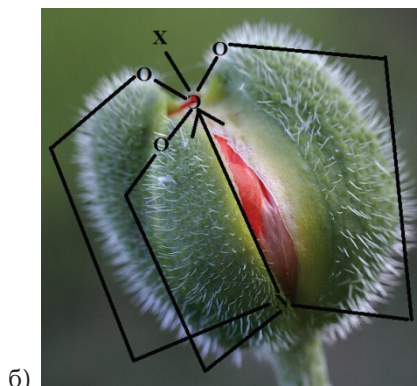


Рис. 1. Молекула атрана (а) на примере металлтрона (Э = Si, Ge, Sn и др., X = OAlk, Alk, Hal и др.) – структура «трехлепестковый бутон» (б)

Теперь давайте разберемся, что же представляет собой элемент Э. Исторически сложилось, что первыми и наиболее изученными атранами стали атраны с участием кремния (Э = Si), названные по предложению М.Г. Воронкова «силатранами». После обнаружения специфической биологической активности силатранов интерес к атранам заметно возрос. За силатранами были открыты и другие атраны с участием атомов германия (Э = Ge, герматраны), олова (Э = Sn, станнатраны), алюминия (Э = Al) и др., которые часто объединяют общим названием «металлатраны» из-за их схожего строения. Силатраны обладают широким спектром полезного биологического действия. Так, 1-этоксисилатран (мигулен) отличается специфической противоопухолевой активностью, 1-хлорметилсилатран проявляет ярко выраженное ростостимулирующее действие и используется в медицине и космето-

логии (препарат мивал) для лечения гнездовой алопеции. В сельском хозяйстве силатраны используют для ускорения роста и увеличения урожайности картофеля, томатов, зерновых культур.

Атрановое строение имеют и комплексы этаноламинов с солями металлов  $\text{MX}_n$  (M = Cu, Co, Zn и др., X - анион кислоты), которые также известны как «гидрометаллатраны», поскольку, в отличие от металлтрона, сохраняют атомы водорода при гидроксильных атомах кислорода ( $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ) этаноламина. Такие комплексные соединения, в зависимости от природы металла M, способа получения и соотношения исходных реагентов могут иметь различное строение. В большинстве случаев взаимодействие ТЕА с солями  $\text{MX}_n$  приводит к образованию катионных моноядерных комплексов, состоящих из катионов  $[\text{M}(\text{TEA})_2]^{2+}$  и анионов неорганических или органических



кислот  $X^{n-}$  (рис. 2а). Центральный атом металла ( $M = Co$ ) координирован сразу двумя молекулами ТЕА через атом азота и два атома кислорода. В некоторых случаях ТЕА может терять один или несколько гидроксильных атомов водорода, что часто приводит к образованию би- и полиядерных комплексов более сложной структуры. В качестве примера на рис. 2б представлено строение биядерного комплекса, полученного взаимодействием ТЕА с бензоатом цинка. Образование данного комплекса сопровождалось депротонированием ТЕА по одной гидроксильной ветви, которая наряду с двумя лигандами  $C_6H_5COO^-$  участвует в связывании атомов цинка.

В отличие от других атранов (силатранов и протатранов), биологическая активность гидрометаллатранов остается наименее изученной. Однако в работах научной группы

академика М.Г. Воронкова впервые было показано, что гидрометаллатраны обладают определенным потенциалом применения в медицине и других областях. В частности, комплексы ТЕА с цинковыми солями неорганических и органических кислот являются антидотами при смертельных и тяжелых отравлениях этиловым спиртом и монооксидом углерода (угарным газом). В ряду комплексных соединений ТЕА с солями биомикроэлементов (Mg, Ca, Zn, Mn, Cu, Fe, Co, Ni, Cd, Rh) выявлены малотоксичные высокоэффективные вещества, обладающие иммуноактивными свойствами, причем как иммуностимулирующими, так и иммунодепрессивными. Комбинирование биометаллов и анионов биологически активных кислот позволяет управлять структурой комплекса и, следовательно, влиять на их биологическую активность.

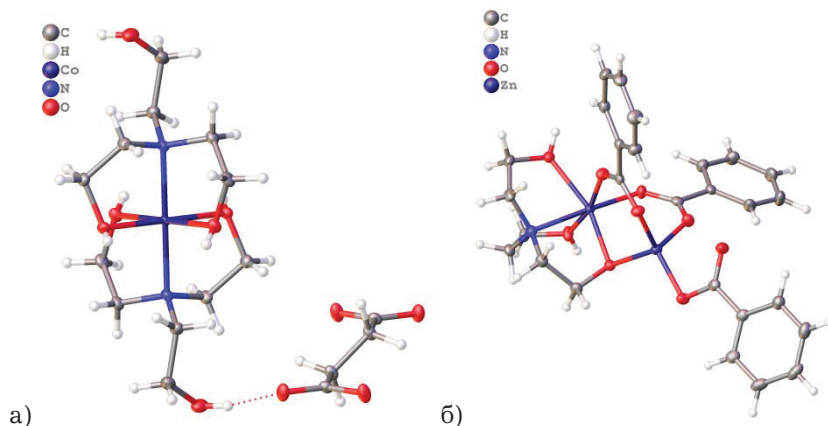


Рис. 2. Строение катионного комплекса ТЕА с сукцинатом  $Co(II)$  (а) и биядерного комплекса ТЕА с бензоатом  $Zn(II)$  (б) по данным рентгеноструктурного анализа

### Протатраны

Удивительно, что атрановое строение имеют и такие соединения, как этаноламмониевые соли протонных кислот, состоящие из этаноламмониевых катионов  $[(HOCH_2CH_2)_nNH_{4-n}^+]$

лей,  $n = 2$  для диэтанолламмониевых солей и  $n = 1$  для моноэтанолламмониевых солей) и анионов протонных кислот  $X^-$ . На рис. 3 представлено строение триэтанолламмониевой соли, как

вием ТЕА с кислотами в среде полярного растворителя (вода, спирты).

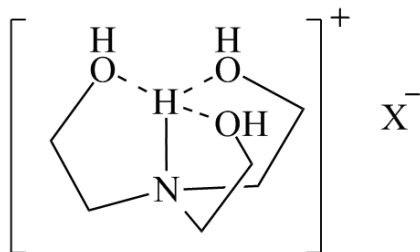


Рис. 3. Триэтаноламмониевая соль (протатран)

Впервые атрановое строение триэтаноламмониевых солей было открыто во второй половине прошлого столетия американским ученым (Дж. Веркейд), который также впервые ввел термин «протатран» для обозначения таких солей (название указывает на атрановое строение этих солей, а префикс «прот» – на наличие атома водорода в качестве Э). Однако широкие исследования этих соединений начались именно в России под руководством академика М.Г. Воронкова. В 1981 году методом рентгеновской дифракции удалось установить структуру триэтаноламмониевой соли 2-метилфеноксиуксусной кислоты (трекрезан). Это первая триэтаноламмониевая соль, структура которой была точно установлена этим методом. Согласно полученным данным, триэтаноламмониевые соли, как и другие атраны, имеют трициклическое атрановое строение («трехлепестковый бутон»). Но, в отличие от силатранов, герматранов и др., циклы замыкаются не ковалентными связями, а внутримолекулярными водородными связями.

Параллельно с установлением строения протатранового катиона начались масштабные исследования биологической активности этих солей. Благодаря широким исследованиям научной группы М.Г. Воронкова (Иркутский институт химии

имени Фаворского СО РАН) совместно с рядом НИИ медицинского, биологического и сельскохозяйственного профиля сейчас известны лекарственные препараты комплексного действия на основе протатранов: трекрезан или крезацин и его аналог – хлоркрезацин. Что представляют собой эти лекарства и благодаря чему они обладают биологической активностью?

Лекарство под торговым названием «трекрезан» (крезацин), которое входит в регистр лекарственных средств России, представляет собой триэтаноламмониевую соль 2-метилфеноксиуксусной кислоты (рис. 4). Соль легко образуется при взаимодействии ТЕА с 2-метилфеноксиуксусной кислотой ( $2\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{COOH}$ ). Исходная 2-метилфеноксиуксусная кислота обладает биологической активностью и в малых количествах действует как стимулятор роста. Многосторонние исследования триэтаноламмониевой соли 2-метилфеноксиуксусной кислоты показали, что данная соль не только стимулирует рост растений, ускоряет рост и созревание плодов (в сельском хозяйстве используется под торговым названием «крезацин»), но и обладает рядом других полезных свойств. Трекрезан проявляет ярко выраженное иммуномодулирующее действие (т. е. регулирующее действие на иммунную систему) и адаптогенное действие (способен повышать сопротивляемость организма (адаптировать организм) к неблагоприятным условиям окружающей среды). Применение препарата рекомендовано для повышения устойчивости организма к интенсивным физическим и умственным нагрузкам, гипоксии (кислородному голоданию), перегреванию, переохлаждению, стрессу. Помимо всего этого, трекрезан обладает противоязвен-



ным и противотоксичным действием, повышает репродуктивную ак-

тивность, ускоряет процесс регенерации тканей и др.

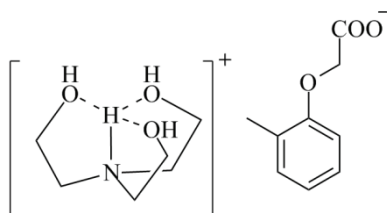


Рис. 4. Трекрезан ([www.trekrezan.ru](http://www.trekrezan.ru))

Триэтаноламмониевая соль 2-метил-4-хлорфеноксиуксусной кислоты (хлоркрезацин) является ближайшим аналогом трекрезана. Анионы двух солей отличаются только наличием второго заместителя (атома хлора) в бензольном кольце (в случае хлоркрезацина) (рис. 5).

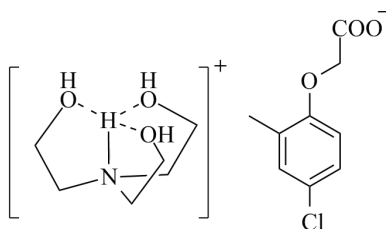


Рис. 5. Хлоркрезацин

Хлоркрезацин обладает свойствами, аналогичными трекрезану (иммуномодулятор, адаптоген и др.), но в дополнение к этому он активно подавляет развитие раковых опухолей и помогает бороться с вредным воздействием излучения. Исследования показали, что у 70% подопытных крыс и мышей после применения хлоркрезацина исчезали опухоли.

Давайте теперь разберемся, чем обусловлено наличие у триэтаноламмониевых солей высокой биологической активности.

Во-первых, как можно заметить из приведенных выше данных о биологической активности трекрезана, перевод исходной кислоты в ее триэтаноламмониевую соль не только усиливает биологическую активность, но и расширяет спектр действия исходной кислоты. Именно благодаря наличию в структуре соли триэтаноламмониевого катиона  $[(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_3\text{NH}^+]$  и его уникальному атрановому строению («трехлепестковый бутон») биологическая активность триэтаноламмониевых солей существенно увеличивается и расширяется по сравнению с исходной кислотой. Во-вторых, при переходе от трекрезана к хлоркрезацину видно, что, несмотря на схожесть строения анионов, свойства солей отличаются (хлоркрезацин обладает ярко выраженной противоопухолевой активностью), т. е. на биологическую активность солей влияет и природа аниона.

### Этаноламмониевые соли как ионные жидкости

Несмотря на описанные выше возможности создания новых лекарственных препаратов комплексного действия на основе этаноламмониевых солей, синтез и изучение таких соединений является также крайне перспективным и с другой стороны. Этаноламмониевые соли являются представите-

лями огромного класса соединений – ионных жидкостей. Ионные жидкости (ИЖ) – это соединения, состоящие исключительно из объемных органических катионов и неорганических или органических анионов. Большой интерес исследователей к ИЖ обусловлен, главным образом, их уникальными фи-

зико-химическими свойствами. Что же это за свойства?

ИЖ имеют низкие температуры плавления (как правило, ниже 100 °С), широкий интервал жидкого состояния; обладают высокой полярностью и хорошей растворяющей способностью. ИЖ нетоксичные, нелетучие, негорючие и др. Благодаря своим уникальным свойствам ИЖ находят широкое применение в различных областях науки и техники, таких как электрохимия, органический синтез и катализ, биотехнологии, энергетика и др. Сейчас активно развивается направление «зеленая химия», основным принципом которой является полный отказ от использования вредных веществ, оказывающих негативное влияние на окружающую среду. Благодаря высокой полярности, хорошей растворяющей способности, отсутствию заметных вредных воздействий на ок-

ружающую среду ИЖ можно рассматривать как альтернативу классическим органическим растворителям и использовать повторно без дополнительной очистки и перегонки.

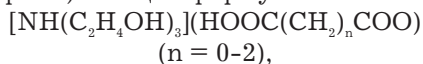
Этаноламмониевые соли протонных кислот относятся к подклассу протонных алканолламмониевых ионных жидкостей, содержащих в структуре катиона одну или несколько групп  $-ROH$  ( $R = CH_2, C_2H_4, C_3H_6$  и др.), связанных с  $NH^+$ -группой. Возможность использования ИЖ в определенных областях науки и техники зависит главным образом от их физико-химических свойств, на которые оказывает существенное влияние природа катиона и аниона. Таким образом, дизайн новых фармакологически активных ионных жидкостей является одним из передовых и приоритетных направлений в химии, биологии и медицине на сегодняшний день.

### Атраны сегодня

На сегодняшний день исследования новых атранов активно ведутся и в Санкт-Петербурге (Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН (ИХС РАН)). Начало данному направлению положил сам академик М.Г. Воронков, в 2003-2012 гг. он возглавлял лабораторию кремнийорганических соединений и материалов ИХС РАН. Одним из последних направлений деятельности лаборатории является поиск биологически активных соединений широкого противомикробного действия в ряду представителей класса атранов.

С этой целью впервые был синтезирован и широко исследован ряд триэтанолламмониевых солей биологически активных карбоновых кислот (коричная, бензойная, салициловая, янтарная, малоновая, щавелевая, яблочная и лимонная), а также ряд новых координационных соединений ТЕА с неорганическими и

органическими солями переходных биометаллов (Zn (II), Co (II), Cu (II)). Методом монокристаллической рентгеновской дифракции было обнаружено, что конформация триэтанолламмониевого катиона в синтезированных солях может отличаться от привычной трициклической конформации. В частности, было обнаружено, что в кислых солях двухосновных кислот (щавелевая, малоновая и янтарная) с общей формулой:



триэтанолламмониевые катионы характеризуются «стандартной» трициклической конформацией («трехлепестковый бутон») (рис. 6а). Однако только в двухосновной соли янтарной кислоты



одна из гидроксильных ветвей обращена в противоположную сторону от аммонийного атома водоро-



да, и реализуется бициклическая конформация катиона, крайне редкая для триэтаноламмониевых солей (рис. 6б). Среди всех известных

в литературе триэтаноламмониевых солей (более 30 соединений) бициклическая конформация была обнаружена только в трех солях.

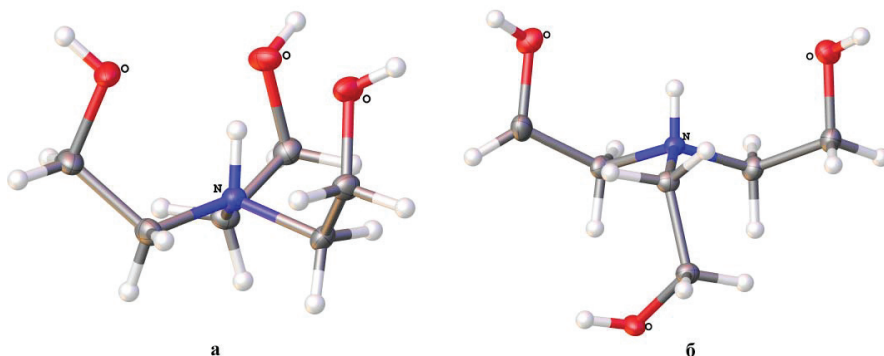


Рис. 6. Трициклическая (а) и бициклическая (б) конформации триэтаноламмониевого катиона в солях двухосновных кислот

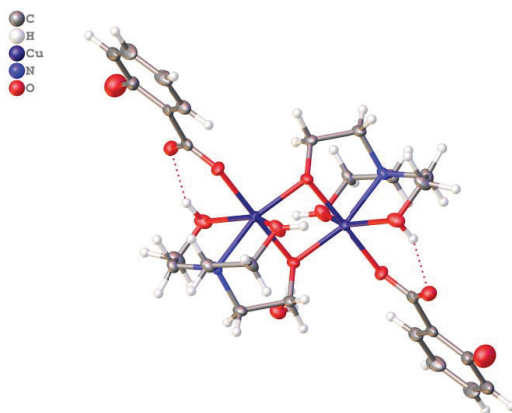


Рис. 7. Структура биядерного комплекса  $[Cu_2(TEA)_2(C_6H_4(OH)CO_2)_2](H_2O)$

В ряду синтезированных протатранов и комплексов ТЕА выявлены соединения, проявившие высокую антибактериальную активность по отношению к бактерии *Staphylococcus aureus* (золотистый стафилококк), сравнимую с действием некоторых противомикробных лекарственных препаратов. Наиболее высокую активность к данной бактерии показал биядерный комплекс

$[Cu_2(TEA)_2(C_6H_4(OH)CO_2)_2](H_2O)$ , структура которого представлена на рис. 7.

