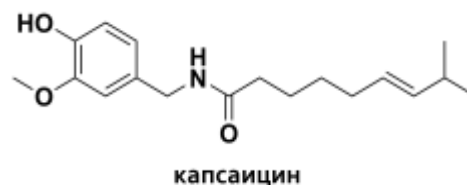


Задачи регионального тура олимпиады по химии 2022/23 уч.г.

11–12 классы

Задача 1. Горячая химия (10 б)

Мы воспринимаем температуру окружающей среды как холодную или горячую благодаря рецепторам в организме человека, первооткрыватели которых были удостоены Нобелевской премии по медицине в 2021 году. Помимо температуры, эти рецепторы также реагируют на различные химические соединения, такие как капсаицин, содержащийся в перцах.



a) Закончи уравнение реакции полного сгорания капсаицина и расставь коэффициенты, учитывая, что в результате реакции образуется N_2 . (2)

b) Отметь следующие функциональные группы на структуре капсаицина: **i)** амидная группа, **ii)** алкен, **iii)** простой эфир, **iv)** гидроксильная группа. (2)

Для возникновения ощущения остроты капсаицин должен связаться с рецептором TRPV1. Капсаицин образует две важные водородные связи с остатками аминокислот в связывающем кармане белка-рецептора, кроме того связыванию способствуют ван дер Ваальсовы взаимодействия с гидрофобными группами рецептора.

c) Напиши, какие группы в молекуле капсаицина **i)** образуют водородные связи с рецептором TRPV1 и **ii)** обеспечивают ван дер Ваальсовы взаимодействия. (1,5)

При употреблении острой пищи рекомендуется пить молоко вместо воды, чтобы уменьшить ощущение остроты, ведь капсаицин лучше растворяется в молоке, чем в воде.

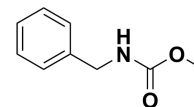
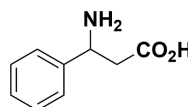
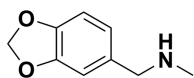
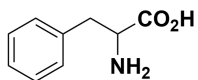
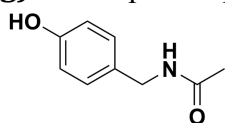
d) Выбери правильный вариант, который объясняет, почему капсаицин лучше растворяется в молоке, чем в воде. (1)

- Капсаицин содержит несколько атомов кислорода.
- Капсаицин содержит в основном неполярные группы.
- Капсаицин легко реагирует с водой.
- Капсаицин является сильно кислотным веществом.

e) Рассчитай, превышает ли концентрация насыщенного раствора капсаицина ($\text{моль} \cdot \text{дм}^{-3}$) концентрацию, вызывающую ощущение остроты ($0,3 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$), если растворимость капсаицина в воде составляет $15 \text{ мг} \cdot \text{дм}^{-3}$. (2,5)

Биосинтез капсаицина начинается с двух аминокислот - валина и фенилаланина ($C_9H_{11}NO_2$).

g) Выбери из предложенных ниже вариантов структуру, соответствующую фенилаланину. (1)



Задача 2. Азбука капельных реакций (10 б)

Шесть колб с водными растворами обозначены буквами **A–F**. В каждой колбе растворена одна соль: соли содержат ионы Fe^{3+} , NH_4^+ , Ba^{2+} , Na^+ , Ag^+ , Al^{3+} , Cl^- , Br^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , S^{2-} и CO_3^{2-} , причем известно, что каждый ион присутствует в составе только одной соли. При добавлении раствора HCl к содержимому колбы **A** происходит реакция и выделяется газ без запаха (**реакция 1**). При добавлении раствора HCl к **C** тоже выделяется газ (**реакция 2**), но с запахом тухлых яиц. При добавлении раствора HCl к **E** образуется белый осадок (**реакция 3**). Добавление раствора $NaOH$ к раствору **A** вызывает реакцию с выделением газа с резким запахом (**реакция 4**). При добавлении раствора $NaOH$ по каплям к бесцветному раствору **B** образуется белый студенистый осадок (**реакция 5**). При дальнейшем добавлении $NaOH$ осадок пропадает (**реакция 6**). При добавлении раствора $NaOH$ к светло-желтому раствору **D** образуется студенистый желтоватый осадок (**реакция 7**). При соединении раствора **E** и $NaOH$ образуется черно-коричневый твердый

осадок (**реакция 8**). При взаимодействии растворов **В** и **Г** образуется молочно-белый твердый осадок (**реакция 9**). Смешивание растворов **Е** и **Г** дает желтый твердый осадок (**реакция 10**).

