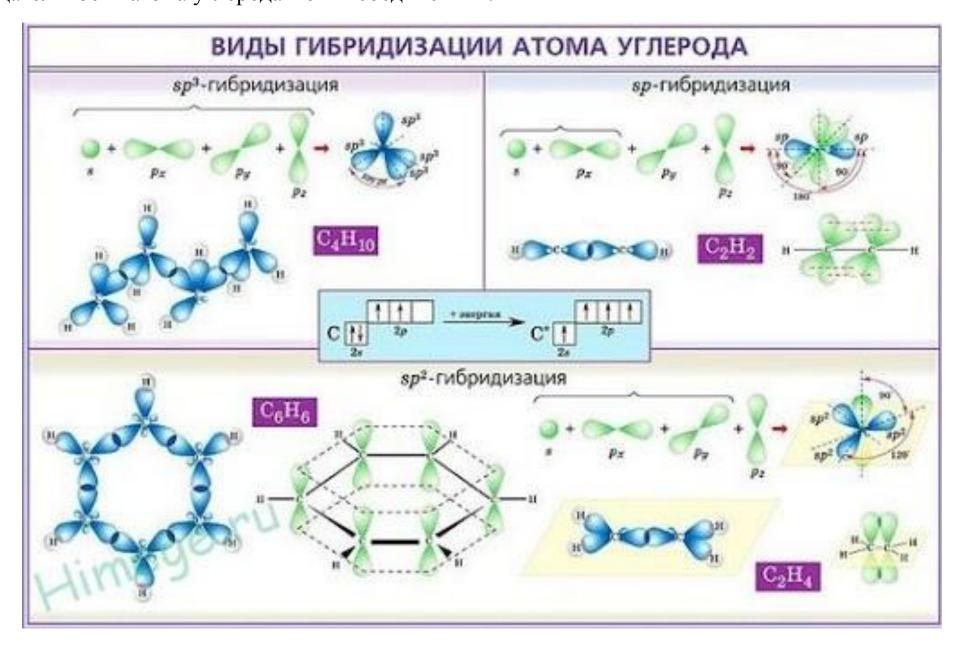
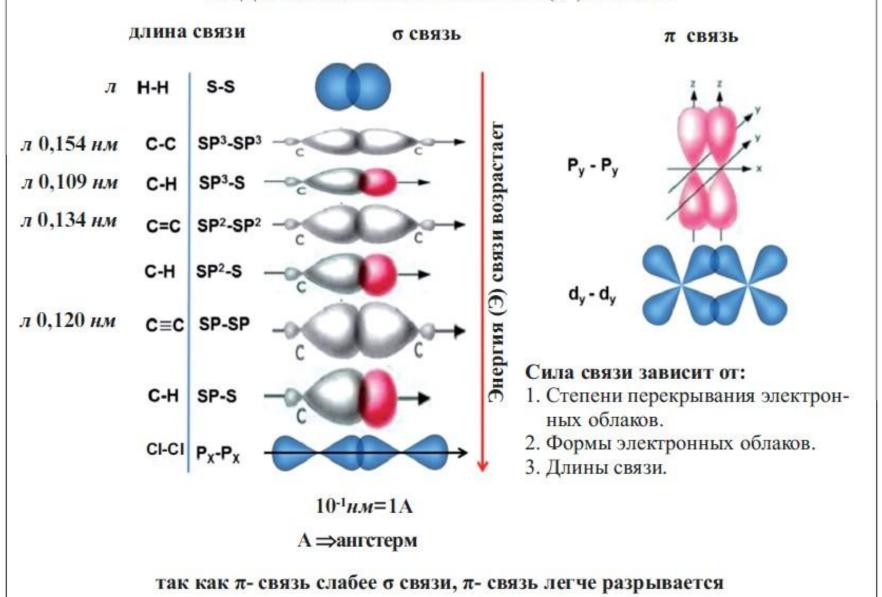
6. Исходя из электронного строения этана, этилена и ацетилена предложите свой вариант изменения электроотрицательности атома углерода в этих соединениях.



