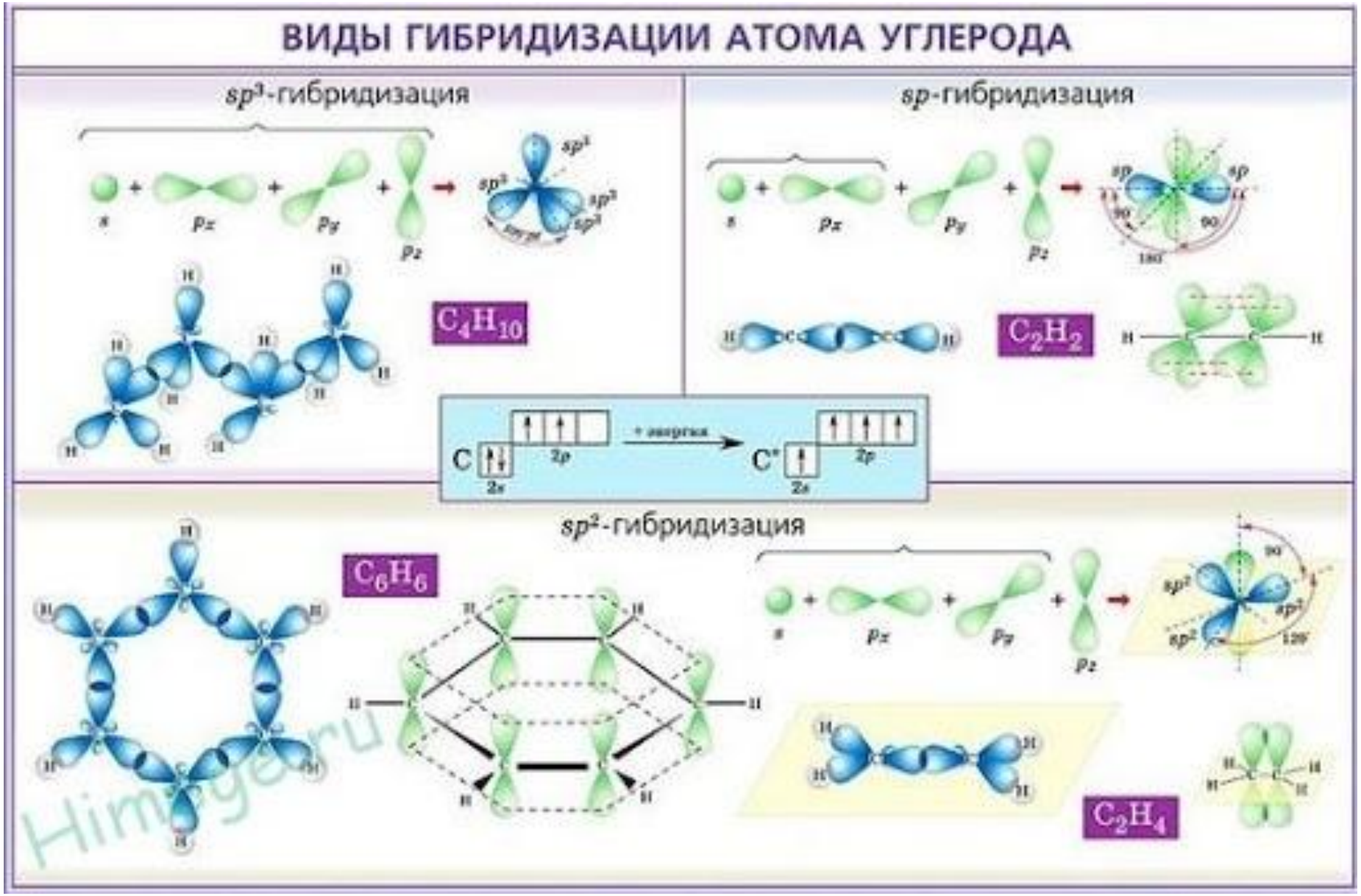
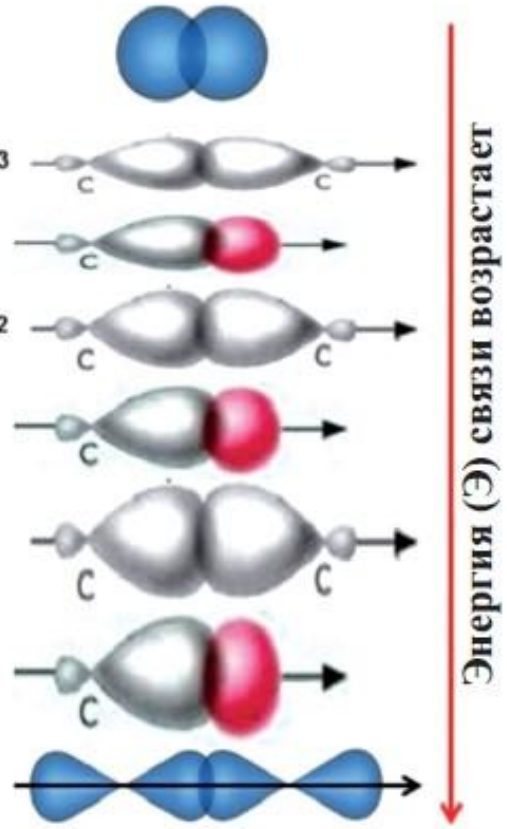
6. Исходя из электронного строения этана, этилена и ацетилена предложите свой вариант изменения электроотрицательности атома углерода в этих соединениях.