а) Напиши уравнения реакций **1–10** и расставь коэффициенты. (10)

Задача 3. Энзимы (10 б)

Энзимы – это биологические катализаторы, увеличивающие скорость протекания реакций. Как правило, у энзимов имеется определенное значение pH, при которых они наиболее активны. В слюне человека присутствует энзим амилаза, который разлагает крахмал на более простые сахара. Его оптимальный pH 7,0. Также в слюне находится разлагающий жиры энзим лингвальная липаза, чей оптимальный pH 4,9. В пищеварительном тракте человека присутствуют изоэнзимы пепсина, которые разлагают белки на мелкие пептиды. Оптимальный pH этих энзимов находится в промежутке 1,9–3,9.

а) Оцени промежуток значений pH у желудочного сока, если концентрация HCl варьируется в промежутке 0,003–0,03 М. (2)

б) Являются ли изоэнзимы пепсина в желудочном соке максимально активными? (1)

с) Уксус – это смесь уксусной кислоты ($K_a = 1,74 \cdot 10^{-5}$) и воды. Столовый уксус содержит 4% уксусной кислоты по объему, а для маринования используется 18% уксусная кислота. Рассчитай значения pH для обоих растворов. (5)

д) Являются ли амилаза и липаза максимально активными в **i)** 4% и **ii)** 18% уксусе? (2)

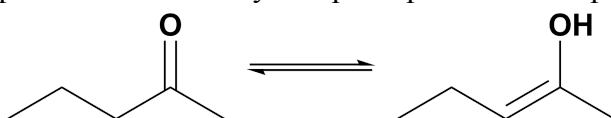
Задача 4. Таутомерия (10 б)

В этой задаче мы рассмотрим изомеры с формулой $C_3H_6O_2$. Исключим стереоизомеры и изомеры, содержащие O–O связи.

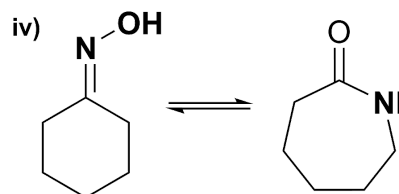
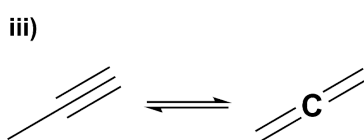
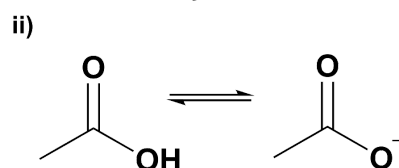
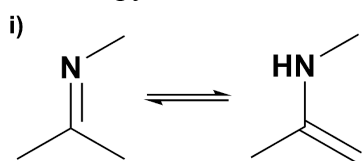
а) Нарисуй все циклические изомеры, кроме 1,1-циклопропандиола. (4)

б) Нарисуй все изомеры, содержащие карбонильную группу. (3,5)

Таутомеры – это изомеры, которые могут легко переходить друг в друга, посредством миграции атома или группы. Пример кето-енольной таутомерии приведен на картинке внизу.



с) Какие из превращений являются примерами таутомерии: **i)** имин \rightleftharpoons енамин **ii)** карбоксильная группа \rightleftharpoons карбо **iii)** алкин \rightleftharpoons ал **iv)** оксим \rightleftharpoons амид? (2)

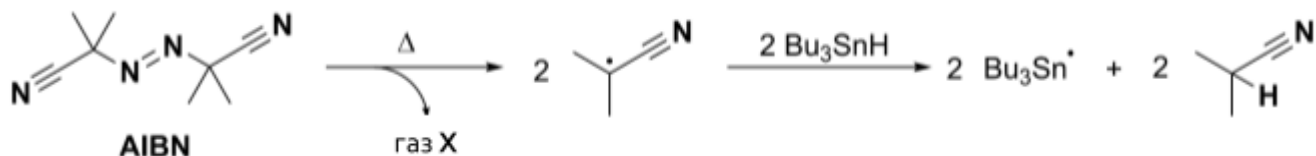


д) Два изомера, содержащих карбонильную группу, могут превращаться друг в друга. Нарисуй их общий таутомер. (0,5)