Таким образом, совокупность полученных результатов отражает перспективность дальнейшего углубленного изучения физико-химических свойств и биологической активности атранов для разработки новых лекарственных препаратов, многофункциональных ионных жидкостей и композиционных материалов широкого спектра действия на их основе.

Исследования академика М.Г. Воронкова (включая биографию, научные интересы, изобретения, публикации и др.) посвящен сайт <http://voronkovmgru/>.

### Литература

1. М.Г. Воронков, В.П. Барышок. // Вестник РАН. 11 (2010) 985-992.
2. М.Г. Воронков, В.П. Барышок. // Новосибирск: Издательство СО РАН. – 2005. – 258 с.
3. Д.А. Леменовский, Г.С. Зайцева, С.С. Карлов. // Природа. 3 (2008) 28-33.
4. О.П. Колесникова, А.Н. Мирскова, С.Н. Адамович, Г.А. Кузнецова, О.Т. Кудаева и др. // Бюл. СО РАМН. № 6(140) (2009) 73-79.
5. J.G. Verkade. // Coord. Chem. Rev. 137 (1994) 233-295.
6. М.Г. Воронков, М.М. Расулов. // ХФЖ. 41 (2007) 3-7.
7. М.Г. Воронков, О.П. Колесникова, М.М. Расулов, А.Н. Мирскова. // ХФЖ. 41 (2007) 13-17.
8. О.П. Колесникова, А.Н. Мирскова, С.Н. Адамович, Р.Г. Мирсков, О.Т. Кудаева, М.Г. Воронков. // ДАН. 425 (2009) 556-560.
9. М.В. Бурмистр, О.С. Свердликовская, О.М. Бурмистр, О.А. Феденко. // Вестник УдГУ. Физика. Химия. 1 (2012) 55-68.
10. V.S. Fundamensky, T.A. Kochina, Y.A. Kondratenko, A.A. Zolotarev, Yu.G. Vlasov, I.S. Ignatyev. // J. Mol. Liq. 230 (2017) 113-120.
11. Y. Kondratenko, V. Fundamensky, I. Ignatyev, A. Zolotarev, T. Kochina, V. Uolkov. // Polyhedron. 130 (2017) 176-183.

## Калейдоскоп Калейдоскоп Калейдоскоп

### Сказка о богатыре Ацетиленушке и царевне Водице

И начался бой не на жизнь, а на смерть. Взмахнул мечом Ацетиленушка и обрушил мощь свою богатырскую на Сульфата Ртутича, но одной рукой прикрылся плащом колдун, а другой вскинул и запустил в богатыря шар огненный. Еле увернулся молодец и снова обрушил меч на врага. Обратился тогда маг в воронов. Налетели птицы на Ацетиленушку и стали клевать его. Пытался отбиться молодец, да никак не получалось.

Вдруг на воронов полился поток воды кристальной чистоты. То Водица применила силу, которой обучала ее матушка в детстве.

Обратились тогда вороны обратно в колдуна, и решил чародей сокрушить молодца своим лучшим ударам, но не успел. Обрушил всю оставшуюся мощь богатырь русский, и пришел конец Сульфату Ртутичу.

Обнялись Ацетиленушка и Водица, но не успели и слова сказать, как вдруг услышали злобный голос колдуна:

«Может, и погубили вы меня, но последнее слово будет за мной! Раз хотите быть вместе, так будьте едины навеки! И будут вас гонять по белу свету, аки чудовище, и кликать ВинилоСпиртом!»

И срослись добрый молодец и прекрасная царевна. Появилось нечто с двумя головами, четырьмя руками.

(Продолжение на стр. 42)



**Александрова Екатерина Анатольевна**  
Ученица 10 биологического класса СУНЦ МГУ

## Дела сердечные

Для организма важна бесперебойная работа всех его частей. Но роль сердца трудно переоценить. Без его круглосуточного труда невозможна наша жизнь. И этот орган-трудяга нуждается в бережном отношении. Почему? И что случается, если пренебрегать «интересами» сердца?

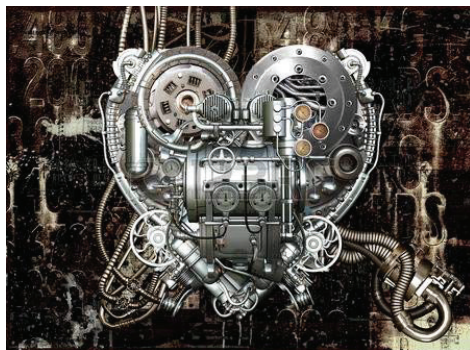
Что такое сердце? Камень твердый?  
Яблоко с багрово-красной кожей?  
Может быть, меж ребер и аортой  
Бьется шар, на шар земной похожий.  
Так или иначе – все земное  
Уменьшается в его пределах.

*Э. Межелайтис*



*Рис. 1. «Может быть, меж ребер и аортой бьется шар, на шар земной похожий»*

В масштабах нашей жизни сердце – это вечный двигатель (рис. 2), его роль действительно глобальна: появ-



*Рис. 2. Сердце – вечный двигатель*

ляясь у человека на втором месяце внутриутробного развития, оно заключает с организмом договор на не-



определенный срок, по которому торжественно клянется служить ему до самых последних мгновений.

О строении сердечной мышцы в своих трудах писал еще великий Гиппократ, отец медицины. Аристотель полагал, что сердце появляется у плода раньше каких-либо других органов и является мыслительным центром. По его мнению, мозг играл второстепенную роль, продуцируя жидкость, охлаждающую сердце. Леонардо да Винчи выделил четыре сердечные камеры – два предсердия и два желудочка, а вот система кругов кровообращения была разгадана гораздо позже – точку в изучении данного аспекта поставил в XVII веке Марчелло Мальпиги, проделав показательный эксперимент на живой собаке. В середине XIX века Пуркинье поведал миру о специфических мышечных волокнах, которые проводят по сердцу возбуждение, положив тем самым начало изучению его проводящей системы.



Рис. 3. Кадр из фильма «За двумя зайцами», 1961 г.

– Ваша папироска шкварчит!  
– Это в груди моей шкварчит!

Развитие медицины позволяет разрешить даже самые экстремальные сердечные вопросы (рис. 3). Чем ответственнее задача органа, тем очевиднее патологии, связанные с ним, и сердце не является исключением. Сердечно-сосудистые заболевания – главная причина смерти лю-

дей в развитых странах. Артериальная гипертензия, ишемическая болезнь сердца, инсульты уносят каждый год около 17 миллионов жизней. Как говорится, у каждой сердечной болезни своя любовная история.

Первая патология, поражающая сердца миллионов людей – это повышенное артериальное давление (гипертензия). Резкие перепады давления не могут положительно сказываться на сердечной мышце – в результате сильных нагрузок она изнашивается. Если не бороться с этой проблемой, сердце может просто напросто остановиться. Именно гипертензия является основной причиной инфарктов и инсультов. При каждом единичном (!) повышении давления нагрузка на сердце возрастает в 10-20 раз. Многие даже не подозревают о наличии у них такой проблемы, поэтому последствия при позднем лечении патологии могут быть необратимы – сегодня 65% всех больных умирают в течение 5 лет после начала развития болезни. Отказ от вредных привычек (особенно отказ от алкоголя, который повышает артериальное давление), а также здоровый образ жизни помогут понизить вероятность возникновения данной патологии (рис. 4). Однако 40% населения России в той или иной степени подвержено гипертензии, и в большинстве случаев данная патология является приобретенной, гораздо меньше людей страдает от врожденной формы заболевания.

Следующая сердечная проблема вытекает из предыдущей. Гипертензия может привести к инфаркту миокарда – омертвлению сердечной мышцы (рис. 5). По тем или иным причинам кровь с питательными веществами не доходит до миокарда и не питает его. Например, образование фиброзных бляшек на стенках коронарных артерий (атеросклероз) будет препятствовать свободному



прохождению крови по коронарным артериям (рис. 6).

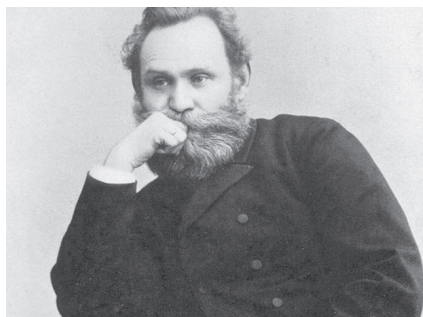


Рис. 4. «Не пейте вина, не огорчайте свое сердце табачищем, и вы проживете столько, сколько прожил Тициан». И.П. Павлов<sup>1</sup>

Риски повышаются при наличии сахарного диабета, ишемической болезни сердца (недостаточного снабжения участка миокарда кровью), при злоупотреблении курением. При наличии симптомов пациенту снимают ЭКГ (электрокардиограмму), на которой в случае реальной возможности возникновения инфаркта чаще всего можно увидеть так называемый комплекс «кошачья спинка» (рис. 7), который свидетельствует об ишемической болезни сердца.

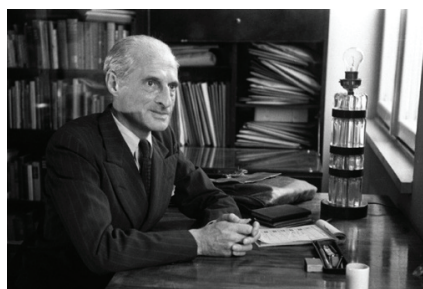


Рис. 5. «На свете творится бог знает что! Начинают умирать люди, которые раньше никогда не умирали». Ю. Тувим, поэт<sup>2</sup>

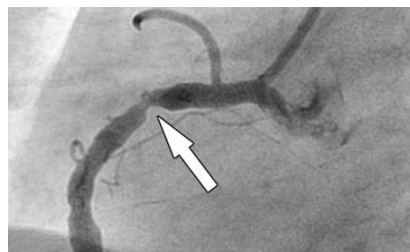


Рис. 6. На рентгенограмме можно видеть закупорки сосудов. Снимок получен после введения рентгеноконтрастного вещества (такое исследование называется ангиографией)<sup>3</sup>

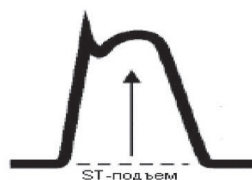


Рис. 7. «Кошачья спинка» на электрокардиограмме

На начальных этапах лечения после перенесенного инфаркта миокарда главной задачей встает удаление тромба в коронарной артерии. Это может быть достигнуто использованием препаратов, разжижающих кровь. Применяются также ангиопластика и стентирование: в артерию вводят баллон с воздухом, который надувают, при этом механически разрушая тромб и расширяя артерию (ангиопластика). При этом органический каркас еще некоторое время будет поддерживать артерию (стентирование) (рис. 8). Кардиохирург также может провести операцию, наложив в обход закупоренного сосуда анастомоз – сегмент здоровой вены или артерии. Частым осложнением после перенесенного инфаркта является нарушение сердечного ритма.

<sup>1</sup> <http://gefter.ru/archive/13011>

<sup>2</sup> <http://culture.pl/pl/galeria/julian-tuwim-portrety-galeria>

<sup>3</sup> <http://vashnevrolog.ru/metody-dagnostiki/znachenie-pokazaniya-i-protivopokazaniya-procedury-koronarnoj-angiografii.html>

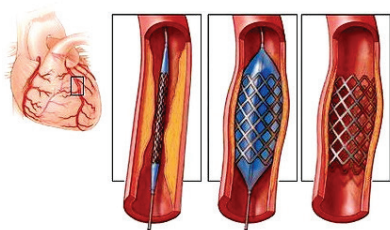


Рис. 8. Ангиопластика и стентирование

Когда приходит грудная жаба? – Когда сердцу нечем дышать. Стенокардия или, как эту болезнь прозвали в народе, грудная жаба (рис. 9) возникает при кислородном голодании миокарда.



Рис. 9. Стенокардия – грудная жаба

Причина все та же – кровь не доходит до сердечной мышцы. Таким образом, это еще одна форма ишемической болезни сердца. Если после физической нагрузки у человека возникает боль за грудиной, это может быть признаком стенокардии. Особенно опасна нестабильная форма заболевания, когда патология развивается стремительно и без предварительных симптомов. В таком случае возникает риск возникновения инфаркта. При диагностике стенокардии важно отличить ее от других заболеваний с похожими симптомами: например, при гастроэзофагеальном рефлюксе чрезмерно кислый желудочный сок становится причиной воспаления нижних отделов пищевода, что про-

воцирует аналогичные болевые ощущения. Провести более точную диагностику поможет анализ крови, тест на сахарный диабет, а также электрокардиограмма. В любом случае грудную жабу можно изгнать, если приняться за дело на ранних стадиях развития заболевания. Назначаются бета-блокаторы адреналина, блокаторы кальциевых каналов (в обоих случаях уменьшается нагрузка на сердце), а также нитраты (расширяют артерии). Придется отказаться от продуктов с большим содержанием жира и включить в рацион больше свежих фруктов и овощей.

Помимо болезней ишемического типа, существует огромное множество сердечных недугов. В частности, это проблемы со створчатыми клапанами, которые являются границами между предсердиями и желудочками: стеноз, при котором створки не раскрываются полностью, пролапс (створки удлиняются и провисают при раскрытии), регургитация (створки закрываются не полностью). Эти заболевания протекают бессимптомно и требуют лечения только при наличии характерной одышки.

Все вышеназванные патологии могут привести к сердечной недостаточности (рис. 10) – заболеванию, при котором отношение объема выталкиваемой желудочками крови к общему объему желудочков становится менее 0,2 (в норме – 0,6). При левожелудочковой сердечной недостаточности можно наблюдать накопление жидкости в легких, это наиболее серьезная форма патологии, которая зачастую приводит к смерти. Для спасения жизни пациента порой необходима срочная трансплантация сердца. Последствия такого заболевания будут сопровождать человека всю жизнь, так же как и врожденные пороки сердца.



Рис. 10. «Сердечная недостаточность – это недостаток сердечности». А. Кушнер, поэт

Человек может прожить без селезенки, желудка, мозжечка, желчного

пузыря, поджелудочной и щитовидной желез, без одного легкого и одной почки, однако без сердца жизнь невозможна. Следует беречь этот жизненно важный орган, чтобы прожить, не оглядываясь, счастливую жизнь. Профилактические меры всегда признавались самыми эффективными. Н.И. Пирогов говорил: «Будущее принадлежит медицине предохранительной. Эта наука, идя рука об руку с лечебной, принесет несомненную пользу человечеству». Когда сердце начнет подавать какие-то знаки, услышите его стук, не забывайте о делах сердечных, ведь ответственное отношение к своему здоровью – залог не только процветающего тела, но и духа!

## Калейдоскоп

## Калейдоскоп

## Калейдоскоп

### Сказка о богатыре Ацетиленушке и царевне Водице

Испугались тогда Ацетиленушка и Водица и стали думать, как быть и что делать. Сказала девица, что нужно к матушке её идти, могущественной волшебнице из Розовой страны.



И пошли они на юг лесами дремучими да болотами трясучими. Всякое зверье бежало с их дороги: и зайчиха, и лисица, и волк. Всякий человек, видя молодца и девицу, бежал с криками: «Берегитесь, ВинилоСпирт идет!»

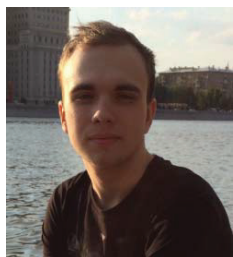
Долго ли, коротко ли, но дошли Ацетиленушка и Водица до дворца Розовой страны. Выбежала навстречу волшебница великая и повела их тайными ходами в тайную комнату, увешанную травами и кореньями. Стала колдовать волшебница над чашей и слова на тайном языке проговаривать

Но заклятие колдуна было настолько сильным, что не смогла его преодолеть матушка Водицы. Почувствовали Ацетиленушка и Водица предсмертные конвульсии. Только и успела волшебница крикнуть заклинание, что вместо окончательной смерти новую жизнь дает: «Перегруппировка Эльтекова-Эрленмейера!» Завертелись Ацетиленушка с Водицей в прекрасном последнем танце, и перед волшебницей Розовой страны возник добрый молодец, пахнущий зеленью и свежестью.

Назвали царевича Этаналюшкой, но в народе называли его Ацетальдегидушкой. Вот и сказке конец, а кто все понял – молодец.

*А про что была сказка?*

# Олимпиады



## Марков Михаил Александрович

Куратор 10 класса Московской городской олимпиады по химии. Выпускник факультета фундаментальной медицины МГУ имени М.В. Ломоносова, старший по проверке турнира Ломоносова по математике, проверяющий турнира Ломоносова по химии, преподаватель химии.

## Задачи LXXIV Московской олимпиады школьников по химии 2018 г. для 10 класса

Задачи МОШ по химии для 10 класса рассчитаны на школьников, над которыми все еще не висит топор ЕГЭ. Эта олимпиада помогает участникам понять, верной ли дорогой они идут в изучении органической химии, которой не было в 9 классе, а также вспомнить всё то, что они проходили, изучая в 8-9 классах неорганическую химию.

