



**Высшая
проба**
ВСЕРОССИЙСКАЯ
ОЛИМПИАДА ШКОЛЬНИКОВ

ДЕМОНСТРАЦИОННЫЙ ВАРИАНТ ЗАКЛЮЧИТЕЛЬНОГО ЭТАПА

Всероссийской олимпиады школьников «Высшая проба»
по профилю «Химия» для 11 класса

2022/2023 уч. г.



ВЫСШАЯ ШКОЛА ЭКОНОМИКИ
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

Задача 1

В 1905 году в Англии Генри Форд во время одной из гонок задумался над тем, как сделать двигатель более износостойким и прочным. Вскоре в его лаборатории открыли материал, подходящий для подобных целей. Это была сталь с добавкой металла **X**.

Химия веществ, содержащих **X**, необычна в визуальном плане. Электролиз раствора 1,092 г оксида этого металла **A** в разбавленной соляной кислоте даёт равные количества жёлто-зелёного газа на аноде и фиолетового хлорида **B** массой 1,890 г на катоде. Дальнейшее восстановление вещества **B** магнием в атмосфере угарного газа (под давлением 200 атм.) приводит к образованию жёлтого комплекса **C** (массовая доля магния составляет 5,195%, не содержит хлор, степень окисления металла необычна для его положения в Периодической системе) массой 2,772 г. При обработке этого вещества соляной кислотой образуются очень лёгкий газ без запаха и цвета, белая соль и чёрно-зелёное вещество **D** массой 2,628 г. Это вещество при нагревании в атмосфере азота даёт металл **X**.

Вопросы

1. Идентифицируйте металл **X**, напишите уравнения взаимодействия этого металла со смесью HNO_3 и HF . Предположите, почему металл не будет растворяться в HNO_3 без добавления HF ?
2. Напишите формулы веществ **A-D**.
3. Напишите уравнения описанных реакций.
4. Предложите структуру комплекса **C**.
5. Напишите реакции взаимодействия вещества **D** с водородом и кислородом.
6. Опишите, как вещество **X** получают из оксида **A** в промышленности?
7. Предположите, почему вещество **D** не димеризуется, тогда как аналогичные вещества этого же класса с атомами других металлов, имеющих 17 электронов на внешнем электронном уровне, образуют димеры?

Решение:

1-3. Жёлто-зелёный газ - это хлор.

Поскольку в условии сказано, что хлорида **B** такое же количество, как и газа, то степень окисления металла не меньше 2.

Общая схема реакции $\text{Me}_2\text{O}_n + n\text{HCl} = 2\text{MeCl}_{n-2} + 2\text{Cl}_2 + n\text{H}_2\text{O}$

Молярная масса оксида $M(\text{A}) = 2x + 16n$

Молярная масса хлорида $M(\text{B}) = x + 35.5(n-2)$, x - атомная масса металла

Решая уравнение, получаем $x = 29.63n - 97.16$

Перебор разных значений n :

п	х, г/моль	Me
4	21.3	
5	51.0	V
6	80.6	
7	108	Ag
8	140	

Очевидно, исходя из описания хлорида **B**, что из двух металлов подходит только ванадий.

Так, **A** – V_2O_5 , **B** – VCl_3

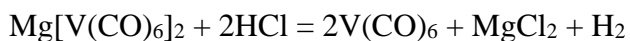
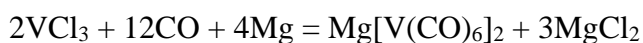
Определим содержание ванадия в комплексе **C**.

Мы знаем из условия, что весь ванадий из хлорида переходит в этот комплекс. Поэтому, комплекс **C** не содержит хлора, лигандом является CO.

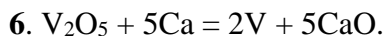
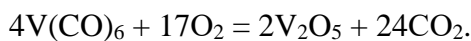
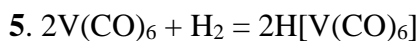
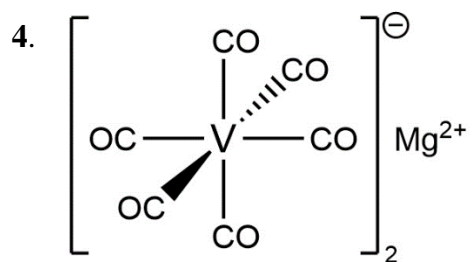
Таким образом, **C** – это $Mg[V(CO)_6]_2$. Степень окисления ванадия равна -1.

Количество вещества $n(C) = 2.772/462 = 0.006$ моль. Масса вещества **D** меньше комплекса **C** на массу магния. Таким образом, **D** – это $V(CO)_6$.

Уравнения реакций:



Ванадий имеет плотную оксидную плёнку, поэтому устойчив к агрессивным средам. Роль HF – растворить эту плёнку.



7. Обычно 17e карбонильные комплексы димеризуются, так как образуется устойчивая 18e оболочка вокруг металла (подробно правилу октета у s и p элементов).

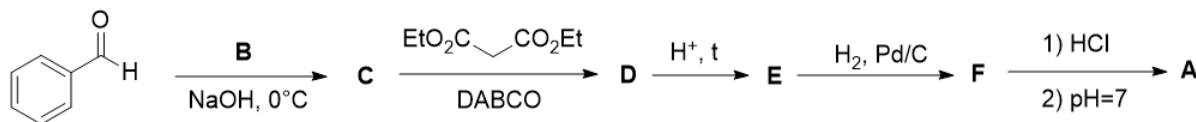
В случае с $\text{V}(\text{CO})_6$ такого не происходит из-за стерических факторов, шесть лигандов CO не позволяют орбиталям атомов металлов достаточно перекрыться.

Предположите почему вещество **D** не димеризуется, а подобное вещество для других металлов с 17e может? (2 балла)

Задача 2

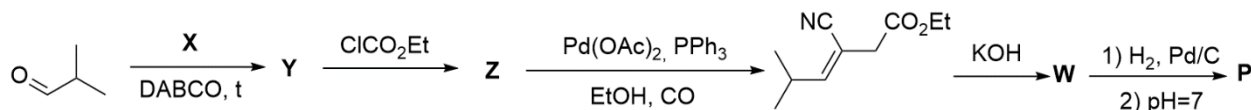
Производные ГАМК

Вещество **A** применяется как успокоительное средство. За его разработку в конце 20 века учёные получили Государственную Премию СССР. Соединение **A** является производным гамма-аминомасляной кислоты (ГАМК), оно принимает активное участие в нейрорегуляторной и метаболической деятельности головного мозга человека. Ниже вам представлен синтез данного соединения из бензальдегида:



- Соединение **B** может быть получено по реакции Коновалова из основного компонента природного газа. Оно содержит в своем составе 22,95% азота по массе.
- Соединение **F** в своем составе содержит два цикла.
- Молярная масса соединения **A** 179 г/моль.