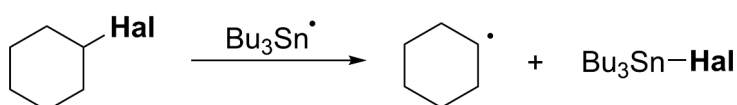
Задача 5. Радикальная каскадная реакция (10 б)

2,2'-азобис-(2-метилпропионитрил) или ДАК вместе с гидридом трибутилолова (Bu_3SnH) являются распространенными реагентами в органическом синтезе. ДАК используют в качестве источника радикалов: при легком нагревании ДАК с легкостью распадается на два третичных углеродных радикала, при этом выделяется газ **X** (см рисунок). Bu_3SnH – хороший источник атома водорода, от которого образованный из ДАК радикал отщепляет водород, гомолитически разрушая слабую Sn-H связь. Образуется радикал трибутилолова, который также хорошо реагирует с галогенидами. Бутильная группа (Bu) = $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$.

Разложение ДАК и образование радикалов трибутилолова:



Реакция галогеналкана с радикалом трибутилолова (**Hal** = галоген):



a) Определи газ **X**. (0,5)

Нагревание является не единственным способом образования радикалов из ДАК.

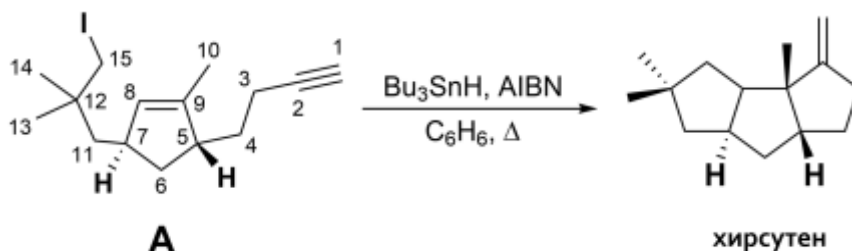
b) Выбери правильный метод, как помимо нагревания можно еще разложить ДАК: (0,5)

- облучением УФ-излучением ($\lambda < 380 \text{ нм}$)
- облучением излучением видимого спектра ($380 < \lambda < 700 \text{ нм}$)
- облучением ИК-излучением ($\lambda > 700 \text{ нм}$)
- вежливо попросив

Как ДАК, так и Bu_3SnH – вещества, при работе с которыми следует быть крайне осторожным. Оба реагента являются помимо всего прочего огнеопасными, однако угрозу для живых организмов они представляют по иным причинам.

c) В чем заключается угроза здоровью человека при работе с ДАК и Bu_3SnH ? Учитывая вводный текст задачи, напиши для каждого соединения отдельно утверждение об опасностях, исходящих из химических свойств соединения. (2)

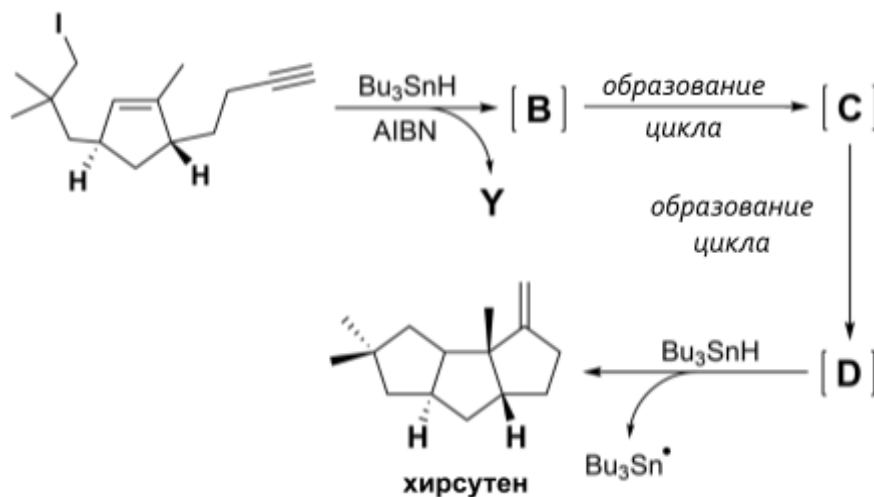
Каскадные реакции или реакции-домино – многоэтапные химические превращения, где на каждом этапе помимо первого участвует сформированная на предыдущем этапе химическая функциональность. Каскадная реакция протекает после запуска реакции до образования финального продукта, из-за чего промежуточные продукты не извлекаются. На рисунке ниже изображена хорошо известная радикальная каскадная реакция, которую использовала исследовательская группа Денниса П. Кёррана для получения природного соединения хирсутена из вещества **A**.