### Задача 1 (автор Д.М. Ройтерштейн)



Платина

(<http://www.periodictable.ru/078Pt/slides/Pt7.jpg>)

После пропускания смеси газов **X** и **Y** над платиновым катализатором её объем уменьшился в два раза. Получившийся при этом газ **Z** сожгли в кислороде. После приведения продуктов сгорания к нормальным условиям оказалось, что масса и объем газовой фазы в три раза больше, чем масса и объем

газа **Z**. Объемы всех газов измерялись при одинаковых условиях. Определите качественный и количественный состав исходной смеси. Приведите необходимые рассуждения и расчеты.

### Решение:

Вероятно, изначально была смесь водорода и какого-то ненасыщенного органического соединения **X**. В результате реакции горения соединения **Z** образовались  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , при этом вода сконденсировалась при приведении к нормальным условиям. Таким образом, объем и масса  $\text{CO}_2$  в три раза больше, чем объем и масса соединения **Z**. Таким образом, количество образовавшегося  $\text{CO}_2$  втрое больше количества **Z**. То есть в соединении **Z**



3 атома углерода. При этом, так как и массы, и количества **Z** и  $\text{CO}_2$  различаются в 3 раза, молярная масса соединения **Z** равна молярной массе углекислотного газа (то есть 44 г/моль). Это значит, что **Z** –  $\text{C}_3\text{H}_8$ .

Первоначальная же смесь имела среднюю молярную массу 22 г/моль (так как количество газов было в 2 раза больше, а масса такая же, как

### Задача 2 (авторы М.А. Марков, Н.С. Кострица)

Углеводороды **A** и **B** не содержат в молекулах кратных связей, а молекулярная масса **A** ровно в 2 раза больше молекулярной массы **B**. Смесь углеводородов **A** и **B** массой 21,0 г ввели в реакцию с водородом на платиновом катализаторе, при этом израсходовалось 0,2 г водорода (стадия 1). Органические вещества выделили из полученной смеси и ввели в реакцию с хлором на свету. Для количественного хлорирования до монохлорпроизводных было использовано 6,72 л (при н. у.) хлора (стадия 2). На полученные монохлорпроизводные подействовали избытком спиртового раствора  $\text{KOH}$  (стадия 3). На получившиеся органические вещества подействовали избытком подкисленного раствора перманганата калия при нагревании (стадия 4). Общая масса органических продуктов последней стадии составила 35,2 г. Изобразите структурные формулы углеводородов **A** и **B** и напишите уравнения реакций, протекающих на каждой стадии. Приведите все необходимые рассуждения и расчеты.

#### Решение:

На гидрирование суммарно было израсходовано 0,1 моль водорода, на хлорирование – 0,3 моль хлора, что говорит о том, что произошло гидрирование только одного углеводорода. То есть одного из углеводородов 0,1 моль, тогда другого 0,3 – 0,1

и у **Z**) и представляла собой смесь  $\text{C}_3\text{H}_6$  и  $\text{H}_2$  в мольном соотношении 1 : 1.

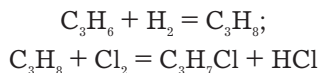
С 1-й задачей так или иначе справилось большинство участников. Звучит эта задача интересно, по-олимпиадному, не требует глубоких знаний, но заставляет логически помыслить. 1-я позиция этой задачи подтверждает то, что она дана для «затравки».

= 0,2 моль. Так как один из углеводородов подвергается гидрированию и не содержит кратных связей, вероятнее всего, это циклоалкан. С учетом того, что молярные массы углеводородов отличаются в 2 раза, составим уравнение:

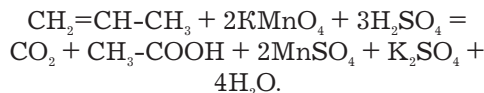
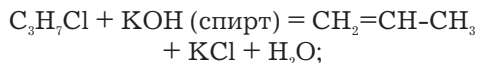
$$\begin{aligned} v_1M_1 + v_2M_2 &= m \text{ смеси;} \\ 0,1x + 0,2x \cdot 2 &= 21, \end{aligned}$$

то есть  $x = 42$  г/моль, что соответствует углеводороду  $\text{C}_3\text{H}_6$  (циклопропану). Это углеводород **B**.

Реакции:



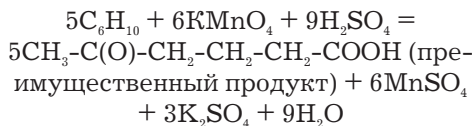
(причем преимущественно образуется 2-хлорпропан, но для решения задачи это неважно);



Второй углеводород **A** имеет молярную массу в 2 раза больше, что соответствует брутто-формуле  $\text{C}_6\text{H}_{12}$  – это тоже циклоалкан по данным задачи. В результате превращений углеводорода **B** осталась уксусная кислота массой 6 г, тогда в результате превращений углеводорода **A** – неизвестная кислота массой 29,2 г (0,2 моль), то есть с молярной массой 146 г/моль. Это говорит об адипино-

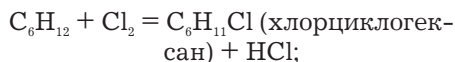


вой кислоте. В случае метилциклопентана могла бы получиться кетокислота, но тогда молярная масса была бы меньше:



То есть углеводород **A** – циклогексан.

Реакции:



### Задача 3 (автор М.Р. Данилов)

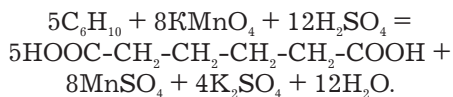
Некоторые вещества, например, графит, образуют нестехиометрические соединения в результате внедрения атомов другого элемента в их кристаллическую решетку. При нагревании графита и щелочного металла образуется соединение **A** (массовая доля углерода 83,1%, молярная доля металла 5,9%). При других соотношениях тех же реагентов получается другое бинарное соединение **B** (массовая доля углерода 71,1%, молярная доля металла 11,1%). Определите состав соединений **A** и **B**. Рассчитайте состав смеси продуктов, полученной в реакции 5,07 г этого щелочного металла и 22,8 г графита (содержание соединений **A** и **B** в процентах по массе).

#### Решение:

Из условия можно заключить, что состав получаемого соединения зависит только от того, в каком отношении реагируют вещества. Попробуем определить щелочной металл.

$$\omega(\text{C}) = 83,1\% \text{ в первом его соединении} \\ \Rightarrow \omega(\text{металла}) = 16,9\%$$

$$\omega(\text{C}) = 71,1\% \text{ во втором его соединении} \\ \Rightarrow \omega(\text{металла}) = 28,9\%$$



Большинство ошибок при решении этой задачи связано с тем, что участники не обосновывали правильность выбора циклогексана, поэтому часто недополучали баллы. Разумеется, для того чтобы получить высший балл за задачу, участник должен был обосновывать свое решение полностью.

Из мольной доли можно найти отношение количеств атомов, которое равно 1 : 16 в случае **A** и 1 : 8 в случае **B**. Затем, зная отношение и массовую долю, находим металл – К.

Найдя формулы соединений, можно составить уравнения реакций.



Далее рассчитываем взятые количества калия и углерода:

$$\nu(\text{K}) = 5,07/39 = 0,13 \text{ моль};$$

$$\nu(\text{C}) = 22,8/12 = 1,9 \text{ моль}.$$

Затем определяем количество  $\text{KC}_8$ , которое первоначально образовалось в ходе реакции.

$$\nu(\text{KC}_8) = \nu(\text{K}) = 0,13 \text{ моль}.$$

Далее по реакции 3 рассчитываем количество  $\text{KC}_{16}$ :

$$\nu(\text{KC}_{16}) = (1,9 - 0,13 \cdot 8)/8 = 0,1075 \text{ моль},$$

следовательно, итоговое количество  $\text{KC}_8$

$$\nu(\text{KC}_8) = 0,13 - 0,1075 = 0,0225 \text{ моль}.$$

$$m(\text{KC}_8) = 0,0225 \cdot 135 = 3,0375 \text{ г};$$

$$m(\text{KC}_{16}) = 0,1075 \cdot 231 = 24,8325 \text{ г}.$$



И массовые доли равны:

$$\omega(\text{K}\text{C}_8) = 3,0375/27,87 = 10,9\%;$$

$$\omega(\text{K}\text{C}_{16}) = 24,8325/27,87 = 89,1\%.$$

Ответ:  $\omega(\text{K}\text{C}_8) = 10,9\%$ ,  $\omega(\text{K}\text{C}_{16}) = 89,1\%$ .

Задача связана с достаточно стандартным для олимпиад подбором правильной брутто-формулы соединений. Большое количество участников с этой задачей справи-

лось. Однако не стоит забывать, что любые свои вычисления необходимо проводить на листе решений, иначе проверяющему непонятно, угадал ли (а может, списал?) решение школьник или действительно решил сам.

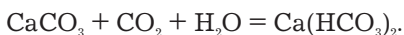
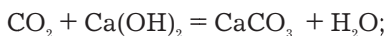
Задача привлекательна тем, что при изучении химии школьники еще не сталкивались с интеркалятами, поэтому она может заинтересовать истинных «фанатов» химии.

### Задача 4 (автор З.П. Свитанько)

При сжигании 3,6 г некоторого органического вещества было получено 3,6 г воды и диоксид углерода, при пропускании которого в 1500 мл раствора гидроксида кальция с концентрацией 0,1 моль/л образовалось 10,0 г осадка. Рассчитайте брутто-формулу исходного вещества, если его относительная молекулярная масса меньше 100. Приведите для него все возможные структурные формулы, если известно, что его молекула содержит один цикл.

#### Решение:

При сжигании исходного вещества (назовем его **A**) получено 0,2 моль воды, при этом при пропускании углекислого газа через 0,15 моль гидроксида кальция выпало 0,1 моль карбоната кальция. То есть либо углекислого газа было 0,1 моль (гидроксид в избытке), либо 0,2 моль, и тогда 0,05 моль карбоната кальция растворилось в избытке углекислого газа.



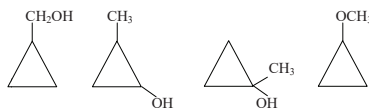
Первый случай: при сгорании получено 0,1 моль  $\text{CO}_2$  и 0,2 моль воды, что говорит о том, что в соединении **A** 1,2 г С и 0,4 г Н. На О приходится 2 г (то есть 0,125 моль). Получается соотношение  $\text{C} : \text{H} : \text{O} = 0,1 : 0,4 : 0,125 = 4 : 16 : 5$ . Такого соединения в принципе быть не

может, в любом случае его молекулярная масса больше 100.

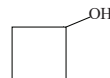
Второй случай: углекислый газ был в избытке (0,2 моль). Тогда в соединении **A** 2,4 г С и 0,4 г Н. То есть на О приходится 0,8 г (0,05 моль). Получается соотношение  $\text{C} : \text{H} : \text{O} = 0,2 : 0,4 : 0,05 = 4 : 8 : 1$ . С учетом ограничений по молярной массе подходит только  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$  (соединение **A**).

11 изомеров:

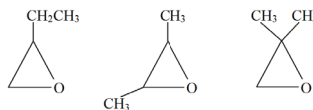
- 4 с циклопропановым кольцом



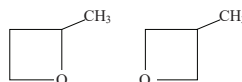
- 1 с циклобутановым



- 3 с оксирановым



- 2 с оксетановым



- ТГФ (оксолановое кольцо)





Данная задача представляла бы собой достаточно классическую школьную, если бы не подвох с поглощением углекислого газа гидроксидом кальция. Очень многие совершенно напрасно забывают о том, что осадок карбоната кальция может растворяться при дальнейшем пропускании углекислого газа. Поэтому многие участники бросили решение этой задачи на соотноше-

нии  $C : H : O = 4 : 16 : 5$ , что принесло им не так много баллов. Другая категория участников решила не проверять первый случай, когда, наоборот, гидроксида кальция в избытке, что также привело к значимому снижению баллов. Участник несомненно должен помнить, что необходимо приводить полное решение задачи, обоснованно отмечая неподходящие случаи.

### Задача 5 (автор М.А. Марков)

Металл **X** является тугоплавким и достаточно химически стойким. В ряду напряжений металлов он стоит слева от водорода, но не реагирует с растворами большинства кислот. Получить **X** можно действием металлического натрия на соединение **A**, содержащее этот металл (массовая доля металла равна 30,59 %, а его степень окисления в соединении +5). При этом образуются сам металл **X** и два бинарных соединения **B** и **B'**, содержащие один и тот же галоген, а также разные щелочные металлы. Массовая доля щелочного металла в веществе **B** – 67,24 %, а в веществе **B'** – 54,76 %.

а) Определите металл **X**. Чем обусловлена стойкость **X** по отношению к кислотам?

б) Определите соединения **A**, **B** и **B'** и напишите реакцию получения **X** из **A**.

Приведите необходимые рассуждения и расчеты.

### Решение:

Вещества **B** и **B'** имеют общую формулу  $Me_x\text{Э}$ . Тогда молярные массы **B** равны

$$M(\text{B}) = y / (1 - 0,6724) = 3,05y,$$

$$M(\text{B}') = y / (1 - 0,5476) = 2,21y,$$

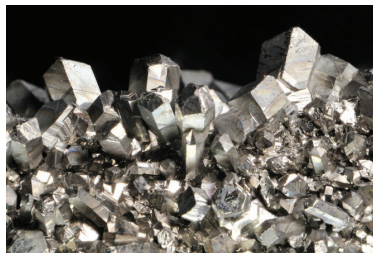
где  $y$  – молярная масса  $\text{Э}$ . Разница этих молярных масс равна  $0,84y$ , что соответствует разнице молярных масс щелочных металлов, умноженной на  $x$  (количество атомов в соединениях):

$$0,84y = (M(\text{Me}_1) - M(\text{Me}_2)) \cdot x.$$

Подбором находим, что  $\text{Me}_1$  – это калий ( $M = 39$ ), а  $\text{Me}_2$  – это натрий ( $M = 23$ ), при этом  $x = 1$ , а  $y = 19$  (то есть  $\text{Э} = \text{F}$ ), таким образом, вещество **B** – это фторид натрия, а **B'** – это фторид калия. То есть соединение **A** содержит калий, фтор и неизвестный металл в степени окисления +5. Вероятно, калий в соединении имеет степень окисления +1, а фтор –1. То есть соединение **A** имеет общую формулу  $K_z\text{XF}_{z+5}$ . Если молярную массу **X** считать равной  $q$ , то молярная масса соединения **A** равна

$$\begin{aligned} M(\text{A}) &= q + 39z + 19z + 5 \cdot 19 = q / 0,3059 \\ &\Rightarrow 2,27q = 58z + 95. \end{aligned}$$

Подбор среди натуральных  $z$  показывает, что  $z = 2$ , а  $q = 93$ , что соответствует ниобию. Тогда металл **X** – это ниобий, а вещество **A** –  $K_2\text{NbF}_7$ .



Ниобий

(<http://i12photo.ru/q/5/589886.jpg>)

Устойчивость ниобия к кислотам определяется тем, что ниобий по-



крывается оксидной пленкой кислотного оксида  $Nb_2O_5$ .

Реакция:



Очень большое количество участников в этой задаче решило никак не обосновывать ни выбор ниобия, ни выбор фторидов. И конечно, слабо верится в то, что все участники, как один, угадали правильное решение (вряд ли первым приходит в голову при решении этой задачи то, что ключевой металл в задаче – ниобий). Вероятно, сыграл феномен «громкого шёпота» на олимпиаде: один участ-

### Задача 6 (автор М.А. Марков)

Соль **А**, имеющую большое практическое применение, можно получить при электролизе раствора соли **Б** в ячейке с неразделенным катодным и анодным пространством (реакция 1). При реакции с нитратом серебра раствор соли **Б** дает белый творожистый осадок (реакция 2). При термическом разложении соли **А** обязательно образуется соль **Б**, кроме этого, могут получиться соль **В** и газ **Г** (реакция 3). **В** определенных условиях можно добиться образования только соли **Б** и газа **Г** при разложении **А** (реакция 4). Соль **А** является сильным окислителем, она легко окисляет серу и фосфор (реакции 5 и 6), что находит большое практическое применение. Кроме того, реакция **А** с щавелевой кислотой служит в качестве одного из способов получения бинарного соединения **Д** с массовой долей кислорода 47,4 % (реакция 7). Определите вещества **А** – **Г**, напишите уравнения всех реакций, укажите условия их протекания. Где исполь-

ник честно вывел ниобий и громко сообщил об этом на всю аудиторию. Окружающие его участники просто переписали то, что услышали, без обоснования. Но результаты, полученные ими в этой задаче, их разочаровали, так как они не получили и половины баллов за задачу.

Сама задача преследует также цель рассказать школьникам о химии удивительного ниобия, которому в школьном курсе химии, к сожалению, не уделяется времени. При этом от участников не требовалось практически никаких знаний по химии ниобия, достаточно было просто честно все посчитать.

зуются реакции 5 и 6? Какой еще способ получения соли **А** вы знаете?

### Решение:

Из условий задачи следует, что соль **А** содержит хлор, при этом является сильным окислителем и имеет большое практическое применение, особенно в реакциях с серой и фосфором, что наводит на мысль о том, что **А** – бертолетова соль ( $KClO_3$ ).

Также это подтверждается тем, что соединение **Д** (по расчетам) –  $ClO_2$ .