Производные ГАМК также могут обладать высокой противоэпилептической активностью. Так, вещество **P** может быть получено по следующей схеме:

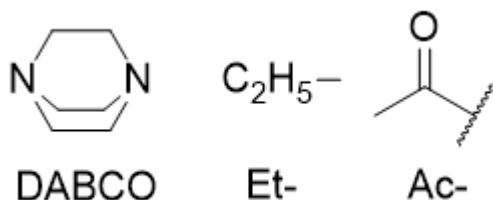


- Реагент **X** может быть получен при реакции крайне ядовитого газа с миндальным запахом и ацетиленом.
- Реакция получения **Y** носит имя трёх учёных: Хиллмана, Мориты и Бейлиса.
- **W** помимо углерода, кислорода, азота и водорода содержит ещё один элемент.

Вопросы

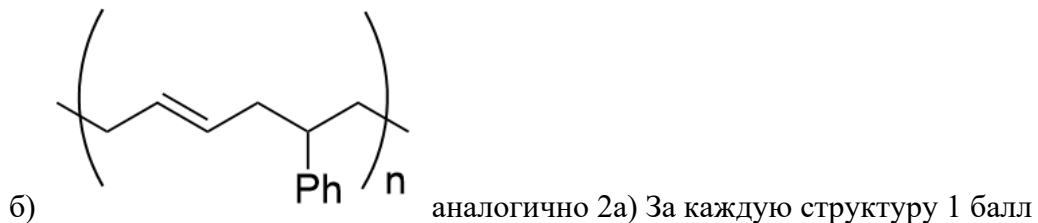
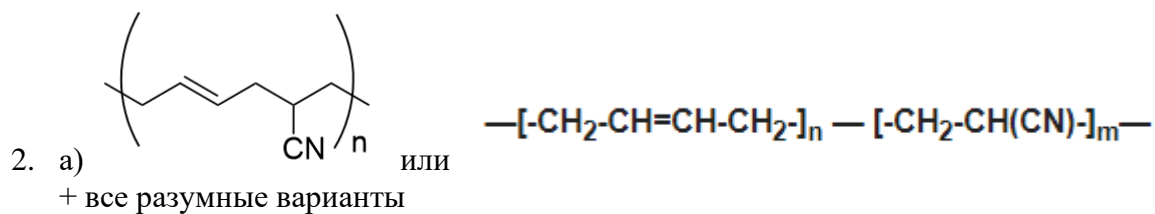
1. Известно, что **B** может применяться в качестве топлива. Напишите реакцию окисления **B** кислородом.
2. **X** часто применяется в промышленности при производстве пластика. Напишите два продукта, полученных при сополимеризации **X**: а) с бутадиеном; б) со стиролом.
3. Напишите структуры всех загаданных соединений (**A – F**, **W – Z**, **P**).

Справочная информация:

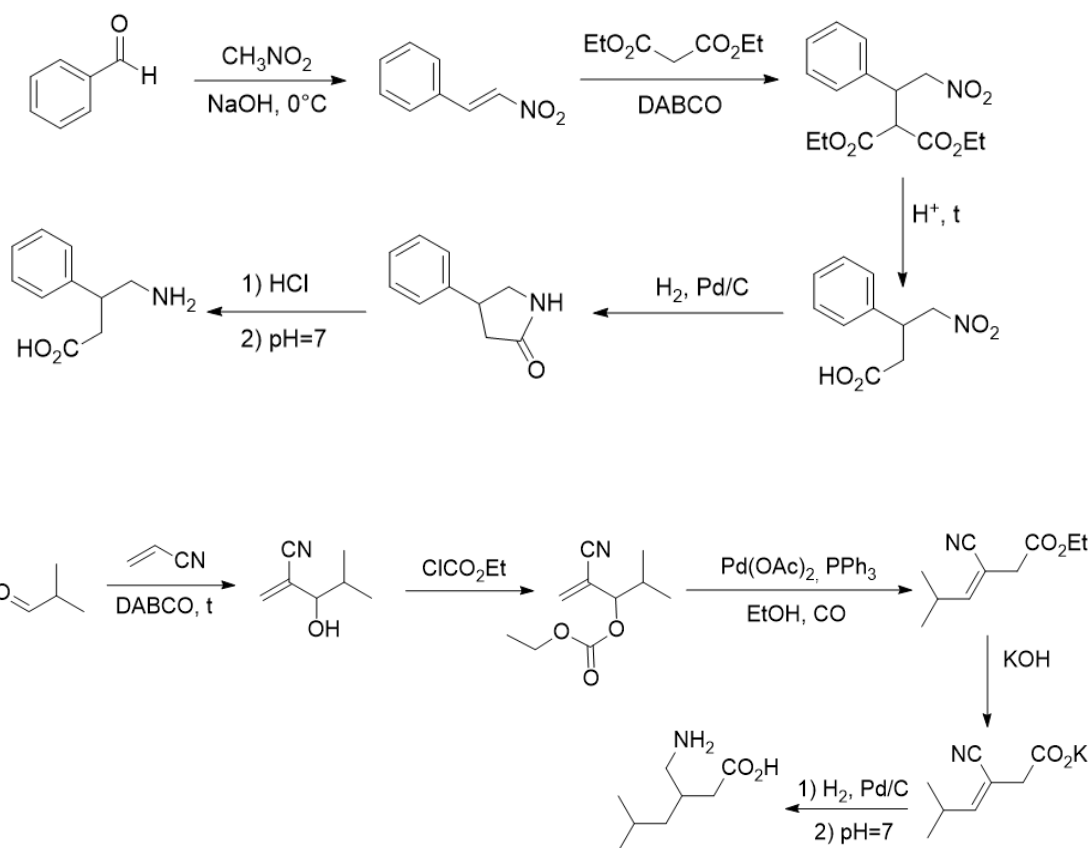


Решение:

1. $4\text{CH}_3\text{NO}_2 + 7\text{O}_2 = 2\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O} + 4\text{CO}_2 - 1 \text{ балл}$