d) Определи, сравнив структуры соединения **A** и хирсутена, между какими атомами углерода (пронумерованы от 1 до 15) образуется связь в ходе данной каскадной реакции. Представь ответ в виде "x и y", где x и y являются номерами соответствующих атомов. (2)

Образование хирсутена из соединения **A** протекает через промежуточные вещества **B-D**. При нагревании раствора **A** в присутствии ДАК и Bu_3SnH образуются первичный радикал **B** и

побочный продукт **Y** ($M_Y = 416,94 \text{ г моль}^{-1}$). Промежуточное соединение **B** циклизуется в третичный радикал **C**, который в свою очередь циклизуется в промежуточное соединение **D**. **D** является также первичным радикалом, однако неспаренный электрон расположен в нем на sp^2 -гибридной орбитали. При отщеплении водорода от Bu_3SnH из промежуточного продукта **D** образуется хирсутен, а трибутилолово, образующееся в качестве побочного продукта, способно запустить новый каскад.



е) Выбери верный вариант. (1)

- ДАК следует добавлять к соединению **A** в стехиометрическом количестве
- ДАК следует добавлять в стехиометрическом количестве маленькими порциями на протяжении длительного времени
- достаточно добавить ДАК к соединению **A** в количестве меньшем, чем стехиометрическое
- ДАК следует добавить в многократном избытке

ф) Напиши молекулярную формулу побочного продукта **Y**. (1)

г) Нарисуй структурные формулы промежуточных соединений **B–D**, учитывая конфигурации стереоцентров и ясно указывая радикальные центры. (3)

Задача 6. Квантовые точки (20 б)

Квантовые точки – коллоидные нанокристаллы примерно сферической формы, чей диаметр составляет от 2 до 20 нм. По составу квантовые точки – это полупроводники, однако свойства нанокристаллов значительно отличаются от макроскопических полупроводниковых материалов. Это из-за того, что при данных размерах открываются квантовые эффекты, поэтому свойства квантовых точек зависят как от их химического состава, так и от их диаметра.

Одними из первых исследованных квантовых точек был бинарный материал **XY**, которые состоят из элементов 12-ой и 16-ой групп. Известно, что при растворении **XY** в растворе HCl выделяется газ с резким запахом (H_2Y , с плотностью $3,26 \text{ г·дм}^{-3}$ $p = 10^5 \text{ Па}$ при $T = 25,0 \text{ °C}$) и на то, чтобы электрически осадить 1,00 г металла **X**, потребовалось $t = 28,6 \text{ мин}$ при $I = 1,00 \text{ А}$.

$$\text{Уравнение состояния идеального газа: } n = \frac{pV}{RT},$$

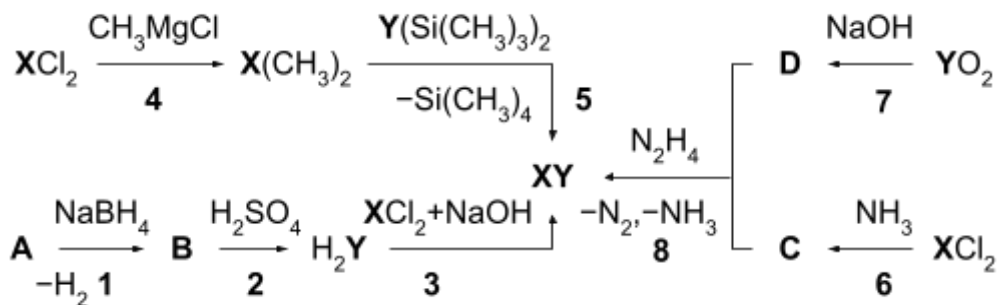
где n – количество газа, p – давление, V – объем газа, T – температура в Кельвинах и $R = 8,314 \text{ дм}^3 \cdot \text{кПа} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$.