Итак, **А** –  $KClO_3$ , **Б** –  $KCl$ , **В** –  $KClO_4$ , **Г** –  $O_2$ , **Д** –  $ClO_2$ .

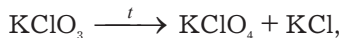
Реакции:



Без диафрагмы выделяющийся хлор реагирует с гидроксидом калия.

Другим способом получения бертолетовой соли является реакция горячего раствора  $KOH$  с хлором:

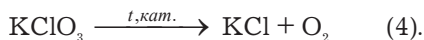




при этом сам  $\text{KClO}_4$  разлагается с выделением кислорода:



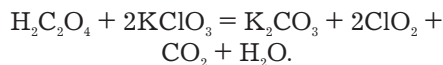
Для того, чтобы получить сразу  $\text{KCl}$  и  $\text{O}_2$ , используют катализатор, в частности  $\text{MnO}_2$ :



В этом случае для разложения бертолетовой соли нужны более низкие температуры.



Реакции 5 и 6 проходят при поджигании спичек, а также пиротехнических изделий.



Пожалуй, это единственная задача, где участники могли свободно показать свои знания по неорганической химии. В задаче затронута обширная и интересная химия бертолетовой соли. Обилие окислительно-восстановительных реакций готовит учеников 10-го класса к еще большему обилию таковых в 11-м.

## Юмор Юмор Юмор Юмор Юмор Юмор

### Песня “Задуманная органическая”, на музыку “Изгиб гитары жёлтой”

Обратный холодильник  
Ты обнимаешь нежно.  
Струя горячих газов  
Вопьётся в потолок.  
И рухнут стены лабы  
От искорки небрежной,  
Но только вот завкафедрой  
Всё будет невдомёк.

Как отблеск от заката,  
Пожар меж стёкол пляшет.  
Баллон с циклопропаном  
Взорвётся - всем ложись.  
И кто-то очень близкий  
Тебе тихонько скажет:  
Как здорово, что все мы здесь  
Сегодня собрались.

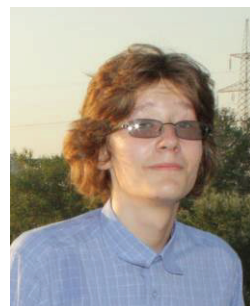
И всё ж не без улыбки  
Мы тех сегодня вспомним,  
Чьи колбы и стаканы  
На стенах запеклись.  
Мечтами их и мыслями  
Мы каждый взрыв наполним,  
Как здорово, что все мы здесь  
Сегодня собрались.

**Дроздов Андрей Анатольевич**

*Доцент химического факультета Московского государственного университета, методист ФБОУ ЦПМ, один из соавторов комплекта школьных учебников по химии.*

**Андреев Максим Николаевич**

*Педагог дополнительного образования ФБОУ ЦПМ, преподаватель химии на подготовительных курсах химического факультета.*



## **Задания по неорганической химии на олимпиадах в 2015-2016 учебном году**

Школьные олимпиады по химии играют огромную роль в распространении химических знаний среди учащейся молодежи. Ежегодно в них принимает участие десятки тысяч школьников. Всероссийская олимпиада проводится в четыре этапа. Первые два – школьный и муниципальный – организуют в регионах. Третий этап – региональный – также проходит в регионах, но по единым для всех участников заданиям. Заключительный этап традиционно состоит из трех туров – двух теоретических (обязательного и по выбору) и экспериментального.

Подготовку к олимпиадам по химии нужно начинать заранее, не только изучая литературу, интернет-ресурсы, но и решая задачи. Ведь именно они и составляют основу олимпиадных заданий. Именно поэтому мы и приводим здесь разбор некоторых заданий по неорганической химии, составленных авторами статьи. Все они либо предлагались школьникам на олимпиадах по химии, либо использовались при подготовке команды Москвы. В начале каждого задания указана олимпиада и класс. Начнем с самых простых заданий, адресованных тем восьмиклассникам, которые только приступили к изучению химии.

### Задания для подготовки к школьному этапу всероссийской олимпиады по химии в 8 классе

1) Какое вещество плавится при нуле градусов Цельсия? Из скольких атомов состоит одна молекула этого вещества? В определенной порции этого вещества содержится 1 миллион молекул. Сколько атомов входит в ее состав?

2) Какие из перечисленных свойств представляют собой названия веществ (индивидуальных или их смесей)? Молния, вода, газ, природный газ, теплота, сталь, воздух, вакуум, резина, лед, туман, разум, золото.

3) Массу атомов выражают в относительных единицах. Атом водорода весит одну такую единицу, а атом кислорода – 16. Выведите формулу вещества, в котором массовая доля водорода равна одной восьмой.

4) Газ сероводород имеет запах тухлых яиц. Его молекулы состоят из водорода и серы, причем на один атом серы в них приходится столько же атомов водорода, сколько их приходится на один атом кислорода в молекуле воды. Запишите формулу сероводорода.

5) Высокий цилиндр частично заполнен негорючим газом. Сверху в него опустили горящую лучинку. У дна цилиндра лучинка погасла. Какой вывод можно сделать о свойствах этого газа? Приведите пример газа, которым мог быть заполнен цилиндр.

6) Какой вы знаете металл, жидкий при комнатной температуре? Почему производство его год от года сокращается?

7) В средние века алхимики получили золото, которое можно выпить. Оно так и называлось – *aurum potabile* («питьевое золото»). Используя Интернет, выясните, как его можно сделать и какое оно находит применение.



Рис. 1. Капля ртути на ладони. Проводить такой эксперимент небезопасно (<http://static2.techinsider.io/>)

8) Атом кислорода в 16 раз тяжелее атома водорода, а атом серы в два раза тяжелее атома кислорода. Во сколько раз одна молекула серной кислоты тяжелее трех молекул воды?

9) В двух одинаковых цилиндрах равных объемов при одной и той же температуре находится кислород. Известно, что в первом цилиндре содержится один миллиард молекул, а во втором – тысяча миллиардов. Как соотносятся между собой давления кислорода в сосудах?



Рис. 2. Сухой лед

10) Используя Интернет, выясните, может ли лед быть сухим. Что называют сухим льдом и где его применяют?

11) Цемент застывает, образуя монолит. Вода застывает, превращаясь в лед. Найдите принципиальное различие этих двух явлений.

**Задачи школьного и муниципального этапов**

А теперь перейдем чуть к более сложным задачам школьного и муницип-

ального этапов. Каждая из этих задач оценивалась в 10 баллов из 60.

**Задача 1. Всероссийская олимпиада, школьный этап, 8 класс**

Изделия из фарфора прочно вошли в нашу жизнь. А ведь еще триста лет назад этот материал высоко ценился, ему приписывали магические свойства. В Китае фарфор получали из фарфорового камня, представляющего собой смесь минералов каолинита, слюды (иллита) и кварца. Фарфоровый камень дробили, а затем размешивали его с водой до тестообразной массы, из которой вытачивали на гончарном круге изделия. Каолинит является важнейшей составной частью белой глины – каолина. Он содержит в своем составе алюминий, кремний, кислород и еще один элемент. Какой? Ответить на этот вопрос нетрудно: ведь при нагревании каолина выделяется вода. Если нагревать фарфоровый камень при более низкой температуре, получится другой материал с большей пористостью, известный в Европе как фаянс.

1) Назовите этот элемент.

2) Запишите простейшую формулу каолина, если известно, что в нем на четыре атома алюминия приходится четыре атома кремния, 18 атомов кислорода и восемь атомов неизвестного элемента.

3) Выпишите из текста отдельно названия а) материалов, б) индивиду-

альных соединений, в) смесей, г) химических элементов.

4) Опишите свойства фарфора.



Рис. 3. Блюдо с изображением цветов, Китай, династия Цинь, XVIII век. Фарфор, надглазурная роспись, музей-усадьба Останкино. (Фото автора)

**Решение**

1) Водород.

2)  $Al_2Si_2O_9H_4$ .

3а) Фарфор, фаянс; б) кварц, каолин, слюда (иллит), вода; в) фарфоровый камень, каолин; г) алюминий, кислород, кремний, водород.

4) Фарфор – твердый белый, тугоплавкий, просвечивающий в тонком слое, плотный (с низкой пористостью) материал, при ударе издающий мелодичный звон. Он не проводит электрический ток и плохо проводит тепло.

**Задача 2. Всероссийская олимпиада, школьный этап, 9 класс**

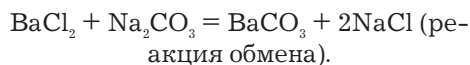
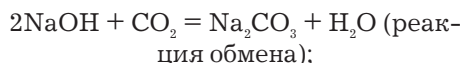
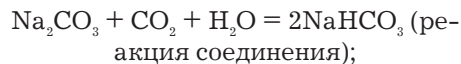
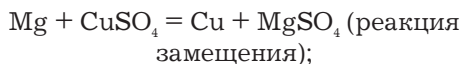
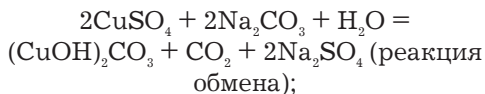
Даны следующие вещества: сульфат меди (II), хлорид бария, оксид железа (III), оксид углерода (IV), оксид натрия, серебро, магний, карбонат натрия. Какие из этих веществ будут вступать в реакцию друг с другом в водном растворе при комнатной температуре? Приведите уравнения реакций. К какому типу они относятся?

**Решение**

$Na_2O + H_2O = 2NaOH$  (реакция соединения);

$CuSO_4 + 2NaOH = Cu(OH)_2 + Na_2SO_4$   
(реакция обмена);

$BaCl_2 + Na_2SO_4 = BaSO_4 + 2NaCl$  (реакция обмена);

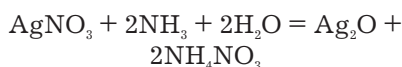
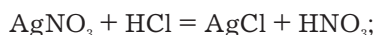
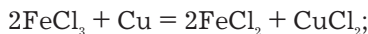
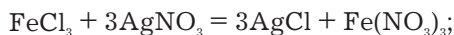


### Задача 3. Всероссийская олимпиада, школьный этап, 9 класс, тренировочные задания

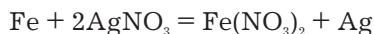
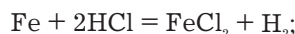
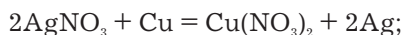
Запишите уравнения 10 реакций, которые могут произойти между веществами при комнатной температуре или в водном растворе: хлорид железа (III), нитрат серебра, железо, медь, аммиак, карбонат натрия, соляная кислота.

Какое из перечисленных соединений – самый сильный окислитель, а какое – самый сильный восстановитель?

#### Решение



или



(возможно и  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ).

Самый сильный окислитель –  $\text{AgNO}_3$ , самый сильный восстановитель –  $\text{Fe}$ .

### Задача 4. Всероссийская олимпиада, школьный этап, 11 класс, тренировочные задания

Неизвестные вещества **A** и **B**, содержащие в своем составе 40,00% С, 6,67% Н и 53,33% О, обладают различными химическими свойствами. Одно из них (вещество **A**) реагирует и с оксидом, и с гидроксидом меди (II), а другое (вещество **B**) – только с гидроксидом меди (II). Назовите возможные вещества **A** и **B**, зная, что их температуры плавления ниже комнатной и что только одно из них окрашивает лакмус в красный цвет. Предложите схему получения вещества **B** из вещества **A**.

#### Решение

1) Простейшая формула  $\text{CH}_2\text{O}$ , так как:

$$v(\text{C}) : v(\text{H}) : v(\text{O}) = 40/12 : 6,67/1 : 53,33/16 = 1 : 2 : 1.$$

2) Истинная (молекулярная) формула –  $(\text{CH}_2\text{O})_n$ , что соответствует  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$  (это может быть уксусная кислота и 2-гидроксиэтаналь – вещество **A**) и  $\text{CH}_2\text{O}$  (вещество **B**). Однако 2-гидроксиэтаналь не окрашивает лакмус в красный цвет.

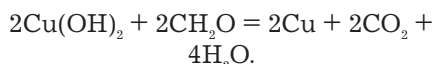
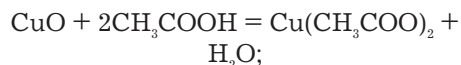
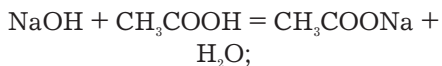


Схема получения:



### Задача 5. Всероссийская олимпиада, муниципальный этап, 8 класс

Свойства веществ и тел.

Приведите в соответствие названия тел и свойства веществ, из которых они состоят.

Тела: древесный уголь, алюминиевая пудра, железный гвоздь, кварцевый песок, кристалл поваренной соли, золотой слиток.

Свойства:

1) ржавеет, тонет в воде;

2) плавает на поверхности воды, горит на воздухе;

3) не ржавеет, горит на воздухе;

4) тонет в воде, не горит на воздухе;

5) растворяется в воде, не горит на воздухе.

Назовите все описанные вещества и запишите их формулы.

Ответы перенесите в таблицу:

Название тела	Свойства описаны под номером	Название вещества	Формула
древесный уголь			
алюминиевая пудра			
железный гвоздь			
кварцевый песок			
кристалл поваренной соли			
золотой слиток			

Название какого из химических элементов отличается от названия про-

стого вещества, приведенного в заполненной вами таблице?

### Решение

Название тела	Свойства описаны под номером	Название вещества	Формула
древесный уголь	2	уголь	C
алюминиевая пудра	3	алюминий	Al
железный гвоздь	1	железо	Fe
кварцевый песок	4	оксид кремния	SiO <sub>2</sub>
кристалл поваренной соли	5	хлорид натрия	NaCl
золотой слиток	4	золото	Au

Элемент – углерод.

На примере этой задачи рассмотрим систему оценивания. Правильно решенная задача оценивалась в 10 баллов. За правильно заполненную

клетку в таблице ставили по 0,5 балла, т.е. за всю таблицу можно было набрать 9 баллов, еще один балл учащиеся получали, указав правильное название элемента – углерод.

### Задача 6. Всероссийская олимпиада, муниципальный этап, 8 класс

Неизвестные реакции.

Запишите уравнения реакций, которые происходят при нагревании а) смеси порошков меди и серы

с массовым соотношением реагентов 4 : 1, б) порошков фосфора и серы с массовым соотношением 5 : 9. Ответ обоснуйте расчетом.



**Решение**

Реакции между двумя простыми веществами – это реакции соединения. В общем виде реакцию меди с серой можно записать так:

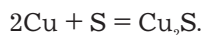


Масса  $x$  атомов меди равна  $64x$ , а масса  $y$  атомов серы –  $32y$ .

Отношение этих масс по условию равно  $4 : 1$ , т. е.

$$64x/32y = 4/1,$$

т. е.  $x = 2y$ . Иными словами,  $x$  относится к  $y$  как  $2$  к  $1$ , то есть в простейшей формуле на один атом серы приходится два атома меди:



Рассуждая аналогично, получаем



$$31x/32y = 5/9,$$

$$x = 0,573y, \quad x/y = 4 : 7.$$



За правильно написание каждого из уравнений реакций участники получали по два балла, еще шесть баллов ставились за верный расчет.

**Задача 7. Всероссийская олимпиада, муниципальный этап, 9 класс**

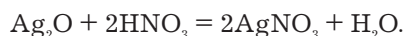
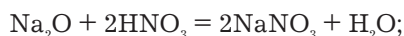
Анализируем смесь.

Смесь оксидов натрия и серебра (I) обработали 96 мл воды. Образовался 4%-ный раствор щелочи. При обработке такого же количества исходной смеси оксидов избытком азотной кислоты и последующем выпаривании раствора получили 25,5 г смеси солей. Напишите уравнения проведенных реакций. Определите состав исходной смеси в массовых процентах.

**Решение**

С водой реагирует только оксид натрия. Пусть в смеси содержалось  $x$  моль оксида натрия и  $y$  моль оксида серебра. Тогда, согласно уравнениям

реакций, из оксида натрия получится  $2x$  моль гидроксида натрия и  $2x$  моль нитрата натрия, а из оксида серебра –  $2y$  моль нитрата серебра.



Массовая доля щелочи

$$\omega = m(\text{NaOH})/m(\text{p-pa}) = 2 \cdot 40x / (96 + 62x) = 0,04.$$

Отсюда  $x = 0,05$  моль.

$$2x \cdot 85 + 2y \cdot 170 = 25,5.$$

Отсюда  $y = 0,05$  моль.



Рис. 4. Фосфор образует несколько сульфидов. Один из них состава  $\text{P}_4\text{S}_3$  представлен на фото (<https://en.wikipedia.org>)

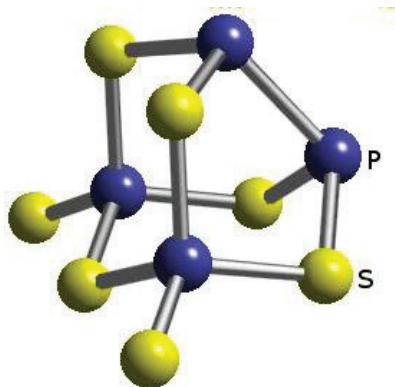


Рис. 5. Модель молекулы  $\text{P}_4\text{S}_7$



Масса смеси оксидов равна:

$$m = 0,05 \cdot 62 + 0,05 \cdot 232 = 3,1 + 11,6 = 14,7 \text{ г.}$$

$$\omega(\text{Na}_2\text{O}) = 3,1/14,7 = 0,211 \text{ или } 21,1\%;$$

$$\omega(\text{Ag}_2\text{O}) = 11,6/14,7 = 0,789 \text{ или } 78,9\%.$$

Система оценивания: за уравнение реакций 3·2 = 6 баллов; за расчет массовых долей по 2 балла, всего 10 баллов.