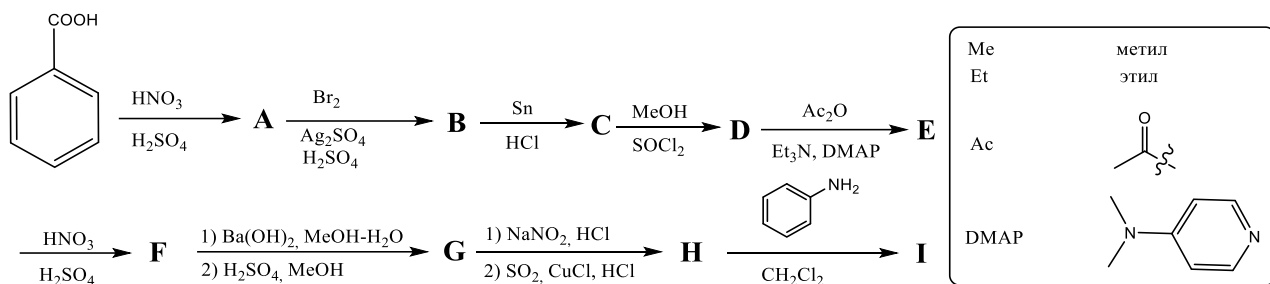


3. Источник: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jo034397b>

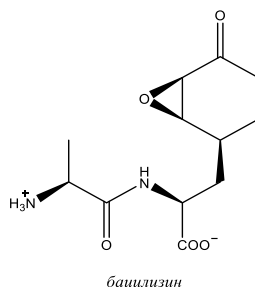


Задача 3

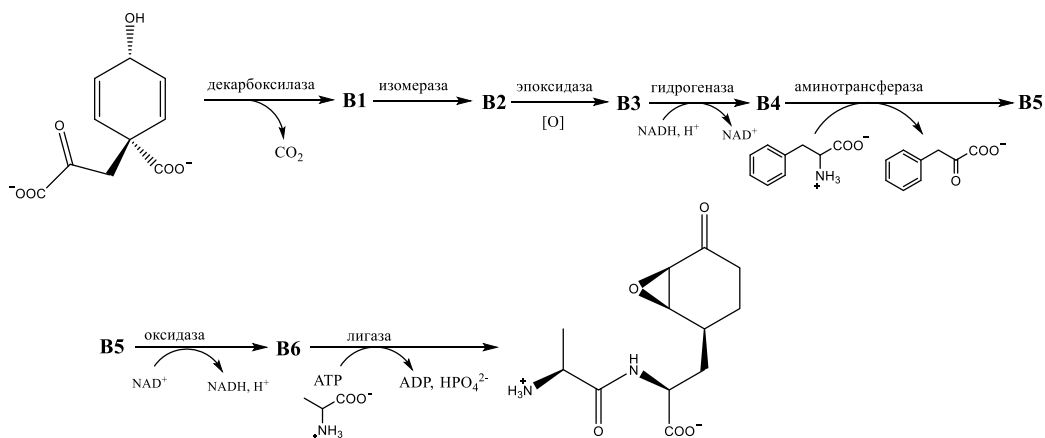
Malassezia furfur --- вид дрожжевых грибов, обитающих на коже большинства людей и животных. Чтобы обезопасить людей от возможных инфекционных заболеваний, связанных с этим видом, разрабатываются специальные антифунгальные агенты, одним из которых является вещество **I**, показавшее, согласно недавним результатам (*Trifonov, L. et al.*), высокую цитотоксическую активность. Ученые синтезировали целевое вещество из вещества **C**, которое известными методами может быть легко получено из бензойной кислоты.



1. Определите вещества **A-I**.
2. На стадии превращения из **G** в **H** после обработки NaNO_2 и HCl образуется относительно устойчивый интермедиат. Предложите его структурную формулу. Дальнейшей интересной находкой оказалось, что антифунгальную активность против *Malassezia furfur* показал бацилизин, вырабатываемый сенной палочкой (*Bacillus subtilis*), которая часто встречается в верхних слоях почвы и воздушной пыли:



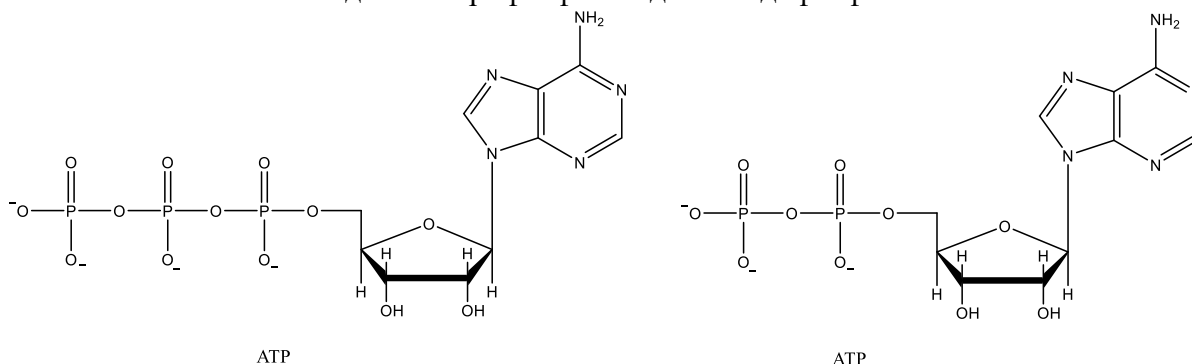
До сих пор некоторые детали биосинтеза бацилизина в сенной палочке остаются неясными, но, тем не менее, общая схема его синтеза из префената выглядит так:



3. Расшифруйте схему биосинтеза бацилизина, если известно, что:
 - В схеме над стрелками указаны названия типов ферментов – катализаторов природных реакций. Соответственно названия типов ферментов говорят о

том, какую природную реакцию они катализируют. Пример: лигаза (от латинского «сшивать») – катализатор реакции присоединения