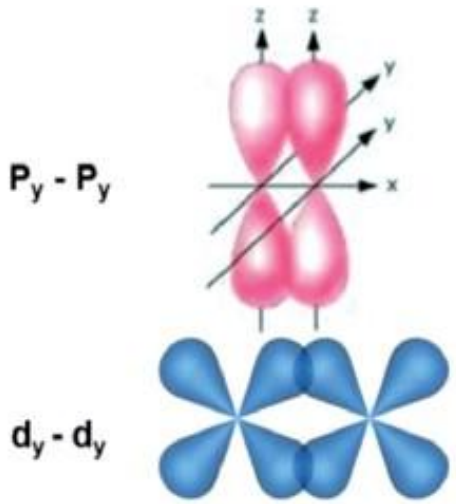


ВИДЫ КОВАЛЕНТНЫХ СИГМА (σ-) СВЯЗЕЙ

длина связи		σ связь
л	H-H	S-S
л 0,154 *нм*	C-C	SP^3-SP^3
л 0,109 *нм*	C-H	SP^3-S
л 0,134 *нм*	C=C	SP^2-SP^2
	C-H	SP^2-S
л 0,120 *нм*	C≡C	SP-SP
	C-H	SP-S
	Cl-Cl	P_X-P_X



π связь



Сила связи зависит от:

1. Степени перекрывания электронных облаков.
2. Формы электронных облаков.
3. Длины связи.

10^{-1}*нм*=1А

А ⇒ангстерм

так как π- связь слабее σ связи, π- связь легче разрывается

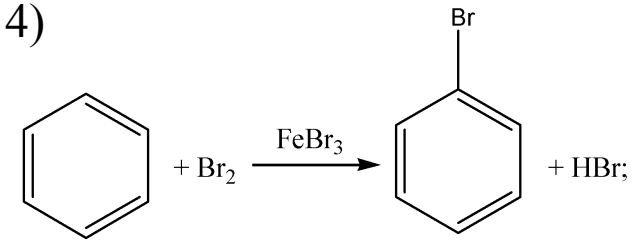
7. Используя **только неорганические вещества** и полученные из них органические прекурсоры, предложите способ получения аспирина. Любая аппаратура и катализаторы в Вашем распоряжении. Напишите уравнения реакций с указанием условий их проведения.