$$\text{Закон электролиза Фарадея: } n = \frac{It}{zF},$$

где n – количество осажденного элемента, I – сила тока, t – время, z – абсолютное значение заряда осаждаемого катиона металла и $F = 96495 \text{ А} \cdot \text{с} \cdot \text{моль}^{-1}$. Также известно, что квантовая точка с радиусом 3,30 нм содержит 2730 атомов **X** и $\rho(\text{XY}) = 5,81 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$. Объем сферы $V = 4/3 \cdot \pi \cdot r^3$, где r – радиус. $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

а) Найди брутто-формулу **XY** с помощью вычислений. (3)

Полупроводниковый материал **XY** возможно синтезировать следующими методами:



b) Напиши и расставь коэффициенты в уравнениях реакций **1–8**. (8)

Уравнение Бруса примерно описывает зависимость ширины запрещенной зоны (E_g^{kt}), т.е. разницы в энергии между зоной проводимости и валентной зоной, от радиуса (r) квантовой точки:

$$E_g^{kt} = E_g^{mp} + \frac{h^2}{8r^2\mu} - 2 \cdot \frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r}$$

где E_g^{mp} – ширина запрещенной зоны макроскопического полупроводника, $h = 6,63 \cdot 10^{-34}$ Дж·с, $e = 1,60 \cdot 10^{-19}$ Кл, $\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12}$ Ф·м⁻¹, ϵ – диэлектрическая проницаемость, μ – приведенная масса электронов и дырки. Ширина запрещенной зоны квантовой точки связана с максимальной длиной волны люминесценции (λ):

$$E_g^{kt} = h \frac{c}{\lambda}$$

где $c = 3,00 \cdot 10^8$ м·с⁻¹.

c) Найди с помощью вычислений, какого цвета будет люминесценция у **i)** макроскопического полупроводника и **ii)** у квантовой точки радиусом 2,00 нм, если максимум люминесценции у квантовой точки радиусом 3,30 нм приходится на 593 нм, $E_g^{kt} = 3,35 \cdot 10^{-19}$ Дж, $\epsilon = 10,6$ и $\mu = 0,730 \cdot 10^{-31}$ кг. (5)

Цвет:	фиолетовый	синий	зеленый	желто-оранжевый	красный
λ , нм	380–440	440–500	500–570	570–620	620–750

Квантовые точки на основе **XY** очень интересны из-за своих оптических свойств. Однако использование квантовых точек из **XY** в электронике ограничено из-за токсичности элемента **X**. Это вызвано тем, что катион X^{2+} хорошо координируется с остатками аминокислот, которые содержат серу, и тем самым мешает работе ферментов. Простейшая аминокислота, содержащая серу – это цистеин ($\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2\text{S}$, сокращенно Cys-H), в котором сера присутствует в виде меркаптогруппы ($-\text{SH}$). Катион X^{2+} может обратимо связать до двух остатков цистеина, образуя сначала комплекс X-Cys^+ , а затем дицистеиновый комплекс Cys-X-Cys . Равновесие этих комплексных соединений в растворе зависит от температуры (T):



где K_x – это соответствующая константа равновесия. Квадратные скобки обозначают концентрация соответствующей частицы в растворе.

d) Рассчитай свободную энергию (ΔG_1 и ΔG_2) для каждого равновесия при 298 К. Свободную энергию можно найти, используя формулу $\Delta G = -RT \ln K$. (2)

e) Нарисуй структурную формулу преобладающего комплексного соединения, в котором присутствует X^{2+} и цистеин при **i)** pH = 9 и **ii)** pH = 12. Для цистеина $pK_a(-\text{COOH}) = 1,9$, $pK_a(-\text{NH}_3^+) = 10,4$ и $pK_a(-\text{SH}) = 8,2$. (2)