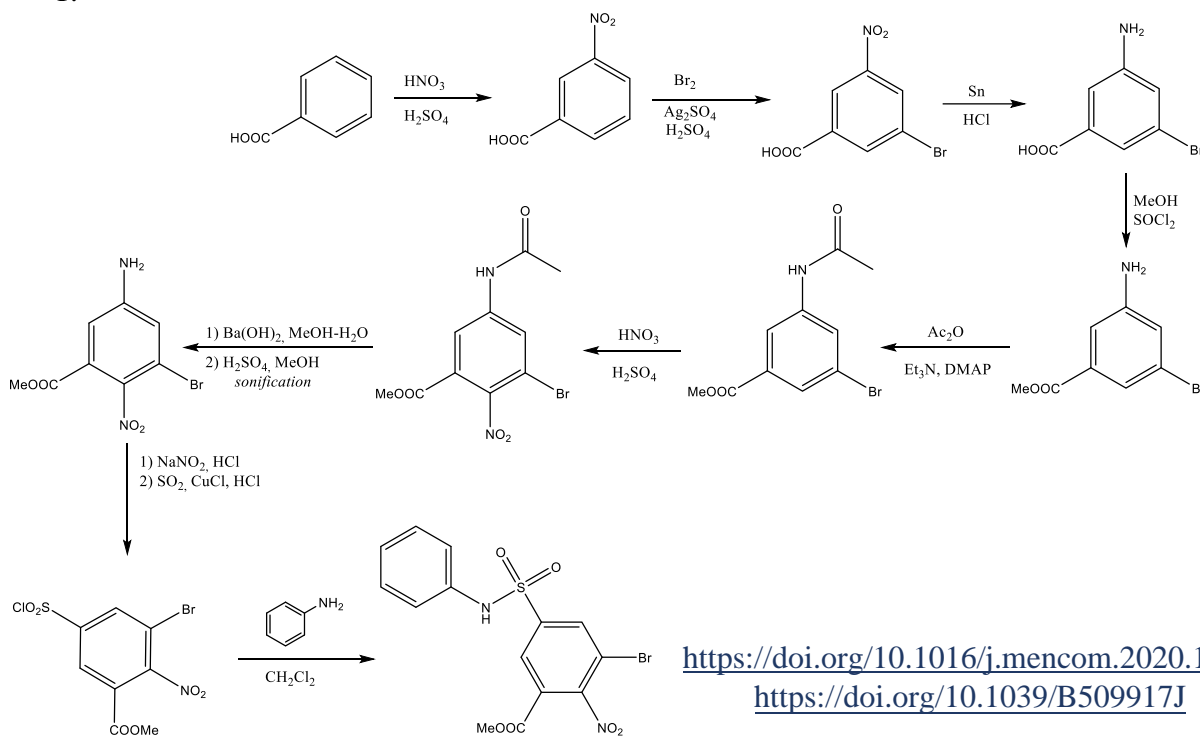
- NAD^+ и NADH – окисленная и восстановленная формы кофермента никотинамидадениндинуклеотида (участвует в катализе окислительно-восстановительных реакций)
- При образовании **V1** и **V2** происходит миграция двойной связи
- В веществах **V1-V3** по 2 CH_2 -группы, в веществах **V4-V6** – по 3 CH_2 -группы
- ATP и ADP – аденозинтрифосфат и аденозиндифосфат соответственно:



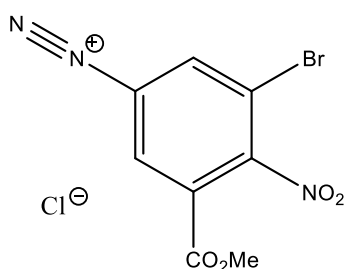
4. Приведите пример трех лабораторных реагентов, которые можно было бы использовать для реакции, соответствующей превращению **V2** в **V3**.

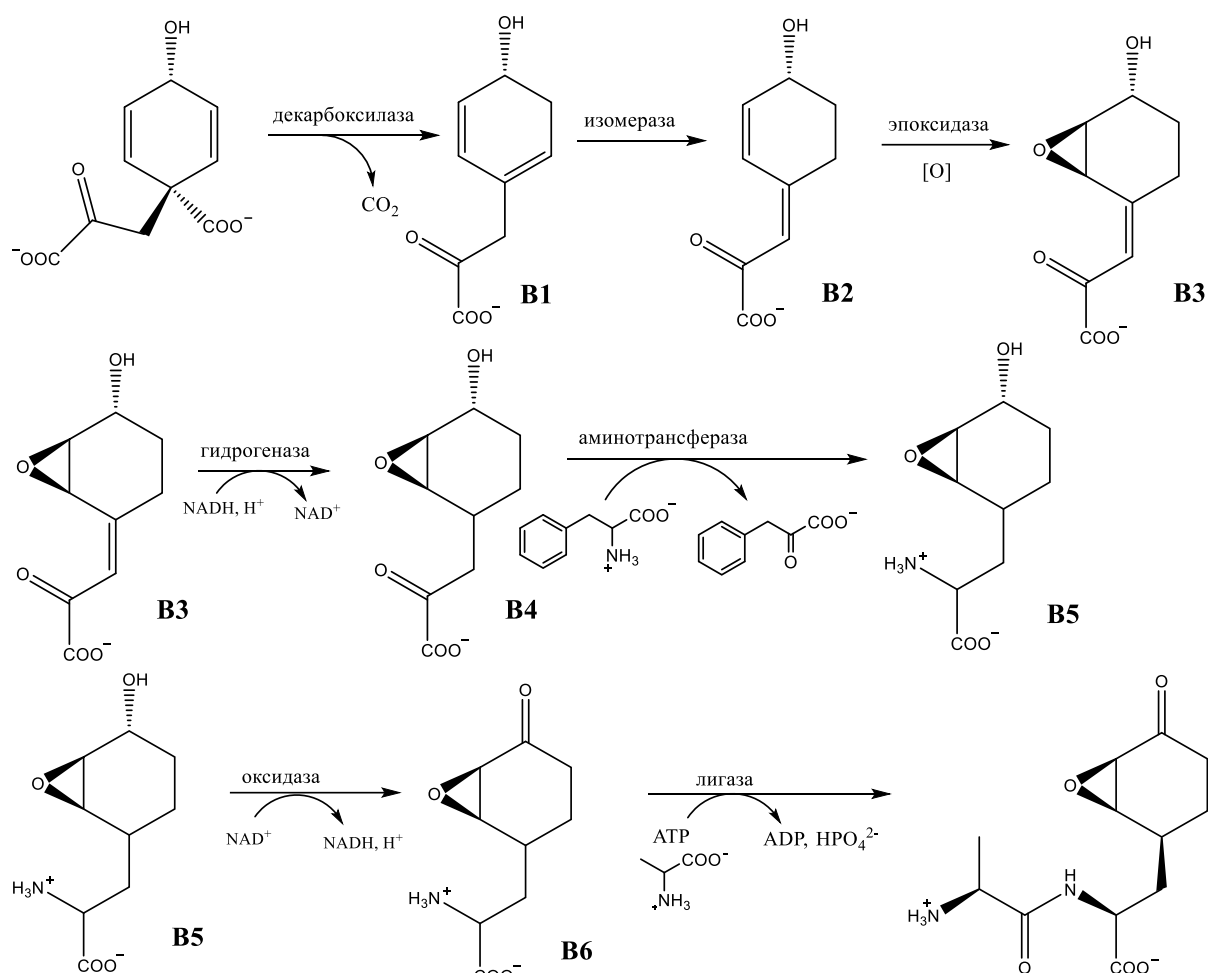
Решение:

1.



2.