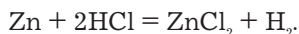
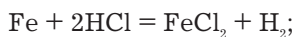
### Задача 8. Всероссийская олимпиада, муниципальный этап, 9 класс

Мысленный эксперимент по разделению сплава.

Предложите простейший химический способ выделения чистого железа из сплава, содержащего железо, медь и цинк. В вашем распоряжении есть лабораторная посуда, фильтровальная бумага, соляная кислота, магнит, а также еще один реагент на выбор. В решении опишите процесс разделения по стадиям, дайте каждой стадии название. Запишите уравнения реакций.

#### Решение

Сначала обрабатываем сплав соляной кислотой, это позволит очистить медь от других металлов:

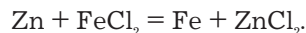


### Задачи регионального и заключительного этапов

Перейдем к задачам регионального и заключительного этапов всероссийской олимпиады. Теоретический тур в этих олимпиадах оценивается, исходя из 100 баллов. На региональном этапе и на обязатель-

$\text{Cu} + \text{HCl}$  – нет реакции. Порошок меди окажется в осадке. Его мы отделим фильтрованием.

Для выделения железа к полученному раствору добавим цинковую пудру. Чтобы выделить из раствора все железо, ее надо взять в избытке.



Выделившееся железо в смеси с остатками порошка цинка отделим от раствора фильтрованием. Полученную смесь железа с цинком разделим магнитом.

Система оценивания: За уравнения реакций с соляной кислотой – по 1 баллу, за уравнение реакции восстановления железа – 3 балла, за описание хода разделения – 5 баллов (по одному за каждую стадию). Всего 10 баллов.

ном (первом теоретическом) туре заключительного этапа каждая задача может максимально принести участнику 20 баллов. На втором теоретическом туре (туре по выбору) задачи оцениваются в 25 баллов.

### Задача 9. Всероссийская олимпиада, региональный этап, 9 класс

Неизвестный порошок  $\text{X}_1$  желтого цвета состоит из двух химических элементов. При растворении  $\text{X}_1$  в избытке концентрированной азотной кислоты выделяется бурый газ  $\text{X}_2$  и образуется бесцветный раствор, при действии на который избытком водного раствора хлорида бария выпадает белый кристаллический осадок  $\text{X}_3$ . Фильтрат, полученный при отделении осадка  $\text{X}_3$ , вводят во взаимодей-

ствие с водным раствором нитрата серебра до полного осаждения белого творожистого осадка  $\text{X}_4$ . К раствору, оставшемуся после отделения осадка  $\text{X}_4$ , по каплям осторожно добавляют водный раствор гидроксида натрия до полного осаждения желтого осадка  $\text{X}_5$ . Определите неизвестные вещества и запишите уравнения реакций (пять уравнений), предполагая, что все реакции протекают количествен-

но, причем масса  $X_5$  в 1,39 раз меньше, чем масса  $X_3$ .

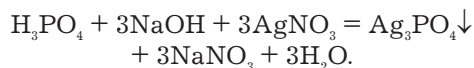
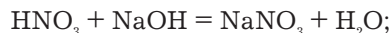
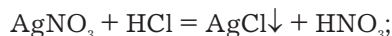
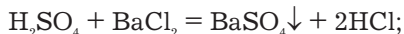
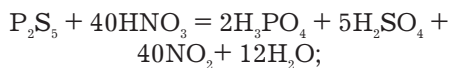
### Решение

Осадок  $X_3$ , образующийся при действии раствора хлорида бария на азотнокислый раствор, полученный при растворении  $X_1$  – это сульфат бария  $BaSO_4$ . Осадок  $X_5$ , полученный при добавлении нитрата серебра – это хлорид серебра  $AgCl$ . Желтый осадок  $X_3$ , образующийся при осторожном добавлении щелочи, может представлять собой оксид ртути  $HgO$  или фосфат серебра  $Ag_3PO_4$ . Мольное отношение  $X_5 : X_3 = 1,074$  для  $BaSO_4 : HgO$ , что не соответствует приведенному в условии. В случае фосфата серебра мольное отношение  $Ag_3PO_4 : BaSO_4 = 1 : 2,5$ , то есть  $2Ag_3PO_4 : 5BaSO_4$ , что соответствует соотношению эле-

ментов  $P : S = 2 : 5$  и формуле  $X_1$ ,  $P_2S_5$ . Бурый газ, выделяющийся при действии азотной кислоты на  $X_1$  – это оксид азота (IV)  $NO_2$ .

Итак,  $X_1 = P_2S_5$ ;  $X_2 = NO_2$ ;  $X_3 = BaSO_4$ ;  $X_4 = AgCl$ ;  $X_5 = Ag_3PO_4$ .

Уравнения реакций:



Система оценивания: по 2 балла за каждое из веществ  $X_1 - X_5$ , в сумме – 10 баллов; по 2 балла за каждое из пяти уравнений реакций, в сумме – 10 баллов. Итого 20 баллов.

### Задача 10. Всероссийская олимпиада, заключительный этап, 9 класс

Для получения бесцветного газа  $X$  Крокодил Гена использовал следующий способ. Он взял из банки неизвестный серебристо-белый металл  $Y$ , предварительно очищенный от масла, в котором он хранился, и сжег его на воздухе. Из 3,22 г  $Y$  при сжигании образуется 5,46 г желтого порошка  $Z$ . Этот порошок Крокодил внес в холодную воду. Образовавшийся раствор он подкислил серной кислотой и добавлял к нему по каплям разбавленный раствор перманганата калия. Выделился газ  $X$ . Согласно расчету, проведенному Геней по записанному им уравнению реакции, должно было получиться 4,704 л (н. у.) газа, однако реально он получил его в 3,5 раза меньше, чем ожидал. Когда Чебурашка повторял этот опыт с друзьями в школе, у них газ сначала вообще не выделялся, а затем (через несколько минут после смешения реагентов) реакция «по-

шла», но газа выделилось в 3 раза меньше, чем по гениному расчету.

Старуха Шапокляк, повторяя опыт, лучше всего приблизилась к расчету, проведенному Крокодилом. Полученный ей газ занимал объем всего в 2 раза меньше, чем его должно было получиться в соответствии с уравнением.

1) Назовите неизвестные вещества  $X$ ,  $Y$ ,  $Z$ . Состав  $Z$  подтвердите расчетом.

2) Запишите уравнения реакций  $Z$  с раствором перманганата калия: предсказанное Геней (уравнение 1), проведенные Геней (уравнение 2), Чебурашкой (уравнение 3) и Шапокляк (уравнение 4). В каждом случае укажите вещество-окислитель и вещество-восстановитель.

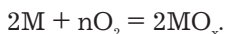
3) Выскажите предположение, почему у Чебурашки газ сначала не выделялся.

4) Предположите, каким образом реакцию проводила Шапокляк.



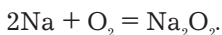
### Решение

Так как металл **Y** хранят в масле, можно предположить, что это активный металл, например, щелочной. По условию, из 3,22 г **Y** при сжигании образуется 5,46 г желтого порошка **Z**. При сгорании щелочных металлов на воздухе образуются оксид (у лития), пероксид (у натрия) и надпероксиды (у остальных щелочных металлов). Масса кислорода, идущая на окисление 3,22 г **Y**, равна 2,24 г, что соответствует 0,07 моль газообразного кислорода. Тогда



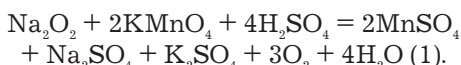
$$3,22/M = 0,14/n.$$

При  $n = 1$   $M = 23$ , металл – Na.

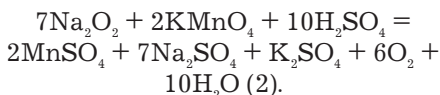


Таким образом, протекает реакция между пероксидом натрия и перманганатом калия в сернокислой среде. Она сопровождается выделением кислорода, следовательно, газ **X** – кислород.

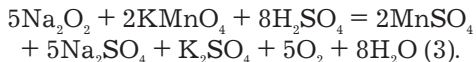
По расчету Гены из 0,07 моль  $Na_2O_2$  по реакции выделяется 0,21 моль  $O_2$ . Это соответствует уравнению



В реальности Гена получил лишь  $0,21/3,5 = 0,06$  моль кислорода, что отвечает уравнению

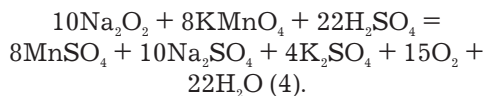


Опыт, проведенный Чебурашкой, дает иное соотношение между пероксидом и кислородом: из 0,07 моль  $Na_2O_2$  образуется 0,07 моль  $O_2$ . Это соответствует уравнению

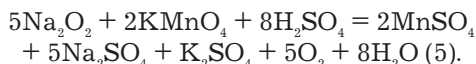


В реакции, которую провела Шапокляк, кислорода выделилось 0,105 моль, то есть на 2 моля перок-

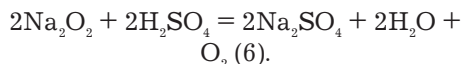
сида натрия выделяется 3 моля кислорода:



Различный объем кислорода, выделяющийся при проведении реакции разными персонажами, объясняется множеством процессов, протекающих в растворе между реагентами. Кислотный гидролиз пероксида натрия дает пероксид водорода, который реально присутствует в растворе в качестве восстановителя. Перманганат калия восстанавливает пероксид водорода с выделением кислорода. Этот процесс протекает сложно, в несколько стадий, и требуется катализатор – например, ионы  $Mn^{2+}$ . Если взять чистый, не подвергнутый разложению (свежеперекристаллизованный) перманганат, реакция окисления им пероксида водорода протекает крайне медленно. По мере того, как она протекает, ее скорость возрастает, так как образующиеся ионы  $Mn^{2+}$  ее катализируют. Это пример автокаталитической реакции:



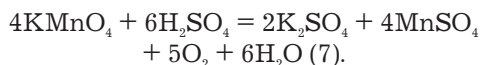
Примесь диоксида марганца, содержащаяся в перманганате, выступает катализатором разложения пероксида водорода, суммарно это может быть записано как:



Заметим, что если при окислении перманганатом калия пероксида водорода один моль пероксида эквивалентен одному молью кислорода, то при каталитическом разложении из одного моля пероксида кислорода получается в два раза меньше.

Помимо восстановления пероксида водорода, возможно восстановление воды перманганатом калия – этот

процесс протекает медленно, в отсутствие перекиси, то есть когда вся перекись израсходуется, а перманганат еще остается (он взят в избытке):



Рассмотрим с этих позиций реакции, проведенные персонажами.

Реакция 2 (Гена) соответствует образованию 6 молей кислорода из 7 молей пероксида, то есть пред-

ставляет собой комбинацию реакций каталитического разложения пероксида (6) и окисления его перманганатом (5) в соотношении 5 к 2, то есть из 7 молей пероксида 5 молей реагируют с перманганатом, давая 5 молей кислорода, а 2 моля разлагаются, давая 1 моль кислорода. Окислителем в этой реакции, помимо перманганата, выступает еще и пероксид, а восстановителем – только пероксид.



*Рис. 6. Реакция перманганата калия с перекисью водорода в присутствии фосфорной кислоты. При добавлении перекиси малиновая окраска перманганата сменяется вишнево-красной, обусловленной фосфатными комплексами марганца (III), а затем исчезает. (Фото автора)*

Реакция 3 (Чебурашка) соответствует взаимодействию чистого перманганата с пероксидом в кислой среде (5), при этом каталитического разложения перекиси не происходит. Это возможно при использовании чистого перманганата, не содержащего продуктов разложения, которые выступают катализаторами разложения перекиси.

Реакция 4 (Шапокляк) представляет собой комбинацию процессов окисления перманганатом пероксида (5) и воды (7). Эти два процесса протекают последовательно: перманганат калия взят в избытке, после того, как пероксид расходуется, начинается

медленное окисление воды. Заметим, что большой объем газа был получен Шапокляк в течение длительного времени, на свету. Окислитель – перманганат, восстановители – пероксид и вода. Реакция 1, записанная Геней, представляет собой комбинацию процессов 5 и 7, но в другом соотношении: из 10 молей перманганата 2 моля идут на окисление пероксида, а 8 – на окисление воды. Такой процесс возможен при длительном хранении подкисленного раствора перманганата калия. Как и в реакции 4, окислителем является перманганат, восстановителем – пероксид и вода.

### Задачи «наноолимпиады»

Помимо всероссийской олимпиады, большой популярностью среди школьников пользуется Всероссийская Интернет-олимпиада школьников, студентов, аспирантов и молодых ученых в области наносистем, наноматериалов

и нанотехнологий «Нанотехнологии – прорыв в Будущее!». Эта олимпиада проходит в два тура. Первый из них – теоретический заочный тур. Он включает в себя задачи разной степени сложности. Начнем с самых простых.

**Задача 11. Наноолимпиада, теоретический заочный тур**

Один из перспективных магнитных наноматериалов, содержит в своем составе атомы четырех элементов. Среди них есть элемент **X**, в атоме которого число электронов на s- и на p-подуровнях равны, а также три элемента **Y**, **Z**, **M**, являющихся соседями по периодической системе, причем элементы **Z** и **M** часто сопут-

ствуют друг другу в земной коре. Назовите элементы **X**, **Y**, **Z**, **M**.

Запишите простейшую формулу вещества, в котором на один атом **Z** приходится 9 атомов **Y**, 20 атомов **M** и 40 атомов **X**. Какими свойствами обладает этот материал?

**Ответ:**  $\text{Co}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ; обладает магнитными свойствами.

**Задача 12. Наноолимпиада, теоретический заочный тур**

В будущем компьютерные чипы будут производить из этого материала, структура которого напоминает графитовый слой. Его научились получать совсем недавно, причем не в индивидуальном виде, а на пластинке из серебра. Назовите этот материал и предложите способ а) отделения его

от пластинки, б) очистки пластинки от пленки материала. Запишите уравнения реакций.

**Ответ:** силицен.

**Задача 12. Наноолимпиада, теоретический заочный тур**

Этот уникальный материал содержит в своем составе более 95% воздуха, но является твердым. Он выдерживает на себе тело массой, в две тысячи раз превышающей свою. Из него планируют изготавливать скафандры. Что произойдет, если скафандр целиком изготовленный из этого материала, нагреть до 2000 °С и охладить?

Назовите этот материал. Какие вещества, встречающиеся в природе, надо взять, чтобы полученная смесь содержала такие же атомы и в таком же количестве, как образец этого материала?

**Ответ:** аэрогель.

Для приготовления смеси нужно взять кварцевый песок и воздух. Скафандр превратится в кварцевое стекло.



Рис. 7. Аэрогель – прекрасный теплоизолятор (<http://miridei.com/>)

**Задача 13. Наноолимпиада, теоретический заочный тур**

Назовите вещество, при нагревании которого образуется высокодисперсный порошок кобальта, если известно, что масса вещества при разложении уменьшается в 2,492 раз. Запишите уравнение реакции.

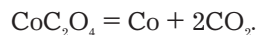
**Решение**

Найдем молярную массу неизвестного вещества, в предположении, что оно содержит один атом металла:

$$M = M(\text{Co}) \cdot 2,492 = 59 \cdot 2,492 = 147 \text{ г/моль};$$

$$M(\text{аниона}) = 147 - 59 = 88 \text{ г/моль},$$

что соответствует оксалат-аниону. Неизвестная соль – оксалат кобальта.



Более сложные задачи по уровню приближаются к Всероссийской олимпиаде.

**Задача 14. Наноолимпиада, теоретический заочный тур**

Протравное окрашивание стекла основано на диффузии катионов между пастой, нанесенной на поверхность изделия, и стеклофазой. Одно из веществ, используемых для приготовления пасты, представляет собой белый порошок **X**, насыщенный раствор которого даёт белый осадок с раствором хлорида бария. Раствор **X** реагирует с водным раствором хромата калия с образованием красного осадка **Y**, изоструктурного **X**. Массовая доля кислорода в **X** на 1,25% больше, чем в **Y**.

Окрашивание стекла происходит при нагревании изделия с нанесенной на него пастой при 500 °С. Затем высохшую пасту отделяют. Поверхность изделия приобретает характерный цвет. Если вещество **X** ввести в расплавленную стекломассу, а затем ее охладить, окраски стекла не возникает.

Определите неизвестные вещества. Напишите уравнения реакций.

Чем обусловлена окраска стекла? Почему она не возникает сразу при добавлении **X** в расплавленную стекломассу. Что надо сделать с таким стеклом для возникновения окраски?