1) $CaO + 3C = CaC_2 + CO$ (в электропечи при 2000^0C);

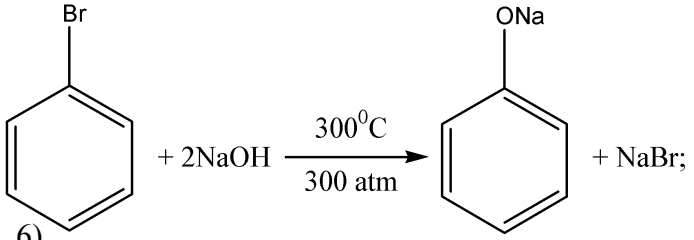
2) $CaC_2 + 2H_2O = Ca(OH)_2 + HC{\equiv}CH$;

3) $3HC{\equiv}CH = C_6H_6$ (600^0C, катализатор – активированный уголь);

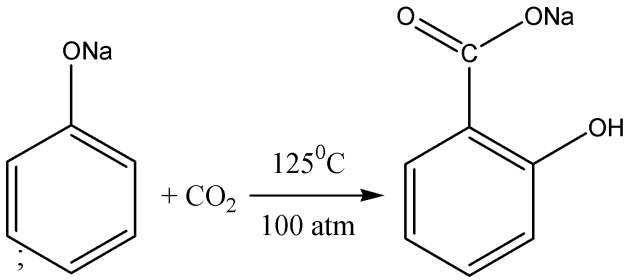
4)



5)

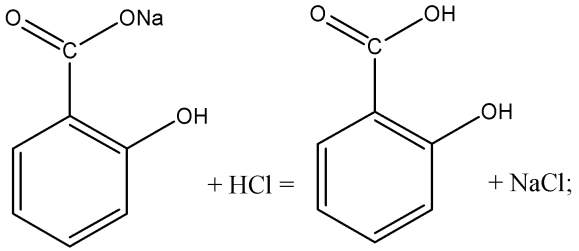


6)



;

7)

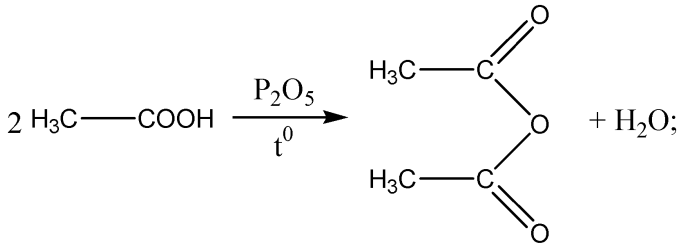


8) $HC{=}CH + H_2O = CH_3\text{-}CHO$ (кислая среда, в присутствии Hg^{2+});

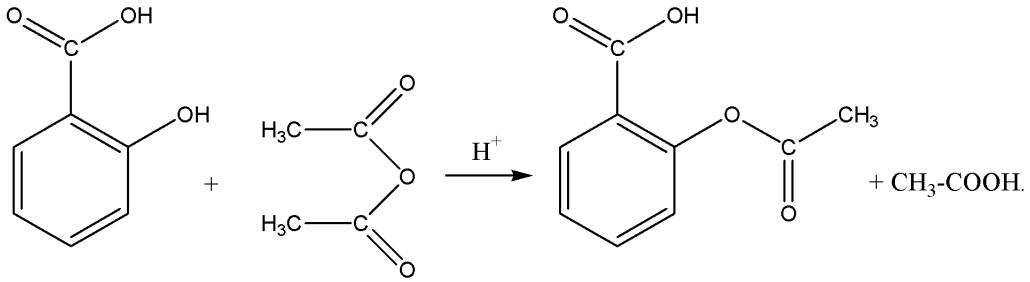
9) $CH_3\text{-}CHO + 2[Ag(NH_3)_2OH] = CH_3\text{-}COONH_4 + 2Ag + 3NH_3 + H_2O$ (при нагревании);

10) $CH_3\text{-}COONH_4 + HCl = CH_3\text{-}COOH + NH_4Cl$;

11)



12)



8. Определите, какие **два вещества** вступили в химическую реакцию, если в ее результате получены следующие продукты (указаны без коэффициентов). Напишите уравнения этих реакций и укажите условия их проведения.

а) ? + ? $\rightarrow C_6H_6 + K_2CO_3$;

б) ? + ? $\rightarrow CH_3COONa + C_2H_5OH$.

в) ? + ? $\rightarrow CH_2{=}C{=}CH_2 + KBr + H_2O$;

г) ? + ? $\rightarrow Br\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}Br$;

д) ? + ? $\rightarrow CH_3\text{-}C(O)\text{-}CH_2\text{-}CH_3$.