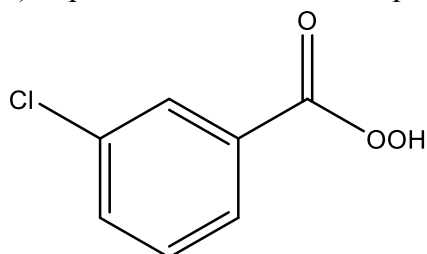




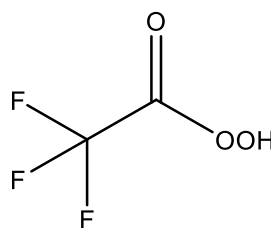
<https://doi.org/10.1007/s12602-021-09742-2>

<https://doi.org/10.1021/bi3016229>

4. 1) пероксиды вида RCO_3H (реакция Прилежаева). Примеры:



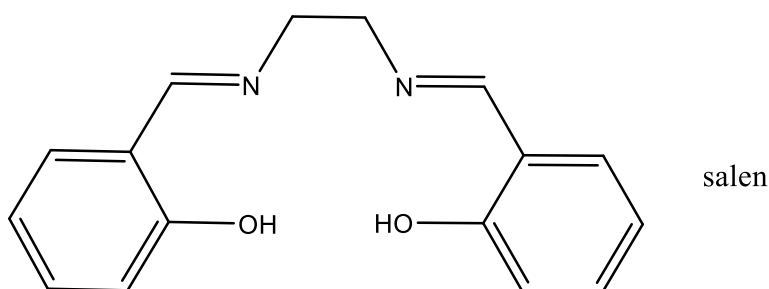
mCPBA



$\text{CF}_3\text{CO}_3\text{H}$

2) $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$, tBuOOH – эпексидирование по Шарплессу

3) NaClO , $\text{Mn}(\text{salen})\text{Cl}$, где salen:



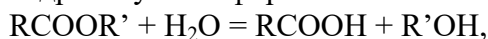
Другие разумные варианты, как DMDO, H_2O_2 , охоне и т. д., тоже оцениваются как правильные.

Задача 4

При гидролизе 7,42 г некоторого эфира получено 3,22 г одноосновной карбоновой кислоты и 6,72 г одноатомного спирта. Какой эфир был взят для гидролиза?

Решение.

При гидролизе эфира прореагировало воды: $3,22 + 6,72 - 7,42 = 2,52$ г, или 0,14 моль. Если гидролизуется эфир RCOOR' :



то его также было 0,14 моль. Составляем пропорцию:

$$7,42 \text{ г} - 0,14 \text{ моль},$$

$$x \text{ г} - 1 \text{ моль},$$

$$\text{отсюда } x = 53 \text{ (г)}.$$

$M(\text{R}) + M(\text{R}')$ получаются вычитанием $M(\text{COO})$ из M эфира:

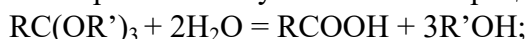
$$53 - 44 = 9.$$

Снова странный ответ – эфира с такой малой молекулярной массой не существует. Значит, что-то не так в постулированной выше структуре исходного эфира?

Остается вспомнить, что в литературе по химии нет постулата, что в сложном эфире соотношение кислота – спирт обязательно 1 : 1.

Если предположить, что количество кислотных групп не равно количеству спиртовых, т.е. $n(\text{R})$ не равно $n(\text{R}')$, и гидролизовался эфир общей формулы $\text{RC}(\text{OR}')_x$.

Уже при $x = 3$ получается более правдоподобный вариант:



при этом $M(\text{эфира}) = 106$ г/моль.

Кислоты получено 0,07 моль, $M = 3,22/0,07 = 46$ г/моль.

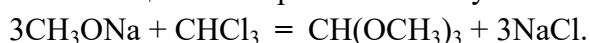
Это муравьиная кислота. Для спирта 0,21 моль и $M = 32$ г/моль, что соответствует метанолу.

Значит, $x = 3$, и исходный эфир – $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{CH}$.

Назовем его триметилортоформиатом (для решения название не требуется).

Значение $x = 4$ предположить сложно – углерод четырехвалентный...

Приходится признать, что карбоновая кислота способна образовать сложный эфир, несколько отличающийся от привычного из учебника. Синтезировать его можно, например, вот так:

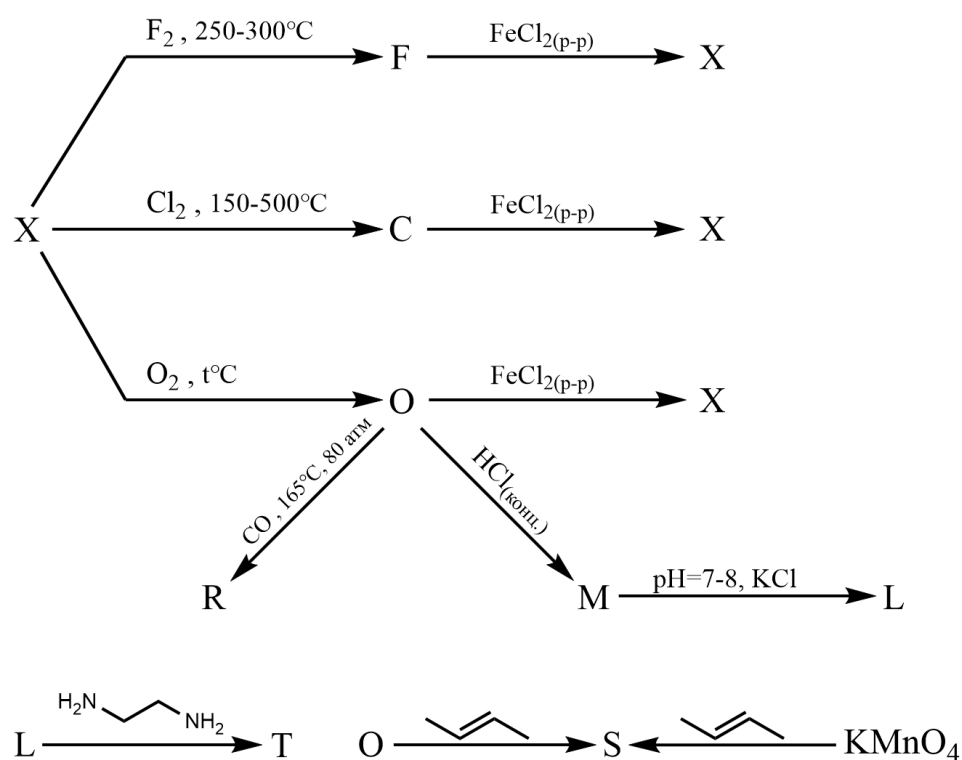


Задача 5

Тяжеловес

Простое вещество, состоящее из элемента **X**, является одним из самых тяжелых на Земле. Этот элемент имеет множество применений. Например, сплавы на его основе имеют высокую тугоплавкость, твердость и износостойкость, а используются они в самых разных сферах: от производства топлива и электротехники до медицины и ювелирных изделий. Некоторые из его соединений применяются в тонком органическом синтезе.