**Решение**

Можно предположить, что **X** – сульфат. Тогда **Y** – это хромат некоторого металла. Определим этот металл **M**. Формулы солей  $M(\text{SO}_4)_{n/2}$ ,

$M(\text{CrO}_4)_{n/2}$ , где  $n$  – валентность металла. Составим уравнение:

$$\frac{16 \cdot 2n}{M + 16n + 32n} - \frac{16 \cdot 2n}{M + 26n + 32n} = 0,0125.$$

Решая квадратное уравнение относительно  $M$ , получаем положительный корень  $M = 107n$ .

При  $n = 1$   $M = 107$ , значит, металл – серебро.

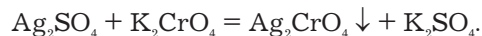
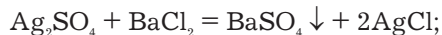


Рис. 8. Фрагмент кубка, сер. XIX в, Богемия. Желтый цвет обусловлен серебряной протравой, содержащей наночастицы серебра. (Фото автора)

Окраска стекла обусловлена наночастицами серебра. При добавлении сульфата серебра в стекломассу образуются отдельные атомы серебра, которые не вызывают окраски стекла. Для возникнове-



ния окраски стекло нужно выдерживать при 500 °С для агрегации ато-

мов серебра в наночастицы. Цвет такого стекла будет желтым.

### Задача 15. Наноолимпиада, теоретический заочный тур

Синтез наночастиц.

Для получения наночастиц металла **X** нерастворимый в воде порошок безводного карбоната **Y** обрабатывали концентрированной соляной кислотой, при этом образовался раствор, окрашенный в синий цвет. Далее наночастицы получали два исследователя, каждый из которых использовал свой метод.

Метод 1. Синий раствор разбавили водой, при этом наблюдали изменение окраски, а затем добавили водный раствор бесцветной жидкости, содержащей в своем составе три элемента, входящие в состав первых двух периодов, причем массовая доля самого легкого элемента составляет 12%. При нагревании до 60 °С раствор потемнел вследствие выделения наночастиц металла.

Метод 2. Синий раствор по каплям добавляли к раствору едкого натра. Образовавшийся осадок отфильтровали и нагревали до тех пор, пока его масса не перестанет изменяться. Для получения наночастиц полученный продукт нагревали в токе водорода.

1) Какие наночастицы получены? Запишите уравнения всех упомянутых реакций, если известно, что из 1 г безводного карбоната **Y** удается получить 0,48 г наночастиц с выходом 97%.

2) Какое применение находят синтезированные наночастицы?

#### Решение

Безводный карбонат, нерастворимый в воде – это, по-видимому, соль двухвалентного металла. Зная массу полученных из 1 г этой соли наночастиц, получаем молярную массу металла:

$$(0,48 : 0,97)/M = 1/(M + 60),$$

$$M = 59 \text{ г/моль.}$$

Это кобальт или никель, но, судя по цвету раствора (синий раствор в солянокислой среде, меняющий окраску при разбавлении водой) – это кобальт.

Для восстановления кобальта в методе 1 используют вещество, состоящее из водорода и двух элементов второго периода, в котором массовая доля водорода 12%.

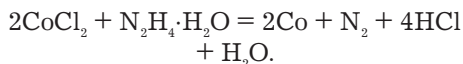
Обозначим число атомов водорода в молекуле  $n$ . Тогда молярная масса восстановителя равна  $100n/12$ .

Получаем, что при  $n = 6$   $M = 50$  г/моль, что соответствует  $N_2H_6O$ . Это гидразингидрат  $N_2H_4 \cdot H_2O$ .

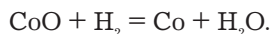
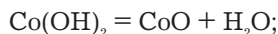
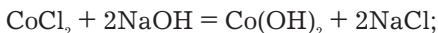
Уравнения реакций:



Синяя окраска обусловлена ионами  $CoCl_4^{2-}$ , которые образуются из  $CoCl_2$  и избытка соляной кислоты. При разбавлении водой эти ионы разрушаются, синяя окраска исчезает.



Метод 2:



2) Наночастицы кобальта используют в качестве катализаторов, композитов, компонентов магнитных материалов, носителей биопрепаратов.

А вот пример задачи второго, очного теоретического тура:



**Задача 15. Наноолимпиада, теоретический очный тур**

При сжигании серого вещества **X**, обладающего полупроводниковыми свойствами, в кислороде образуется белый кристаллический порошок **Y**, содержащий 28,83% кислорода по массе. Вещество **Y** растворили в воде, полученный раствор нейтрализовали раствором каустической соды. При добавлении к полученному раствору (раствор **Z**) подкисленного серной кислотой раствора пероксида водорода образуется вещество **K**, способное при нагревании растворять золото.

Вещество **Y** используют при варке натриево-кальциевых силикатных стекол, окрашенных в розовый цвет. Известно, что их окраска обусловлена наночастицами, имеющими такой же качественный состав, что и **X**.

1) Определите неизвестные вещества (подтвердите расчетом).

2) Напишите уравнения проведенных реакций.

3) Объясните, чем обусловлена розовая окраска натрий-кальциевого стекла.

4) Почему изделия из такого стекла часто меняют окраску при выдувании?

5) Почему при введении **X** в свинцовые силикатные стекла розовой окраски не наблюдается?

6) Какое применение находит вещество **X** в копировальных аппаратах?

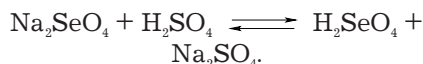
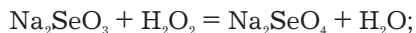
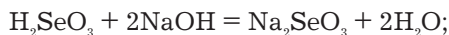
**Решение**

1) Продуктом сгорания в кислороде является оксид, единственный продукт сгорания позволяет предположить, что вещество **X** – простое. Найдем формулу оксида  $\text{XO}_n$ .

$$0,2883 = 16n/x,$$

где  $n = 0,5; 1; 1,5; 2; 2,5; 3; 3,5; 4$ . При  $n = 2$   $x = 79$ . Это селен, что соответствует продукту сгорания  $\text{SeO}_2$ .

2) Уравнения реакций:



3) Окраска стекла обусловлена наночастицами селена.

4) При повторной термообработке возможно укрупнение размера наночастиц, что приводит к изменению окраски.

5) В свинцовых стеклах селен связывается в устойчивый селенид свинца, который делает стекло коричневым.



*Рис. 9. Стекланные бусы. Окраска розового стекла, называемого розалиновым, вызвана наночастицами селена*

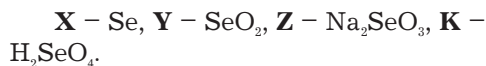
6) Селен используется в копировальных аппаратах и принтерах. В основе электростатической фотографии лежит способность некоторых полупроводников уменьшать свое удельное сопротивление под действием света. Такие полупроводники называются фотопроводниками и используются для изготовления фоторецепторов. Таким фоторецептором и является селеновый барабан, находящийся в картридже (он представляет собой самый толстый вал в картридже). На фоторецептор подается заряд, а потом – изображение, которое в копировальных аппаратах освещается мощным источ-



ником света и проецируется через систему зеркал.

### Олимпиада мегаполисов

В 2016 году впервые была проведена Олимпиада мегаполисов. С тех пор она стала традиционной. В ней принимают участие школьники крупных городов и столиц всего мира. Эта олимпиада проходит в форме командного турнира по 4 дисциплинам (математика, информатика, химия, физика). Каждый город могут представлять 8 участников, по 2 в каждом предмете. Соревнования по и химии включают теоретический и практи-



ческий туры. Помимо традиционных туров, школьников приглашают участвовать в увлекательном междисциплинарном блиц-туре, где они одновременно решают задачи по математике, информатике, химии и физике. Для проведения блиц-тура команды должны были прислать по 2 задачи по каждому из четырех предметов олимпиады. Результаты блиц-тура не суммируются с результатами олимпиады и не идут в общий зачет.

### Задача 16. Олимпиада мегаполисов, очный тур

Неорганические превращения и структуры.

Неизвестный газ с плотностью 1,50 г/л (при 273 К и 1 атм) пропустили через бесцветный раствор, содержащий 1,00 г неорганической соли **X**, вызывающей фиолетовое окрашивание пламени. После прохождения через раствор плотность газа уменьшилась до 1,43 г/л (при 273 К и 1 атм), а его объем остался неизменным. При выпаривании раствора был получен белый порошок **Y** массой 1,289 г, который также может быть получен при окислении **X**. Если исходный газ пропустить через раствор **X** в присутствии крахмала, то наблюдается фиолетовое окрашивание.

1. Определите неизвестный исходный газ – напишите формулы веществ, входящих в его состав, и найдите их мольные доли. Приведите льюисовы структуры молекул.

2. Определите вещества **X** и **Y**, напишите уравнения реакций.

3. Что происходит при смешении растворов **X** и **Y** в кислой среде? Напишите уравнение реакции в ионной форме.

4. Изобразите геометрическое строение аниона в **Y**.

5. В кислой среде из водного раствора **Y** кристаллизуется соль **Z**, содержащая 24,6% кислорода по массе. Определите формулу **Z** и изобразите геометрическую структуру ее аниона.

6. Какое применение находит исходный газ в мегаполисах?

### Решение

Молярная масса исходного газа составляет

$$M = \rho V_m = 1,50 \cdot 22,4 = 33,6 \text{ г/моль.}$$

Индивидуального вещества с такой молярной массой не существует, значит, исходный газ представляет собой смесь. После пропускания через раствор молярная масса газа становится

$$M = \rho V_m = 1,43 \cdot 22,4 = 32 \text{ г/моль,}$$

что соответствует массе кислорода  $\text{O}_2$ . Так как объем газа при этом не меняется, можно предположить, что первоначальный газ представлял собой смесь озона  $\text{O}_3$  и кислорода  $\text{O}_2$ .

Найдем мольную долю кислорода (**x**) в этой смеси:

$$\begin{aligned} 32x + 48(1-x) &= 33,6, \\ x &= 0,9. \end{aligned}$$

Таким образом, смесь имеет состав:  $\text{O}_2 - 90\%$ ,  $\text{O}_3 - 10\%$ .

Строение молекулы  $O_2$  нельзя однозначно представить льюисовой структурой. Оба возможных варианта (бирадикал с одинарной связью и молекула с двойной связью, не содержащая неспаренных электронов) не полностью представляют реальность.



Рис. 10. Льюисовы структуры кислорода

Молекула озона имеет уголковую форму. Кратность связи в ней равна полутора, что отвечает существованию двух предельных структур, вносящих равный вклад в формирование молекулы.



Рис. 11. Льюисовы структуры озона



Рис. 14. Жидкий озон представляет собой жидкость васильково-синего цвета

2) Фиолетовое окрашивание пламени типично для солей калия, а синефиолетовая окраска крахмала возникает в присутствии иода. Это позволяет предположить, что соль  $X$  – это иодид калия  $KI$ . Иод входит и в состав вещества  $Y$ . Если в составе  $Y$  содержится один атом иода, то количество вещества  $X$  равно количеству  $Y$ :

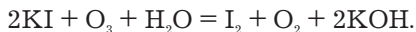
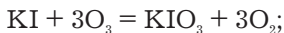
$$n(KI) = 1,00/166 = 0,006024 = n(Y).$$

В этом случае

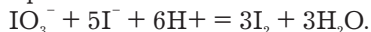
$M(Y) = 1,289/0,006024 = 214$  г/моль, что соответствует иодату калия  $KIO_3$ .

$X = KI, Y = KIO_3$ .

Уравнения реакций:



3) При смешении растворов иодида и иодата происходит сопропорционирование:



4) Иодат-ион имеет форму пирамиды.

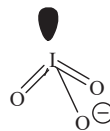


Рис. 12. Структура иодат-иона

5) Молярная масса соли равна  $M(\text{соли}) = 3 \cdot 16/0,246 = 195$  г/моль.

Вычитая из нее молярную массу иодата, мы получаем остаток

$$M(\text{катионов}) = 195 - 127 - 3 \cdot 16 = 20 \text{ г/моль.}$$

Это значение соответствует половине суммы масс калия и водорода, то есть вещество  $Z$  представляет собой кислую соль состава  $KHI_2O_6$ .

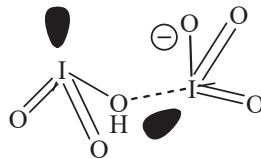


Рис. 13. Структура аниона  $HI_2O_6^-$

В структуре твердой соли координационное число иода дополнено до шести за счет взаимодействия с соседними частицами.

6) Озон в смеси с кислородом используют для обеззараживания воды. С целью обеззараживания воды озонирование впервые было применено во Франции в 1886 г. С 1905 г. первая такая установка появилась и в России, при Петропавловской больнице в Санкт-Петербурге. Пятью годами позже в столице Российской империи был введен в строй крупнейший в мире промышленный озонатор, обработавший  $44500 \text{ м}^3$  воды в сутки.



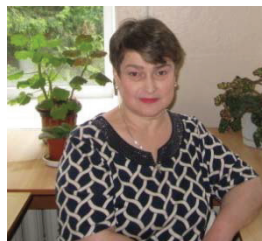
## Исследовательская деятельность



**Заева Динара Константиновна**

*Ученица 8 класса МБОУ СОШ №22 г. Владикавказ*

**Бозрова Фатима Харитоновна**  
*Учитель химии МБОУ СОШ №22  
 г. Владикавказ*



## Природные индикаторы

Царство растений удивляет нас своим многообразием цветовых оттенков. Цвет растений определяется химическим составом клеточного содержимого каждого растения. Биофлавоноиды – природные соединения, придающие цветам и плодам определенные цветовые оттенки – известны более столетия. Они часто проявляют индикаторные свойства. Многие школы Северной Осетии находятся в горах, в этих условиях не всегда есть возможность использовать химические индикаторы. Поэтому школьники решили определить наличие природных индикаторов в растительных объектах и изучить их свойства.

### Что такое индикаторы?

Индикатор (лат. indicator – «указатель») – вещество, позволяющее визуализировать изменение концентрации какого-либо вещества или компонента, например, в растворе при титровании.

Кислотно-основные индикаторы – это органические соединения, способные изменять цвет в растворе при изменении кислотности. Причина этого в том, что в кислой или щелочной среде меняется строение молекул индикатора, что приводит к изменению спектра поглощения раствора.

Чаще всего в лабораториях используют фенолфталеин, лакмус, метиловый оранжевый.

А какие еще бывают индикаторы? Существуют индикаторы для самых различных специальных целей, например, для определения дозы облучения. Окислительно-восстановительные индикаторы изменяют цвет в зависимости от присутствия в растворе окислителей или восстановителей. Некоторые ярко окрашенные окислители сами могут служить индикаторами. Адсорбционные индикаторы –

вещества, в присутствии которых происходит изменение цвета осадка, образующегося при титровании методом осаждения. Примером адсорбционного индикатора является крахмал. В качестве термоиндикатора (вещества, чувствительного к

температуре) можно использовать хлорид кобальта (II). При нагревании кристаллогидрат  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  теряет связанную воду и меняет последовательно цвет с бордового через розовый и фиолетовый на синий (рис. 1).

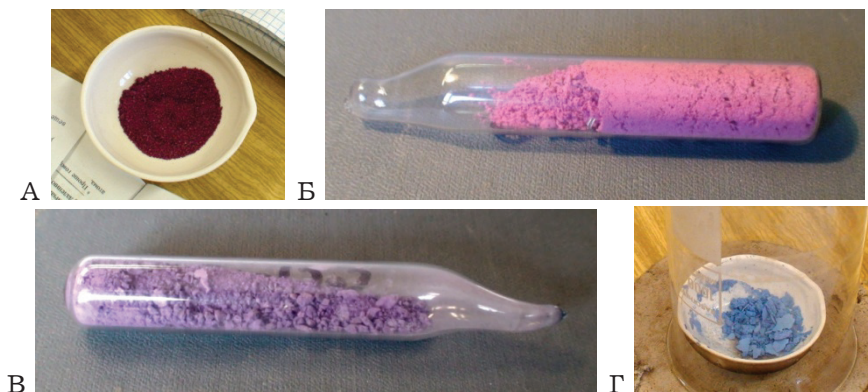


Рис. 1. Хлорид кобальта: кристаллогидраты а)  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , б)  $\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , в)  $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и г) безводный  $\text{CoCl}_2$

### Природные индикаторы из растений

Самый известный растительный кислотнo-основнoй индикатор – лакмус. Он был известен уже в Древнем Египте и в Древнем Риме, где его использовали в качестве фиолетовой краски – заменителя дорогостоящего пурпура. Готовили лакмус из специальных видов лишайников. Измельченные лишайники увлажняли, а затем добавляли в эту смесь золу и соду. Приготовленную смесь помещали в деревянные бочки, добавляли мочу и выдерживали длительное время. Постепенно раствор приобретал темно-синий цвет. Его упаривали и в таком виде применяли для окрашивания тканей. Впервые лакмус был применен в качестве химического реагента и индикатора других веществ около 1300 г. испанским врачом и алхимиком Арнальдусом де Виланова. Однако известность в химии он приобрел благодаря английскому ученому, физику и химику Роберту Бойлю, который, обнаружив, что под

действием кислоты темно-фиолетовые фиалки стали красными, а под действием щелочи – синими, приготовил из лепестков настоек, пропитал им бумагу и затем высушил ее. Так в 1663 г. была получена первая индикаторная бумага. Пигменты многих других растений – флавоноиды – включают каротиноиды, ксантофиллы, антоцианы, соответственно определяющие желтую, оранжевую, красную, синюю, фиолетовую окраску растений. Известно большое количество объектов, богатыми антоцианами. Это малина, клубника, земляника, вишня, слива, краснокочанная капуста, черный виноград, свекла, черника, голубика, клюква и многие другие.