а) $C_6H_5\text{-}COOK + KOH = C_6H_6 + K_2CO_3$ (реагируют твердые бензоат калия и гидроксид калия при нагревании);

б) $CH_3\text{-}C(O)\text{-}O\text{-}C_2H_5 + NaOH = CH_3\text{-}COONa + C_2H_5OH$ (реагируют этилацетат и водный раствор гидроксида натрия при нагревании);

в) $CH_2{=}CH\text{-}CH_2\text{-}Br + KOH = CH_2{=}C{=}CH_2 + KBr + H_2O$ (реагируют 3-бромпропен со спиртовым раствором гидроксида калия при нагревании (возможна изомеризация в пропин при кипячении);

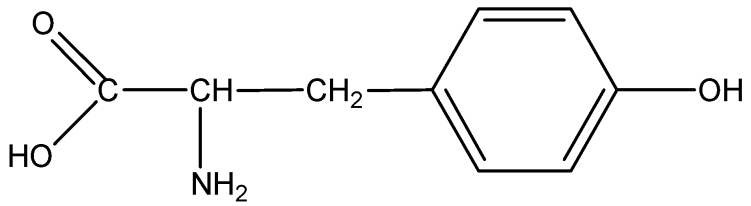
г) $Br_2 + \triangle = Br\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}Br$ (реагируют бром и циклопропан при ультрафиолетовом облучении);

д) $HC{\equiv}C\text{-}CH_2\text{-}CH_3 + H_2O = CH_3\text{-}C(O)\text{-}CH_2\text{-}CH_3$ (реагируют бутин-1 и вода в присутствии Hg^{2+}, H^+).

9. Неизвестный трипептид подвергли гидролизу, в результате которого получилась смесь двух дипептидов и двух аминокислот. Массовая доля углерода и водорода в первой кислоте составляет **46,938** %, а кислорода по массе в этой кислоте в **4,5714** раз больше, чем азота. Во второй кислоте массовая доля углерода и водорода равна **65,746** %, а кислорода по массе в **3,4286** раз больше, чем азота. Определите строение трипептида, если молярные массы дипептидов относятся как **6 : 7**. Напишите также уравнения реакций полного гидролиза трипептида в кислой (HCl) среде и в щелочной (KOH) среде.

Определим аминокислоты, образовавшиеся при гидролизе трипептида. Отношение масс кислорода и азота в простейшей аминокислоте глицине, составляет **32/14 = 2,2857**. В неизвестной аминокислоте 1 это отношение составляет **4,5714 (в два раза больше)**. Это значит, что в аминокислоте присутствует **2 карбоксильные группы**. **Условию задачи (ω(C+H)=0,46938) соответствует глутаминовая кислота (Glu): HOOC-CH(NH_2)-CH_2-CH_2-COOH**.

В неизвестной аминокислоте 2 отношение составляет **3,4286**, что соответствует наличию одной **карбоксильной, одной аминогруппы и очевидно гидроксильной группы**. Условию задачи **(ω (C+H)=0,65746) соответствует тирозин (Tyr)**:



Предположение о наличии трипептидов

Glu-Tyr-Tyr Glu-Glu-Tyr Glu-Tyr-Glu Tyr-Glu-Tyr

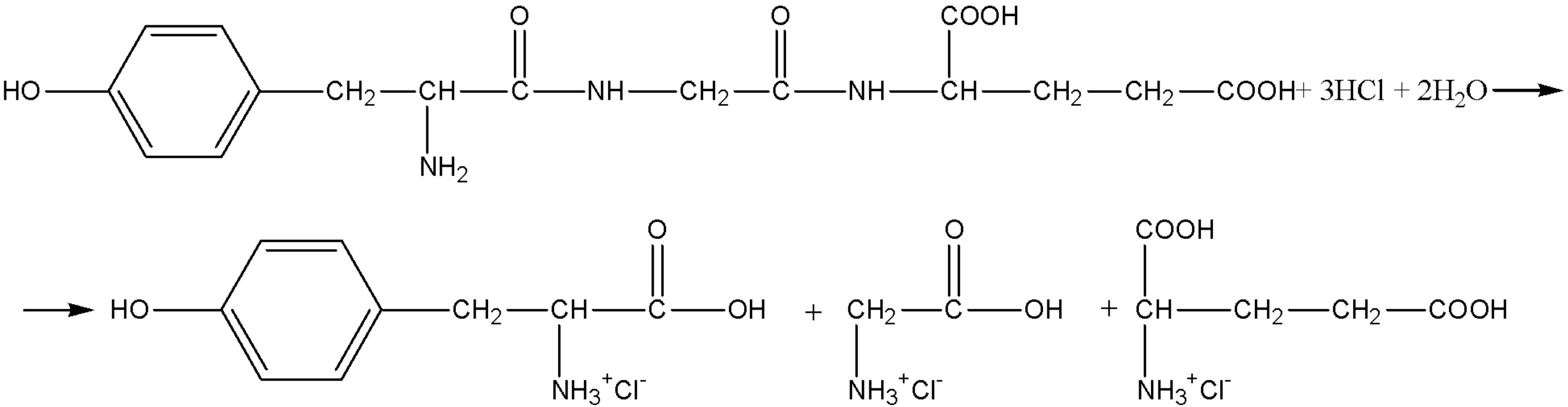
Дипептиды, образующиеся при гидролизе трипептидов

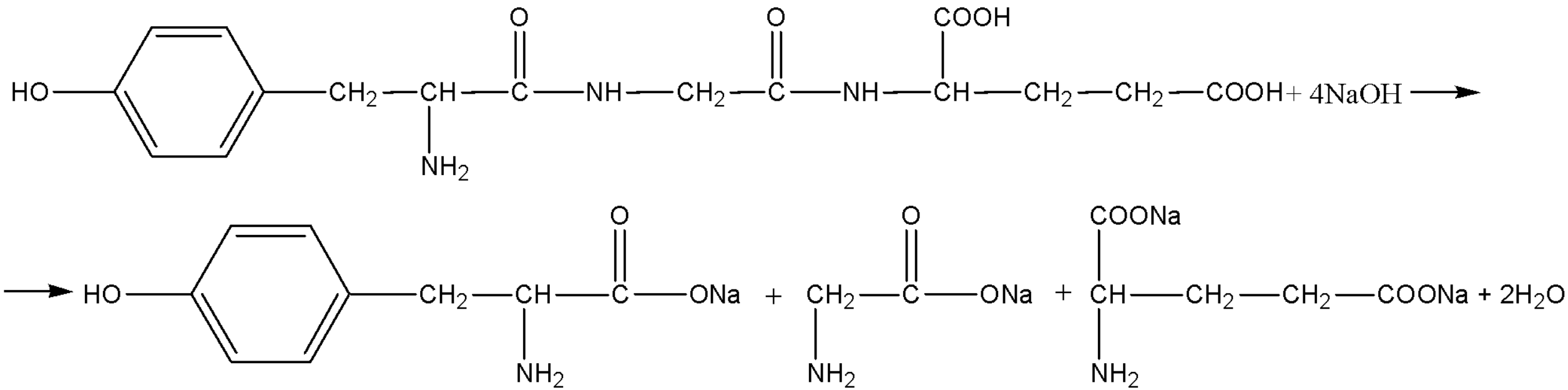
Glu-Tyr, Tyr-Tyr, Glu-Glu

Образующиеся дипептиды не удовлетворяют соотношению молярных масс, равному 6:7.

Поскольку молярные массы дипептидов отличаются не значительно, предположим, что в состав трипептида входит простейшая аминокислота – глицин (Gly).

Тогда строение трипептида: **Tyr-Gly-Glu**, при гидролизе образуются дипептиды: Tyr-Gly и Gly-Glu. M(Tyr-Gly) = 238, а M(Gly-Glu) = 204, что соответствует условию задачи 6/7 = 0,8571 = 204/238.