Три одинаковые навески вещества **X** по отдельности прокалили в запаянных ампулах в атмосферах F_2 , Cl_2 и O_2 (см. схему 1). В двух ампулах при условиях проведения реакций остался только газ (твердого или жидкого остатка в этих двух ампулах не обнаружено). Один из этих газов является ядовитым и по запаху напоминает озон.



Далее получившиеся продукты по отдельности восстановили раствором Fe^{2+} до элементарного **X**. Соотношение количеств $FeCl_2$, которые пошли на восстановление **F** и **C** равно 2/1, в то время как соотношение количеств $FeCl_2$, которые пошли на восстановление **F** и **O** равно 3/4. Плотности паров веществ **F**, **C** и **O** по водороду относятся как 1,19663:1,16665:1.

Оксид **O** ввели в реактор, заполненный CO при повышенных температуре и давлении. Были получены желтые кристаллы **R** ($M_r=906,81$ г/моль). Любопытно, что молекула продукта имеет ось симметрии 3-го порядка, а элемент **X** имеет в этом соединении нулевую степень окисления. Также, оксид **O** ввели во взаимодействие с соляной кислотой, в результате чего наблюдалось выделение жёлто-зелёного газа. Полученный красный раствор вещества **M** довели до $pH=7-8$ и добавили KCl . В полученный раствор **L** добавили этилендиамин. Полученное вещество **T** выделили, $\omega(N)$ в нем оказалась равной 7,1374%. Анионы **M** и **L** идентичны и имеют октаэдрическую форму.

Задания

1) Как называется реакция бутена-2 с марганцовкой? Сделайте предположение о том, почему **O** является аналогом KMnO_4 .

Подсказка: постарайтесь изобразить промежуточный продукт в этих двух реакциях.

2) Расшифруйте все вещества. Для вещества **S** приведите структурную формулу с учетом стереохимии

3) Напишите уравнения всех реакций. Для реакций с бутеном-2 достаточно двух схем, включающих в себя промежуточные продукты. Реакции восстановления ионами Fe^{2+} можно не записывать.

4) Изобразите строение молекул **F, O, R, T, S** и аниона в составе **M**.

Решение:

Прелесть этой задачи состоит в том, что отгадать элемент **X** можно несколькими способами. Во-первых, это качественные данные о самом элементе. Фраза «*Один из самых тяжелых на Земле*» сразу наводит мысль на Осмий (**Os**), который является самым плотным элементом на Земле. Его плотность составляет $22,587 \text{ г/см}^3$. Далее, данные о том, что он входит в состав сплавов для кумулятивных снарядов и боеголовок ракет. Дело в том, что Осмий еще является одним из самых тугоплавких металлов, что является весьма ценным свойством для танковых снарядов. Также, газообразное состояние фторида и оксида намекает на природу металла.

Но даже не зная всех этих данных, отгадать элемент можно несколькими способами.

Первый способ – в лоб. Пусть соединения **F, C** и **O** – это X^{+a}F_a , X^{+b}Cl_b и $\text{X}^{+c}\text{O}_{0.5c}$ соответственно. Тогда на восстановление каждого соединения до чистого металла (степень окисления=0) потребуется **a, b** и **c** моль ионов Fe^{2+} соответственно (так как при этом сам ион Fe^{2+} окисляется до Fe^{3+} , то есть отдает лишь один электрон). Отсюда следует, что $\frac{a}{b} = \frac{2}{1}$, а $\frac{a}{c} = \frac{3}{4}$. А теперь давайте найдем отношение $\frac{b}{c} = \frac{a}{c} \times \frac{b}{a} = \frac{3}{8}$. Но мы знаем, что отношение **b** к **c** – это отношение степеней окисления, значит **a = 6, b = 3, c = 8**.

(Очевидно, что других решений быть не может, так как не бывает степеней окислений +16 или +1.5, отсюда следует, что отношение $\frac{b}{c}$ – это отношения истинных степеней окисления, то есть без коэффициентов. Просто, потому что, если эту дробь домножить на что-либо, то она теряет химический смысл).

Помимо степеней окисления у нас есть косвенные данные о молекулярной массе каждого вещества. Мы знаем соотношения плотностей паров по водороду, отсюда составим

$$\text{уравнение: } \frac{X+19 \cdot 6}{X+35.453 \cdot 3} = \frac{1,19663}{1,16665}$$

X = 190.98 г/моль – Осмий.

Второй способ – перебором. Я не буду приводить полное решение этим способом, так как этот способ достаточно громоздкий. Просто скажем, что участник может воспользоваться данными о соотношениях плотностей паров веществ. Например, возьмем фторид и оксид. Их молекулярные массы соотносятся как **1,19663:1**. Можно составить уравнение:

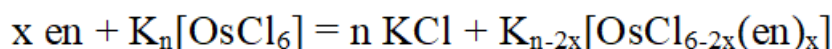
$$\frac{X+19a}{X+16c} = \frac{1,19663}{1} \text{ и решить его перебором переменных } a \text{ и } b \text{ в целых числах.}$$

Третий способ – карбонильный. На мой взгляд, самый элегантный способ нахождения **X**. Из условия задачи очевидно, что **R** — это карбонил металла **X** (нулевая степень окисления металла; высокая молекулярная масса и данные о симметрии молекулы свидетельствуют о том, что в молекуле присутствует несколько атомов **X**. Хотя бы три.). Совокупность всех этих факторов позволяет предположить, что **X** – это «тример». Его можно задать разными формулами, например, $X_n(CO)_m$, $[X_l(CO)_k]_3$. Самый простой вариант – это воспользоваться вышеупомянутым предположением и составить уравнение: $l \times X + 28,01 \times k = \frac{906,81}{3}$. Если предположить, что в **R** 3 атома **X**, то уравнение имеет решение **X** = 190.23 (Os) при $k=4$ $l=1$. Отсюда можно найти состав молекулы - $Os_3(CO)_{12}$.

На этом заканчивается самая сложная часть задачи.

Далее **O** реагирует с $HCl_{конц.}$ с выделением жёлто-зелёного газа. Очевидно, что этот газ – это хлор Cl_2 . То есть **O** восстанавливается соляной кислотой до **M**. Далее, избыток кислоты нейтрализуют, доводят pH до 7-8 и добавляют хлорид калия для получения калиевой соли кислоты **M**. Данные о геометрии анионов **M** и **L** позволяют предположить их состав – $[OsCl_6]$. Опытные олимпиадники сразу предположат и состав этих веществ **M** – $H_2[OsCl_6]$, **L** – $K_2[OsCl_6]$. Но у неопытного участника нет данных о степени окисления осмия, поэтому расшифровать эти соединения они смогут только после расшифровки вещества **T**. Тут нужно догадаться, что так как этилендиамин (en) – это бидентантный лиганд, то он сможет заместить сразу два атома хлора в комплексе. С атомами хлора уйдут и атомы **K**.