Антоцианы обладают хорошими индикаторными свойствами: в нейтральной среде приобретают пурпурную окраску, в кислой среде – красный цвет, в щелочной среде – зелено-желтый цвет. Антоцианы придают лепесткам, плодам и осенним листьям

фиолетовый, синий, коричневый, красный или оранжевый цвета. Эта окраска зависит от рН клеточного содержимого, и потому может меняться при созревании плодов, сопровождающихся закислением клеточного сока. Многие считают, что цвет осенних листьев (включая красный цвет) просто результат разрушения хлорофилла, который маскировал уже имевшиеся желтые, оранжевые и красные пигменты (каротиноид, ксантофилл и антоциан, соответственно). И если для каротиноидов и ксантофиллов это действительно так, то ан-

тоцианы не присутствуют в листьях до тех пор, пока в листьях не начнет снижаться уровень хлорофиллов. Именно тогда растения начинают синтезировать антоцианы.

К сожалению, почти у всех природных индикаторов есть серьезный недостаток: их отвары довольно быстро портятся – скисают или плесневеют. Другой недостаток – слишком широкий интервал изменения цвета. При этом трудно или невозможно отличить, например, нейтральную среду от слабокислой или слабощелочную от сильнощелочной.

### Биохимическая роль антоцианов

Поступая в организм человека с фруктами и овощами, антоцианы проявляют действие, схожее с витамином Р, они поддерживают нормальное состояние кровяного давления и сосудов, предупреждая внутренние кровоизлияния. Антоцианы требуются клеткам головного мозга, улучшают память. Антоцианы – мощные антиоксиданты, которые сильнее витамина С в 50 раз. Антоцианы обладают уникальными свойствами – подавляют рост опухолей. Так, например недавние исследования показали, что употребление антоцианов в пищу помогает

сократить риск заболевания раком пищевода и прямой кишки.

Многие исследования подтвердили пользу антоцианов для зрения. Наибольшая концентрация антоцианов содержится в чернике. В табл. 1 приведены данные, которые мы взяли в поликлинике у окулиста. Были выбраны одинаковые показатели зрения у 6 человек в возрасте 60 лет (у всех они составляли +3 диоптрии). Часть из них принимала БАД с черникой, другие составили контрольную группу. У людей, которые принимали БАД, показатели зрения улучшились.

Таблица 1. Влияние черники на показатели зрения

Исходные показатели (Группа А)	Итоговые показатели зрения (принимали БАД)
+3 D	+2,5 D
+3 D	+2,75 D
+3 D	+2,9 D
Исходные показатели (Группа Б)	Итоговые показатели зрения (не принимали БАД)
+3 D	+3 D
+3 D	+3 D
+3 D	+3 D

### Исследование плодов

Чтобы изучить индикаторные свойства плодов, мы порезали или натерли исследуемый мате-

риал (рис. 2), затем выжали сок (рис. 3, 4) и отфильтровали (рис. 5).



Рис. 2. Натирание моркови



Рис. 3. Выжимание сока из моркови



Рис. 4. Выдавливание сока из граната

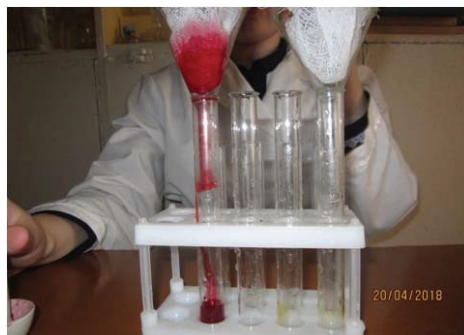


Рис. 5. Фильтрация малинового сока

Фильтрат налили в прозрачную посуду и добавили в одну порцию кислоту, а в другую щелочь. Видно, что некоторые плоды (например, черника, гранат, содержащие антоцианы)

показывают ярко выраженные индикаторные свойства, другие (морковь, банан, окраска которых обусловлена каротиноидами) меняют окраску очень слабо (табл. 2, рис. 6-8).



А



Б

Рис. 6. Сравнение окраски черничного сока в разных средах: а) слева – в кислой среде, справа – в нейтральной; б) слева – в щелочной среде, справа – в нейтральной



А



Б

Рис. 7. Сравнение окраски гранатового сока в разных средах: а) слева – в кислой среде, справа – в нейтральной; б) слева – в щелочной среде, справа – в нейтральной



А



Б

Рис. 8. Сравнение окраски морковного сока в разных средах: а) слева – в кислой среде, справа – в нейтральной; б) слева – в щелочной среде, справа – в нейтральной

Таблица 2. Окраска сока плодов в разных средах

Исследуемый материал	Естественный цвет	Кислая среда	Щелочная среда
Ягоды черники	Вишневый	Малиновый	Тёмно-бирюзовый
Ягоды клубники	Коралловый	Темно-оранжевый	Бордовый
Ягоды малины	Красный	Малиновый	Баклажановый
Гранат	Коралловый	Малиновый	Травяной
Банан	Бежевый	Кремовый	Янтарный
Свёкла	Рубиновый	Баклажановый	Красно-пурпурный
Морковь	Оранжевый	Светло-оранжевый	Морковный

Среди природных объектов существует большое количество индикаторов, которые можно использовать и применять как в быту, так и в химии для других разных исследований. Вы можете повторить описанный экспе-

римент с самыми разными настоями цветочных лепестков и плодовыми соками и попробовать выбрать среди них наиболее эффективный индикатор. И не забывайте о пользе антоцианов для зрения!



# Эксперимент



## Морозова Наталья Игоревна

Закончила химический факультет МГУ, кандидат химических наук, доцент СУНЦ МГУ. Основное занятие – преподавание химии 11-классникам, методическая работа, научная работа в области радиохимии и органического катализа, организация дистанционного обучения и очных мероприятий для школьников.

## Преобразования серы

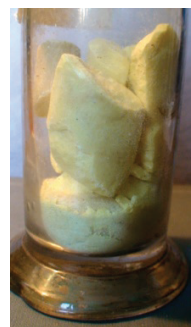
Описаны эксперименты по получению разных аллотропных модификаций серы и фазовым переходам.

На что похожа сера? Разумеется, мы имеем в виду не ушную «серу», которая совсем не сера, а смесь сложных органических соединений. На что похоже простое вещество элемента S?

Не торопитесь с ответом! Ведь сера образует разные простые вещества, и расплав ее при разных температурах ведет себя и выглядит совершенно по-разному. Но даже одна и та же **ромбическая модификация** серы (самая устойчивая) может иметь разный вид. Мелкий порошок серы, получающийся при конденсации паров – серный цвет – очень светлый. Черенковая сера, получаемая выплавлением и выливанием в формы и представляющая собой плотные агрегаты мелких кристаллов ромбической серы – более желтая. А крупные кристаллы часто имеют ярко-желтую окраску.



Серный цвет

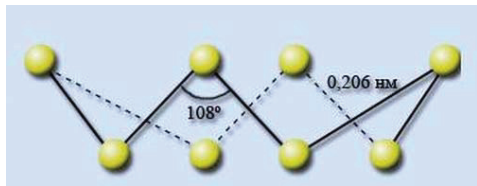


Черенковая сера



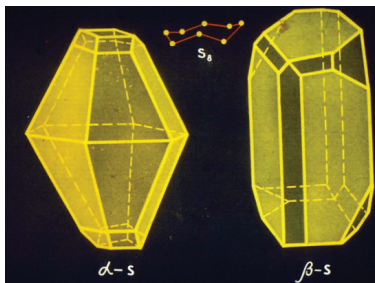
Кристаллы самородной серы

Ромбическая сера состоит из молекул  $S_8$ , замкнутых в кольца – а точнее, в «короны», потому что угол между связями при каждом атоме серы  $108^\circ$ .



Строение молекулы  $S_8$

$95,5^\circ\text{C}$  – температура перехода между ромбической серой и моноклинной. Моноклинная сера состоит из точно таких же молекул  $S_8$ , но в кристалле они упакованы по-другому. Кристаллы ромбической серы часто имеют усеченную бипирамидальную форму, могут напоминать октаэдры со срезанными углами, а моноклинная сера образует иглы, симметрия ее кристаллов ниже.



Типичные формы кристаллов: слева – ромбической серы, справа – моноклинной серы<sup>1</sup>

Итак, нагреем серу до  $95,5^\circ\text{C}$ , и... ничего не произойдет ☹. Перехода в моноклинную серу не будет. Как же так? Дело в том, что указанная температура – это граница *термодинамической* устойчивости аллотропных модификаций серы. Ниже этой границы существование ромбической серы более энергетически выгодно,

чем моноклинной, и наоборот. Но твердые вещества не могут превращаться друг в друга мгновенно, ведь для этого одна кристаллическая решетка должна разрушиться, а другая – сформироваться. Если бы мы нагревали или охлаждали серу бесконечно медленно, то увидели бы переход между модификациями, но у нас в запасе нет вечности. Есть способ ускорить переход ромбической серы в моноклинную – по сильнее нагреть. Беда в том, что большого перегрева, способного спровоцировать переход, мы достичь не сможем: уже при  $113^\circ\text{C}$  ромбическая сера просто расплавится.

Неужели из-за этого моноклинную серу нельзя получить? Конечно, можно, но придется пойти другим путем. Поскольку температурный интервал существования моноклинной серы ( $95,5\text{--}119^\circ\text{C}$ ) невелик и проскакивается как при нагревании твердой серы, так и при охлаждении расплава, попробуем выделить кристаллы из горячего раствора. Что возьмем в качестве растворителя? Точно не воду: во-первых, вода в интересующем нас интервале кипит, а во-вторых, сера, будучи неполярным веществом, не растворяется в воде – полярном растворителе. То есть нам необходим неполярный растворитель с температурой кипения выше  $119^\circ\text{C}$  – при этой температуре плавится моноклинная сера. Таковы, например, ксилолы – различные диметилбензолы, кипящие от  $138$  до  $144^\circ\text{C}$ . Если при сильном нагревании приготовить насыщенный раствор серы в ксилоле, а затем медленно охлаждать на воздухе, то можно наблюдать довольно быстро растущие и очень красивые иглы моноклинной серы. К сожалению, при охлаждении ниже  $95,5^\circ\text{C}$  они постепенно превратятся в мелкие ромбические кристаллики.

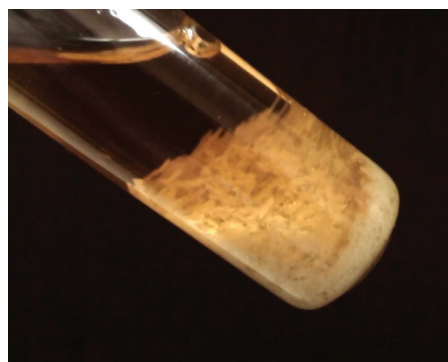
<sup>1</sup> [http://diafilmy.su/uploads/posts/2017-09/1505988365\\_09.jpg](http://diafilmy.su/uploads/posts/2017-09/1505988365_09.jpg)



*Кристаллы моноклинной серы, выросшие из раствора серы в ксилоле*

Еще одна модификация серы – **ромбоэдрическая** – малоизвестна. Она содержит циклические молекулы  $S_6$  в конформации «кресла». Её можно получить выливанием раствора тиосульфата натрия  $Na_2S_2O_3$  в концентрированную соляную кислоту при  $0^\circ C$  с последующей экстракцией серы толуолом и испарением растворителя при низких температурах.

Какую бы модификацию серы мы ни имели в виду – ромбоэдрическую, моноклинную или даже ромбоэдрическую, – это всегда молекулярный кристалл. В узлах кристаллической решетки находятся молекулы, связанные между собой только слабым ван-дер-ваальсовым взаимодействием. Такие кристаллы легко разрушить, поэтому сера плавится при



*Превращение (перекристаллизация) моноклинной серы в ромбоэдрическую при дальнейшем охлаждении*

сравнительно небольших температурах. Если наполнить пробирку серой примерно на 1/3 и аккуратно прогреть, стараясь делать это равномерно и не перегревать в каком-то одном месте, то сера превращается в подвижную желтую жидкость.

Но желтой и жидкой она, увы, остается недолго. Прямо на глазах сера темнеет, становясь оранжевой, красной и наконец коричневой, почти черной. Это разрушаются замечательные молекулы серы, похожие на короны. На месте порвавшейся связи (т.е. на концах теперь уже цепочки  $S_8$ ) появляются неспаренные электроны. Фактически, образуются бирадикальные частицы. За счет этого усиливается поглощение света, и окраска становится интенсивной.



*Постепенное усиление окраски расплавленной серы при нагревании*

Одновременно атомы с неспаренными электронами на концах цепочек образуют связи с такими же атомами других цепочек. Разорванные куски «корон» слипаются друг с другом, цепи растут, вязкость системы повышается, и вот уже вместо жидкого расплава у нас – густая масса, которая даже не течет.



*Вязкий расплав серы не выливается из пробирки*

Наибольшую вязкость расплав серы имеет при 190 °С, при более сильном нагревании она снова уменьшается. Почему? Да потому что при таких температурах рвутся связи в длинных цепях, и они опять становятся короткими.

Это состояние можно «заморозить», быстро вылив расплав в холодную воду. Кстати, если сделать это достаточно резко, сера загорится. Ведь по пути к воде горячая расплавленная сера преодолевает несколько сантиметров воздуха, и трение о воздух может зажечь ее. Если после выливания серы в воду ее остатки продолжают гореть на краю пробирки – ничего страшного, ее можно погасить, дотронувшись ей до воды.

Что при этом происходит с серой? Если приглядеться, она вовсе не желтая. Мы охладили расплав слишком резко, и сера застыла в том же состоянии, в каком была – коричневая, состоящая из хаотичных цепочек атомов. Она чем-то похожа на резину или на «жвачку»: ее можно растягивать руками, можно скатывать в комок. Она настолько пластична, что ее так и называют – **пластическая сера**.



*Выливание расплавленной серы в воду. Видно синее пламя на краю пробирки*



*Пластическая сера*

Такое же беспорядочное, хаотичное строение имеет стекло. Его, правда, нельзя растягивать и комкать, все-таки другой материал. Но оно способно течь в твердом состоянии! Оконные стекла, простоявшие много лет, снизу оказываются толще, чем



*«Браслетик» из пластической серы*

сверху: стекло медленно и постепенно под действием силы тяжести сползает вниз. Пластическая сера постепенно превращается в ромбическую. Уже через пару часов она твердеет, и чем дальше, тем более хрупкой и желтой становится.



*Изменения, произошедшие с комком пластической серы за 2 часа*

А что будет, если жидкую серу не выливать в воду, а греть дальше? По мере приближения к температуре кипения сера начинает постепенно испаряться. Над расплавом появляются оранжево-желтые пары, которые состоят в основном из молекул  $S_6$  (60-70%),  $S_8$ ,  $S_7$ ,  $S_5$ . Они конденсируются на стенках пробирки, более холодных, чем ее дно (их можно различить на фотографиях выше), в виде желтого налета. Такой серный налет часто покрывает склоны вулканов, и происхождение у него такое же. Температура кипения серы легко запомин-

ается: 444°C. В этот момент пары имеют красный цвет, но при более высоких температурах (500-700°C) окраска переходит в палевую, а затем в соломенно-желтую. С ростом температуры увеличивается концентрация молекул  $S_4$ ,  $S_3$ , а при температуре выше 1000 °C преобладают молекулы  $S_2$ . При 2000 °C сера состоит из атомов.

Есть сведения,<sup>2</sup> что при пониженном давлении (1 мм. рт. ст.) и 730 °C окраска паров серы фиолетовая из-за большого содержания  $S_2$ , а при 10 мм. рт. ст. и 440 °C цвет вишнево-красный из-за образования  $S_3$ .

<sup>2</sup><http://chemister.ru/Database/properties.php?id=226>



## Хочу быть



### **Иканина Елена Васильевна**

*Кандидат химических наук, доцент кафедры физической и коллоидной химии Химико-технологического института Уральского федерального университета имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург. Стипендиат Губернатора Свердловской области. Стипендиат Президента РФ для молодых ученых и аспирантов, осуществляющих перспективные научные исследования и разработки по приоритетным направлениям модернизации российской экономики. Обладатель гранта для молодых ученых госпрограммы «У.М.Н.И.К.»*

## Материалы заданного мира

Как ученые борются с экологическими проблемами? Уж конечно, не голодовками и не демонстрациями. Они придумывают и внедряют новые технологии, например, для очистки стоков, используя для этого самые современные идеи, методы и материалы.

Каждый новый день несет за собой череду привычных событий. Дети спешат в школу за новыми знаниями, новыми – для них, а фактически являющимися давно известной и проверенной десятилетиями или даже веками информацией. Взрослые мчатся в скоростных поездах метрополитена, неотъемлемого атрибута современного мегаполиса, чтобы приступить к четко обозначенным профессиональным обязанностям, навыки выполнения которых сначала формируются при обучении, а затем оттачиваются в течение всей трудовой деятельности. Глядя на этот механизм слаженных каждодневных действий, иногда кажется, что человек полностью подчинил природу, превратив в удобную для себя окружающую среду, и ничто не может поставить его в тупик.