HO
CH2
CH
NH2
O
C
NH
CH2
C
O
NH
CH
COOH
CH2
CH2
COOH
+ 3HCl + 2H2O
HO
CH2
CH
NH3+Cl-
C
O
OH
+
CH2
NH3+Cl-
C
O
OH
+
CH
NH3+Cl-
COOH
CH2
CH2
COOH


HO
CH2
CH
NH2
O
C
NH
CH2
C
O
NH
CH
COOH
CH2
CH2
COOH
+ 4NaOH
HO
CH2
CH
NH2
C
O
ONa
+
CH2
NH2
C
O
ONa
+
CH
NH2
COONa
CH2
CH2
COONa
+ 2H2O

10. Для установления состава природного алкалоида пиридинового ряда сожгли **1,251** г исследуемого вещества. Продукты реакции охладили. Полученный при этом конденсат представлял собой раствор HCl, массой **0,867** г с массовой долей вещества **25,26** %. Оставшуюся газовую смесь объемом **1,6128** л (н.у.) пропустили через избыток раствора щелочи. При этом объем газовой смеси уменьшился до **134,4** мл (н.у.). Осаждение током сухого хлороводорода эфирного раствора такой же навески исследуемого образца привело к образованию осадка массой **1,689** г.

В качестве исходного соединения при разработке метода синтеза этого алкалоида был взят 3-замещенный 6-хлорпиридин, и при помощи классических реакций увеличения углеродной цепи и нуклефильного присоединения был получен 3,4-дизамещенный циклогексанон состава $C_{11}H_{11}N_2O_3Cl$. Циклогексанон был превращен в целевой продукт трехстадийным синтезом, включающим восстановление и нуклеофильное замещение, которые привели к образованию фрагмента гетероцикла, структурно родственного норборнану. Алкалоид имеет один ассиметрический центр. Определите строение этого алкалоида. Какую биологическую активность проявляет это соединение? Известны ли Вам другие методы получения этого алкалоида?

Определим молекулярную формулу алкалоида:

m(HCl) = 0,867·0,2526 = 0,219 г, что соответствует 0,219/36,5 = 0,006 моль;

$m(H_2O)$ = 0,867-0,219 = 0,648 г, что соответствует 0,6458/18 = 0,036 моль;

газ – поглотившийся избытком щелочи – углекислый газ, его объем – 1,4784 л, что соответствует 1,4784/22,4 = 0,066 моль;

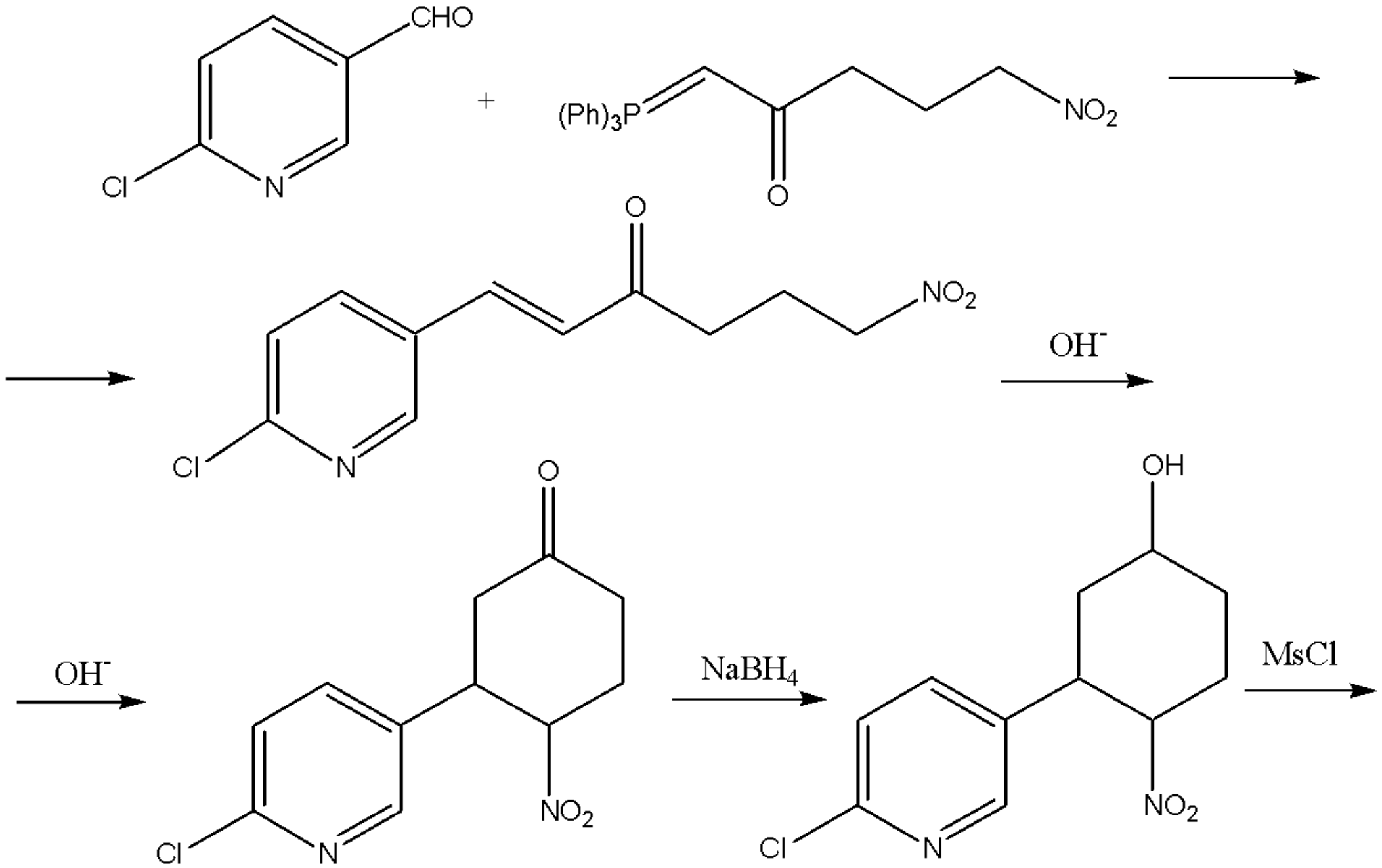
газ – не поглотившийся избытком щелочи – азот, его объем 0,1344 л, что соответствует 0,1344/22,4 = 0,006 моль.