Можно составить уравнение:



С учетом материального баланса по **K** или **Cl** $n=2x$. Это значит, что в **T** нет калия ($n-2x=2x-2x=0$).

Этому уравнению будет соответствовать уравнение для массовой доли азота: $\omega(N) = 7,1374\% = 0,071374 = \frac{14,0067 \cdot 2x}{190,58 + 35,453 \cdot (6-2x) + 60,097x}$; $x=1$.

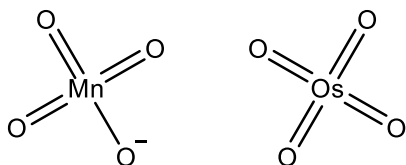
T - $[OsCl_4(en)]$. Следовательно, **M** – $H_2[OsCl_6]$, **L** – $K_2[OsCl_6]$.



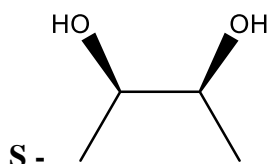
В конце задачи нам говорится о школьной реакции марганцовки с бутеном-2. Это реакция Вагнера. Продукт этой реакции – двухатомный спирт бутандиол-2,3 с гидроксильными группами по одну сторону.

Ответы на задания:

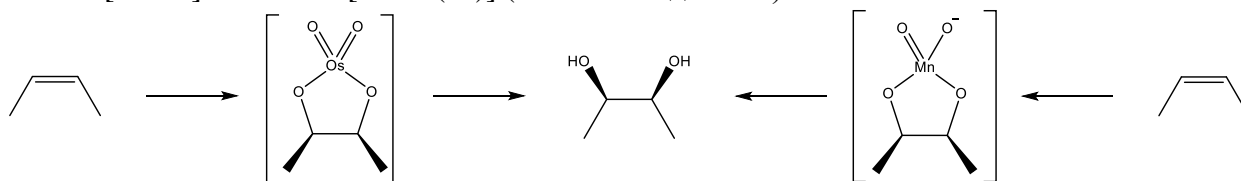
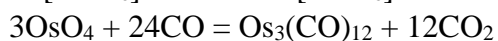
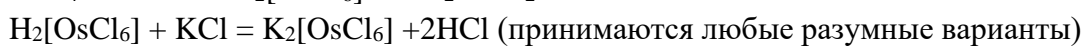
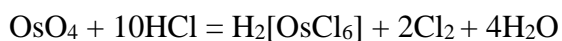
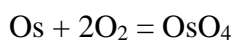
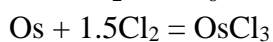
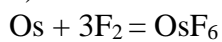
- 1) Благодаря высокой температуре плавления
- 2) Реакция Вагнера. Правильным является предположение о схожести структуры аниона MnO_4^- и OsO_4 . Оба аниона имеют тетраэдрическую форму. Вершины тетраэдра – атомы кислорода.



3)

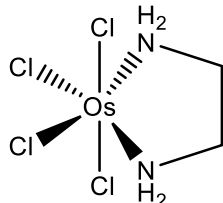
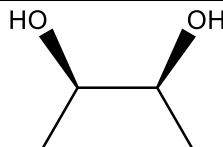
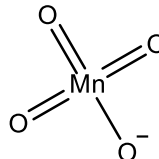
X - Os**F - OsF₆****C - OsCl₃****O - OsO₄****R – Os₃(CO)₁₂****M – H₂[OsCl₆]****L – K₂[OsCl₆]****T - [OsCl₄(en)]**

4)



5)