Действительно, многие проблемы прошлых лет перестали быть таковыми, так как найдено их научное реше-

ние. Многие, но не все. Есть вопросы, на которые наука пока не дала ответа, а с развитием цивилизации, как ни странно, на смену уже решенным проблемам приходят еще более сложные. Одни из самых злободневных – это экологические проблемы, в частности, загрязнение Мирового океана и его последствия: угроза вымирания водной флоры и фауны, сокращение запасов питьевой воды и ухудшение здоровья населения планеты.

Загрязнение происходит из-за сброса в природные водоемы стоков промышленных предприятий, которые в большинстве своем недостаточно очищены ввиду широкого применения экономически доступных, но безнадежно устаревших технологий. Созданием новых и модернизацией существующих технологий очистки стоков заняты ученые всего мира.

Деятельность ученых не похожа на работу других людей. Ее невоз-

можно полностью регламентировать должностными инструкциями и временными рамками, потому что никто, даже сами ученые, не знают наверняка, к чему могут привести их опыты и когда настанет момент великого открытия. Ученые немного похожи на детей, они тоже открывают мир, только учебников для них никто не написал, их единственный учебник – это матушка-природа. Со временем открытия ученых становятся общественным достоянием, той самой проверенной временем информацией, которую изучают другие, так человечество постепенно переходит на новый виток научно-технического развития.

При работе над вопросом защиты гидросферы ученым по ряду причин необходимо найти не только высокоэффективное, но и легко внедряемое решение. Во-первых, технологии очистки стоков не могут дорого стоить, так как направлять большие средства на экологические цели наше общество пока не готово. Во-вторых, финансовая и кадровая составляющие тесно связаны, поэтому приоритет следует отдавать легкому в эксплуатации и максимально автоматизированному оборудованию, не требующему частого обслуживания. В-третьих, сами очистные процессы должны быть энерго- и ресурсосберегающими и ни в коем случае не оказывать негативного влияния на природу, иначе их экологическое назначение будет потеряно.

Для соответствия технологий очистки стоков этим жестким, продиктованным временем требованиям нужны современные материалы. Наибольший практический интерес представляют композиционные материалы с заданными свойствами. Например, необходимо очистить кислые стоки, нагретые до 80 °С, значит, взаимодействующий с ними матери-

ал должен быть термо- и кислотоустойчивым. Для придания материалам указанных свойств или каких-то иных, если в них есть необходимость, были разработаны специальные методики получения. Если не вдаваться в научные тонкости, то суть методик такова: сначала подбирают ряд соединений, обладающих одним или несколькими требуемыми свойствами, затем из них с помощью передовых физико-химических методов получают один композиционный материал с заданным набором свойств. Естественно, что, кроме свойств, значимых для очистки стоков, у исходных соединений есть и другие, при этом не всегда полезные свойства, из-за которых их применение по отдельности бывает неэффективно. Изюминка разработанных методик в том, что в ходе получения гранул композиционного материала активными остаются только свойства, интересующие ученого, а все остальные, образно говоря, выключаются.

При апробации на стоках различных предприятий лучший результат очистки показали композиционные материалы, одновременно включающие в себя неорганические и пористые органические соединения. Этому найдено строгое научное объяснение, попытаться передать которое без специальной терминологии и сложного математического аппарата можно исключительно благодаря воображению.

Все в детстве играли в песочнице. Брли формочку, заполняли ее песком, переворачивали, и в результате получалась красивая песчаная фигурка. Если представить, что нужна фигурка, которую можно разглядеть только в микроскоп, значит, формочку для ее изготовления надо уменьшить в десятки тысяч раз. При получении композиционных материалов поры органического соединения выступают

именно в роли формочек, а в роли песчаных фигурок – формирующаяся в них неорганическая фаза. Если использовать соединение с

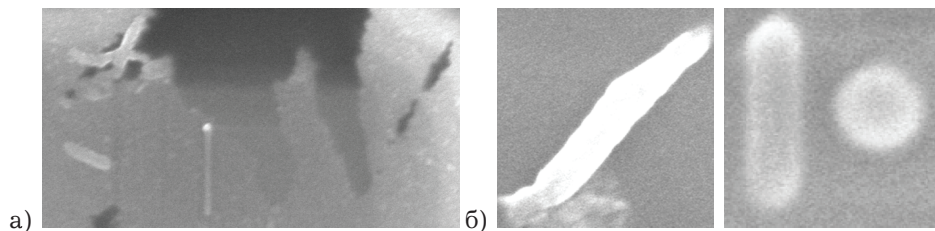


Рис. 1. Электронно-микроскопические изображения поверхности гранул композиционного материала. Увеличение: а) 45 000, б) 95 000 раз

При взаимодействии уже готового композиционного материала со стоками содержащееся в нем органическое соединение выполняет другую важную функцию – носителя. Подобно тому, как грузы доставляют на орбиту ракетой-носителем, так и частицы неорганической фазы транспортируют в реакционную зону очистного оборудования в порах органического соединения, как мед в сотах. Непосредственно в процессе очистки органическое соединение не участвует, это предназначение неорганической фазы, но исключить его из состава композиционного материала, например, выжечь или растворить и вымыть, нельзя, иначе мельчайшие неорганические частицы сольются, как снежинки в снежный ком, и потеряют важные для очистки стоков свойства.

Очистить стоки, то есть превратить их в обычную воду, – задача далеко не простая. Дело в том, что, с научной точки зрения, стоки – это водные растворы сложного состава, которые могут содержать в различных соотношениях опасные, малоопасные и безвредные компоненты. С другой стороны, водопроводная вода, идущая из-под крана, как бы парадоксально это ни звучало, тоже раствор, а не одно вещество, но в ней, в отличие от стоков,

порами цилиндрической формы, то частицы неорганической фазы принимают форму игл диаметром 20-25 нм (рис. 1).

опасных соединений быть не должно, содержание безвредных допускается только в пределах установленных нормативов.

Вообще говоря, даже природные воды на незатронутых человеческой деятельностью территориях никогда не бывают абсолютно чистыми. В дождевой воде или воде, образующейся при таянии горных ледников, растворено немного газов: оксидов азота, кислорода и углекислого газа. В природных водоемах вода контактирует с самыми разнообразными веществами, поэтому всегда содержит то или иное их количество. В зависимости от водоема состав и свойства воды могут сильно отличаться. Например, вода из Кисловодских месторождений Ставропольского края, известная под названием «Нарзан», благодаря своему химическому составу имеет целебные свойства.

Из всего сказанного выше следует, что основная и в то же время наиболее сложная стадия очистки стоков – это извлечение токсичных компонентов. Проблема здесь в том, как, фигурально выражаясь, научить материалы узнавать данные вещества и не путать их с безвредными.

В композиционных материалах для этого заложено две ступени идентификации загрязнителей, которые можно условно назвать пространст-



венной и энергетической. Описать первую ступень в научно-популярном стиле нетрудно, достаточно представить головоломку тетрис, где игрок должен составить сплошной горизонтальный ряд из падающих фигур различной формы. Аналогично и с композиционным материалом: из всех растворенных веществ он сорбирует, то есть поглощает, из стоков только частицы с формой, позволяющей встроиться в структуру активной неорганической фазы (рис. 2). Так называемые свободные места в структуре фазы задаются под конкретный загрязнитель при получении композиционного материала.

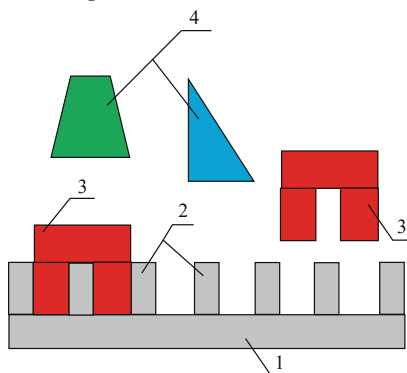


Рис. 2. Схематическое представление пространственной ступени идентификации загрязнителей.

1 – поверхность композиционного материала, 2 – активная неорганическая фаза, 3 – частицы извлекаемого вещества, 4 – частицы других (фоновых) веществ

Энергетическая ступень распознавания загрязнителей более сложная, и для ее характеристики одним сравнением с детской игрушкой не обойтись, лучшим примером здесь будут многогранные человеческие отношения. Каждого из нас на улице, на работе, в транспорте окружают люди. Даже дома, в своей крепости, которая нынче превратилась в квартиру в высотке, всегда

рядом соседи. Везде и всюду люди, с одной стороны, похожие друг на друга, но вместе с тем такие разные, и при большом, казалось бы, выборе очень непросто найти единомышленника. И самое главное: как его искать? В психологии на этот счет есть следующее разъяснение: мировоззрение формируется в детстве, затем трансформируется под влиянием образования, социально-экономических и других фоновых условий жизни, и зачастую красивое образное выражение «встретить родственную душу» имеет вполне прозаичный смысл – найти человека с похожей судьбой, общими интересами и взглядами.

С процессом очистки, конечно, все более приземленно, но аналогию провести можно. Композиционный материал при контакте со стоками тоже окружает множество различных частиц. Из них в реакцию вступают только частицы, проявляющие к неорганической фазе наибольшее химическое сродство, происходит своего рода объединение единомышленников. Сродство к определенному загрязнителю, в свою очередь, задается неорганической фазе еще в ходе синтеза, подобно тому, как система взглядов на мир и место человека в нем закладывается в сознание с детства. Протекание реакции между токсичным веществом и композиционным материалом тоже зависит от ряда внешних условий, но не от социально-экономических, о которых говорилось выше, а от физико-химических: температуры, давления и других.

Естественно, сравнивать сложные процессы микро- и наноуровня с бытовыми и описывать явления неживой природы так же, как живые разумные организмы, не совсем правильно, но цель данного повествова-



ния – не исказить научные факты, а сделать их более понятными широкому кругу лиц. Возможно, после прочтения этой статьи некоторые из вас захотят стать учеными, решат в

будущем те экологические проблемы, с которыми пока еще никто не справился, и подарят нам всем пусть заданную, рукотворную, но чистую и безопасную окружающую среду.

## Калейдоскоп

## Калейдоскоп

## Калейдоскоп

### Все хотят в темницу, или Пи-связь между первым и вторым этажом

Жили-были в королевстве Колбеон брат и сестра. Сестра была добра, приветлива и щедра, чем пользовались все в королевстве. Звали её Водородина. Бедняжка бы пошла по всему Колбеону ни с чем, но до поры до времени о ней заботился её брат, Бромон. Властолубие его было безмерным, однако он никогда не мечтал о необыкновенных предприяттиях и бурных успехах, предпочитаая тихий семейный покой. Водородина была иной: её всегда тянуло неизвестно куда, в землю неизведанную.

И вот в один сумрачный день Водородина покинула брата. Водородине было страшно, неведомая сила, словно провидение бога Физиса, влекла ее навстречу судьбе. Неожиданно тропинка оборвалась, а темень леса сменилась открытым простором чудесного луга с тяжёлыми трёхэтажными башнями. Некоторые наклонились, грозясь упасть, другие уже лежали на боку.

Водородина подошла к одной из них, которая своей трёхглавой макушкой устремилась к небу, и подумала: «Был бы здесь мой брат, Бромон!». Водородина вскинула голову выше и заметила необыкновенной красоты птицу. Птица тоже заметила Водородину, недоверчиво косясь на неё.

- Как зовут тебя, птичка? – тихо и с восхищением прошептала девушка, сидя на сочной траве.

- Его Иррациональность Лорд Пи, – от гордости птица даже распушилась. Водородина, совершенно очарованная, приоткрыла рот, но не произнесла и звука. – А кто ты?

Стыд обуял нашу бродяжку, и, заикаясь, она сказала:

- Лорд Пи, меня зовут Водородина, – понутив голову, она продолжила, – я жила в лесу вместе с моим братом, Бромомом, и не видела ничего и никого прекрасней вас, Лорд Пи! Позвольте мне остаться здесь и жить подле башни!

- Что ж, дитя, опрометчива твоя просьба! Ибо не башня это – темница моя, – Пи клацнул своим клювом. – Так слушай же.

Из трёх этажей этой башни с балконом меж первым и вторым этажом птицы райские сидят, братья мои и сёстры. Башня эта – единоликий король Пропен Первый, а каждый этаж – сыны его, Карбоны. Двум из них принадлежу я, и не могу уйти от них – лишь только умерев, смогу. Коль ты желаешь тут быть, то ты поможешь нам. Пророк великий был, Марковников, и сказал он: «Придёт дева, что с Карбоном Перворожденным поладит».

С тех пор Водородина поселилась бок о бок с Карбоном Перворождённым. Но она была несчастлива, ибо Бромон, брат её, остался один, и она хотела, чтобы они, как прежде, жили вместе. Взмолилась Водородина богу Кемистру, брату Физиса. Ответил он на её молитвы. Явился Кемистр в Колбеон и указал Бромону путь к сестре. Когда же явился Бромон к башням, ему сразу открылось, что это его место, и его призвание быть здесь. Без сомнений он присягнул на верность Карбону Второрожденному.

Благодаря острому уму Бромона, ставшему главным стратегом Колбеона, король Пропен Первый значительно расширил владения королевства и принял титул императора Пропаана Бромистого. Император Пропан больше не держал у себя птиц Пи и прославился тем, что воздвиг великолепный храм мудрому пророку Марковникову, ставший на долгое время религиозным центром Колбеона.

*О чем эта сказка?*

1. По квитанции через Сбербанк

**Электронная подписка**

Стоимость любого номера в pdf-формате составляет 50 рублей  
Вся информация на сайтах

[www.potential.org.ru](http://www.potential.org.ru)  
[www.karand.ru](http://www.karand.ru)

2. В редакции журнала

115184, г. Москва, Климентовский пер., д. 1/1,  
(м. «Третьяковская», «Новокузнецкая»), тел. (495) 787-24-95.  
Где можно приобрести журнал?

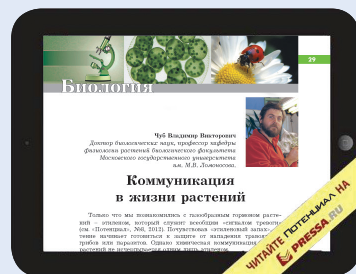
1. В интернет-магазине Карандаш ([www.karand.ru](http://www.karand.ru));

2. Купить журнал и оформить онлайн-подписку на журнал можно на сайте [sdo.justbrain.ru](http://sdo.justbrain.ru).

Реквизиты

000 «Азбука – 2000»
ИНН 7726276058/КПП 772601001
БИК 044525225
Расч. счёт – 40702810338330102512
Корр. счёт – 30101810400000000225
Московский банк ПАО «Сбербанк России»

Теперь вы можете читать журнал со своего планшета!



С 8 по 12 января 2019 года состоится Зимняя олимпиадная школа СУНЦ МГУ. Целью школы является подготовка учащихся к успешному выполнению заданий теоретического и практического туров регионального и заключительного этапов Всероссийской олимпиады школьников по биологии или химии. К участию приглашаются учащиеся 9 и 10 классов, участвующие в состязаниях регионального этапа ВОШ по биологии или ВОШ по химии в 2019 году, а также учащиеся 8-9 классов, победители и призеры школьного этапа ВОШ по биологии или ВОШ по химии 2019 года.

Для иногородних учащихся предоставляется общежитие СУНЦ МГУ. Количество мест в группах ограничено. За новостями об отборе на школу и стоимости участия следите на сайте <http://internat.msu.ru>.

## В следующем номере:

- ◆ Новые элементы таблицы Д.И.Менделеева. *Демидов Ю.А.*
- ◆ Наука на службе здоровья: биофизика тромбоцитов. *Москаленский А.Е., Обыденный С.И.*
- ◆ Вычислительная химия. *Бойко Д.А.*
- ◆ Интернет-Олимпиада СУНЦ МГУ - 2018. Задачи по биологии третьего тура. *Глаголев С.М.*

### ПРОГРАММА СПОНСОРСКОЙ ПОМОЩИ ЖУРНАЛУ «ПОТЕНЦИАЛ. ХИМИЯ. БИОЛОГИЯ. МЕДИЦИНА»

Журнал для старшеклассников и учителей «Потенциал. Химия. Биология. Медицина» выпускается на средства выпускников МГУ им. М.В. Ломоносова. В журнале действует Программа спонсорской помощи. Программа допускает поступление финансовой, материальной, информационной и иной помощи журналу. Координирует работу Программы Спонсорский совет, являющийся структурным подразделением журнала. Спонсорами могут быть физические или юридические лица. Спонсорская помощь осуществляется одноразово или на постоянной основе. В последнем случае спонсор входит в Спонсорский совет журнала. Имена спонсоров текущего номера журнала печатаются (при согласии спонсора) в этом же номере. По вопросам оказания спонсорской помощи обращаться в редакцию.

Тел. (495) 787-24-94, (495) 787-24-95

E-mail: [potential@potential.org.ru](mailto:potential@potential.org.ru)

### Наши спонсоры



## АЗБУКА

Полиграфическая компания

Тел: (985) 768-25-48,

(495) 787-24-95

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



[www.internat.msu.ru](http://www.internat.msu.ru)