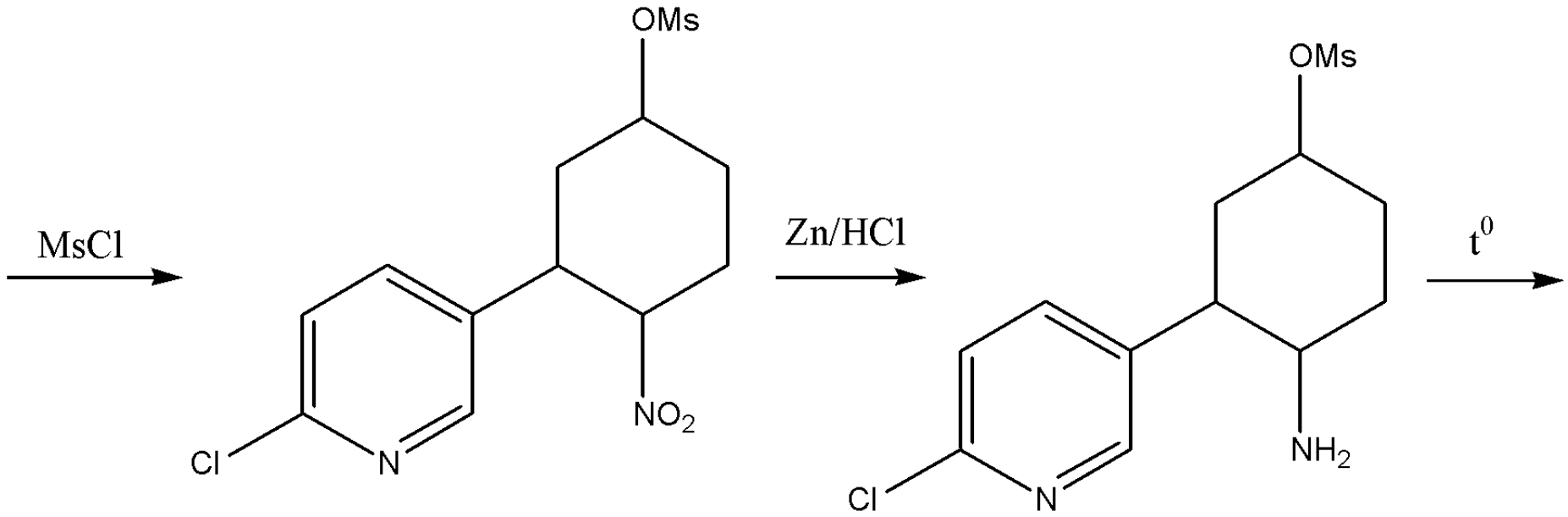
	C	→	CO_2	
ν, моль	0,066		0,066	m(C)=0,066·12=0,792 г
	2H	→	**H_2O**	
ν, моль	0,072		0,036	m(H)=0,072·1=0,072 г
	2N	→	**N_2**	
ν, моль	0,012		0,006	m(N)=0,012·14=0,168 г
	Cl	→	**HCl**	
ν, моль	0,006		0,006	m(Cl)=0,006·36,5=0,213 г
	H	→	**HCl**	
ν, моль	0,006		0,006	m(H)=0,006·1=0,006 г
				Σ = 1,251 г