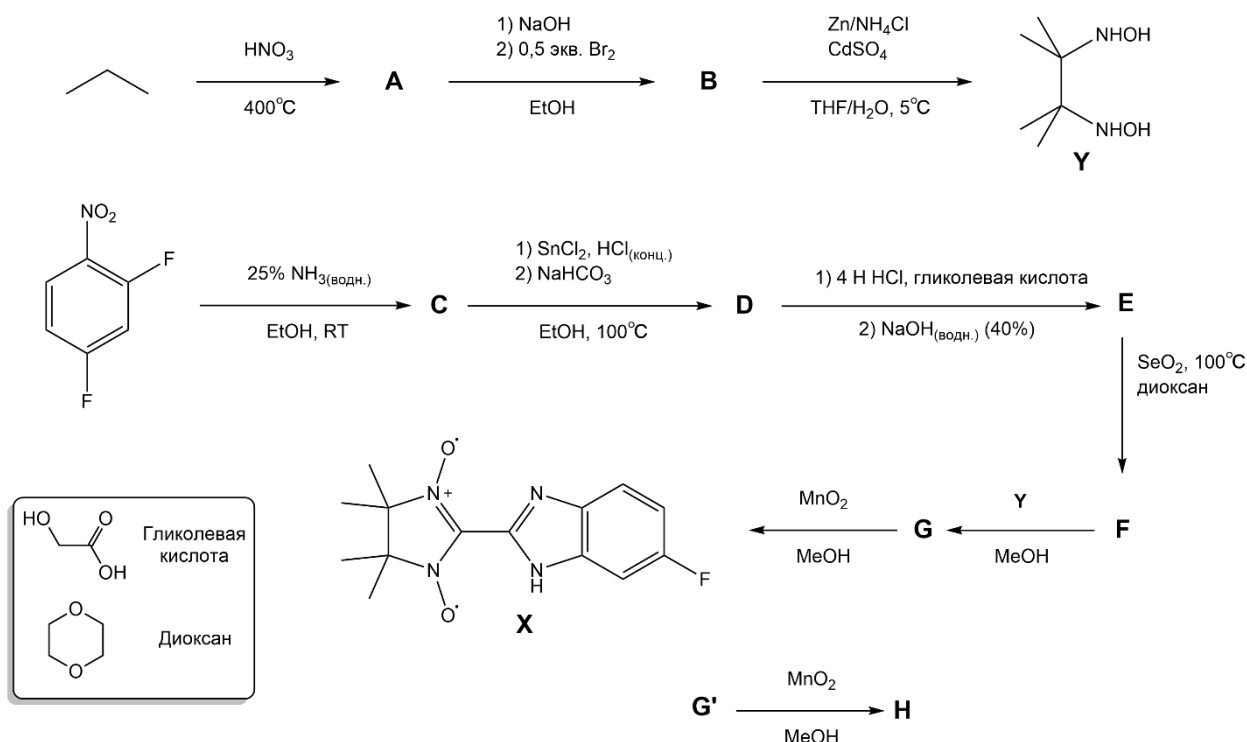
F	
O	
R	

T	
S	
M	

Задача 6

Молекулярный магнетизм

На приведенной схеме показан процесс сборки устойчивого радикала **X**, который является одним из важных синтонов¹ в конструировании молекулярных магнитов, которые представляют огромный интерес для современных высоких технологий в разных областях: от фотоники, развивающейся на стыке оптики и электроники, до терагностики, создающей фармпрепараты сразу с двумя функциями — диагностической и терапевтической. Среди молекулярных магнетиков есть и такие, кристаллы которых способны, причем обратимо, менять свою форму при магнитном фазовом переходе. Необычное сочетание свойств не только делает их уникальными исследовательскими объектами, но и открывает перспективы практического использования. Вдохновившись этим, студент факультета химии Высшей школы экономики решил создать свой собственный молекулярный магнит на основе **X**, после чего, недолго думая, направился в *Институт органической химии Российской академии наук*. Ниже представлен синтез **X**, который предстоит сделать этому студенту. Ваша задача расшифровать все неизвестные вещества, а также предостеречь экспериментатора от возможных ошибок.



Вопросы


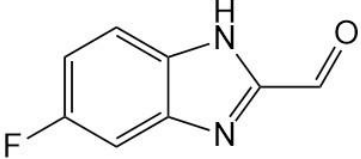
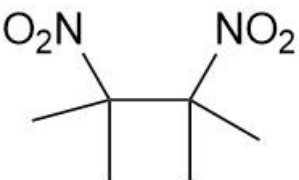
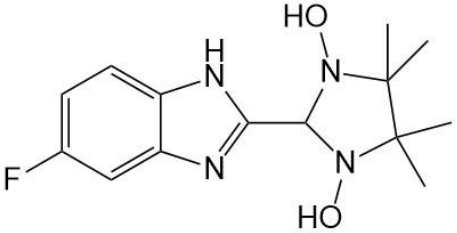
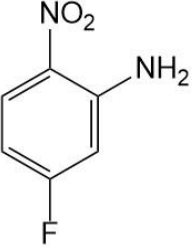
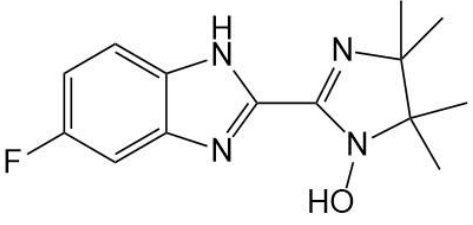
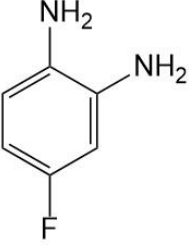
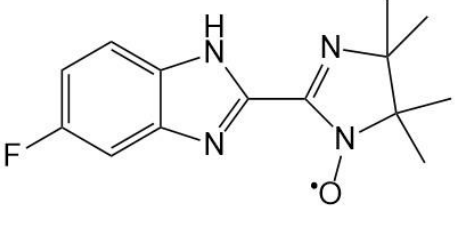
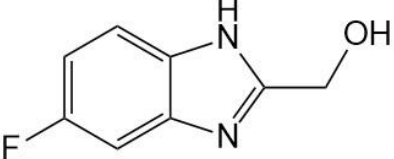
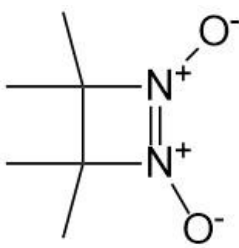
- 1) В какое положение идёт замещение в реакции образования **A** и почему?
- 2) В методике Вася прочитал, что умеренным выходом в реакции получения **F** является 10%. Предложите три реагента, на которые можно заменить SeO_2 , чтобы увеличить выход?
- 3) При синтезе соединения **G** возможно образование побочного продукта **G'**. Если не очистить целевое вещество от данной примеси, то оно так же может вступить в реакцию с диоксидом марганца. Предложите структурную формулу этого побочного

¹ **Синтон** — реальная или идеализированная структурная единица молекулы, которая может быть введена в химический синтез известными приёмами.

продукта реакции, если известно, что его молекулярная масса отличается от молекулярной массы целевого продукта на 18 а.е.м. Предположите и нарисуйте структурную формулу соединения **Н**.

- 4) Студент прочитал в методике синтеза, что если проводить реакцию получения **У**, не закрывая колбу пробкой, то образуется побочное вещество **У'**. Напишите структурную формулу **У'**, если известно, что в его ПМР-спектре (спектр протонного магнитного резонанса) все атомы водорода одинаковы, и оно представляет собой четырёхчленный цикл. Массовая доля водорода в соединении **У'** равна 8,83%.

Решение:

A		F	
B		G	
C		G'	
D		H	
E		У'	

- 1) Реакция образования **A** является характерной реакцией получения нитроалканов. Понять направление замещения можно с помощью того, что по условию продукт имеет

ось симметрии второго порядка (конкурирующий продукт - 1 – нитропропан – не имеет соответствующей оси). Значит, **A** – 2-нитропропан. Также это можно подтвердить по массовой доле водорода.

Y - N, N'-дигидрокси-2,3-диметил-2,3-бутандиамин образовался в результате окислительной димеризации **A** с последующим восстановлением. Это можно подтвердить, рассчитав массовую долю водорода в нём.

2) Реакция образования соединения **F** является окислением первичных спиртов в альдегиды. Значит, SeO₂ можно заменить на какие-то окислители, способные выполнять данное превращение селективно. Например, IBX, DMP, PCC, PDC, TPAP/NMO, окисление по Сверну и другие подходящие окислители.

3) Замещение идёт в орто-положение по отношению к нитрогруппе, так как её индуктивный эффект сильнее в данном положении. Также играет роль водородная связь, возникающая между кислородами нитрогруппы и водородами аммиака, направляющая нуклеофильную атаку в соседнее положение.

4) Исходя из того, что молекулярная масса **G'** отличается от целевого продукта на 18 а.е.м. очевидно, что **G'** является продуктом дегидратации **G**, а окисление **H** происходит аналогично основному продукту

5) Исходя из условий проведения реакции, можно предположить, что в реакционную колбу проник кислород. N, N'-дигидрокси-2,3-диметил-2,3-бутандиамин может быть окислен кислородом по аналогии с гидросиламином. Структуру продукта можно выяснить, опираясь на то, что в его ПМР-спектре 1 сигнал (это означает, что все атомы водорода одинаковые), и он является четырёхчленным циклом. В результате окисления образуется