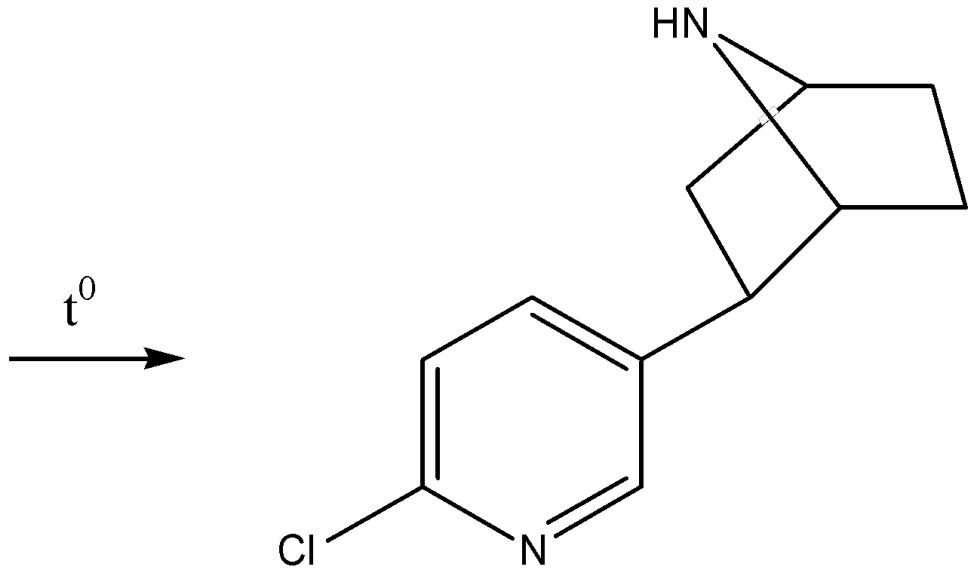
Запишем молярное соотношение и определим молекулярную формулу алкалоида: ν(C):ν(H):ν(N):ν(Cl) = 0,066:0,078:0,012:0,006, разделим на наименьшее число (0,006) и получим 11:13:2:1.

Молекулярная формула $\mathbf{C_{11}H_{13}N_2Cl}$.

Образование осадка при пропускании хлороводорода происходит в следствие образования соли пиридиния, m(HCl) = 1,689-1,251=0,438 г, ν(HCl) = 0,438/36,5 = 0,012 моль. Количество вещества хлороводорода, израсходованное для реакции, говорит о том, что в составе алкалоида присутствует два атома азота, и они оба участвуют в образовании соли.


CHO
Cl
N
+
(Ph)3P
O
NO2
O
NO2
Cl
N
OH-
OH-
O
NO2
Cl
N
NaBH4
OH
NO2
Cl
N
MsCl





Алкалоид – эпибатидин. Эпибатидин секретируется эквадорской лягушкой Epipedobates anthonyi и ядовитой лягушкой-дротиком из рода Ameerega. Эпибатидин токсичен. Токсичность связана с его способностью взаимодействовать с никотиновыми и мускариновыми рецепторами ацетилхолина. Эти рецепторы участвуют в передаче болезненных ощущений. Эпибатидин вызывает онемение и, в конечном итоге, паралич, который может вызвать остановку дыхания.