ВИДЫ КОВАЛЕНТНЫХ СИГМА (σ-) СВЯЗЕЙ



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 $2000^{0}C$);

2)
$$CaC_2 + 2H_2O = Ca(OH)_2 + HC = CH$$
;

3) $3HC \equiv CH = C_6H_6$ (600°C, катализатор – активированный уголь);

4)
$$+ Br_2 \xrightarrow{FeBr_3} + HBr;$$

ONa
$$+ CO_2 \xrightarrow{125^0 \text{C}} 100 \text{ atm}$$
 OH

8) HC=CH +
$$H_2$$
O = CH_3 -CHO (кислая среда, в присутствии Hg^{2+});

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

10) CH_3 -COON H_4 + HCl = CH_3 -COOH + NH_4Cl ;

7)

11)
$$_{2 \text{ H}_{3}\text{C}}$$
 — COOH $\xrightarrow{P_{2}O_{5}}$ $_{1}^{O}$ $_{2}$ $_{3}^{O}$ — $_{3}^{O}$ — $_{4}^{O}$ $_{2}^{O}$ $_{3}^{O}$ — $_{4}^{O}$ $_{5}^{O}$ $_{7}^{O}$ $_{1}^{O}$ $_{1}^{O}$ $_{2}^{O}$ $_{3}^{O}$ $_{4}^{O}$ $_{2}^{O}$ $_{5}^{O}$ $_{4}^{O}$ $_{5}^{O}$ $_{5}^{O}$ $_{7}^{O}$ $_{1}^{O}$ $_{1}^{O}$ $_{2}^{O}$ $_{3}^{O}$ $_{4}^{O}$ $_{2}^{O}$ $_{5}^{O}$ $_{5$

12)
$$OH \qquad OH \qquad OC \qquad OH \qquad OC \qquad OH \qquad OC \qquad CH_3 \qquad + CH_3-COOH.$$

- 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.
 - a) $? + ? \rightarrow C_6H_6 + K_2CO_3$;
 - 6) $? + ? \rightarrow CH_3COONa + C_2H_5OH$.
 - B) ? +? \rightarrow CH₂=C=CH₂ + KBr + H₂O;
 - Γ)? +? \rightarrow Br-CH₂-CH₂-CH₂-Br;
 - д) $? + ? \rightarrow CH_3 C(O) CH_2 CH_3$.
 - а) C_6H_5 -COOK + KOH = C_6H_6 + K_2 CO $_3$ (реагируют твердые бензоат калия и гидроксид калия при нагревании);
 - б) $\mathring{\text{CH}}_3$ - $\mathring{\text{C}}(O)$ -O- $\mathring{\text{C}}_2H_5$ + $\mathring{\text{NaOH}} = \mathring{\text{CH}}_3$ - $\mathring{\text{COONa}} + \mathring{\text{C}}_2H_5OH$ (реагируют этилацетат и водный раствор гидроксида натрия при нагревании);
 - в) CH_2 =CH- CH_2 -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) $Br_2 + \triangle$ = $Br-CH_2-CH_2-CH_2-Br$ (реагируют бром и циклопропан при ультрафиолетовом облучении);
 - д) $H\tilde{C} \equiv C CH_2 CH_3 + \tilde{H_2}O = CH_3 C(O) CH_2 CH_3$ (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 (КОН) 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(NH₂)-CH₂-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 (Туг):

$$O$$
 C
 CH
 CH_2
 OH
 OH

Предположение о наличии трипептидов

Дипептиды, образующиеся при гидролизе трипептидов

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.

$$CH_{2} - CH - C - NH - CH_{2} - C - NH - CH_{2} - CH_{2} - COOH + 3HCl + 2H_{2}O \longrightarrow HO$$

$$CH_{2} - CH - C - NH - CH_{2} - CH_{2} - COOH + 3HCl + 2H_{2}O \longrightarrow HO$$

$$CH_{2} - CH - C - OH + CH_{2} - C - OH + CH_{2} - CH_{2} - COOH$$

$$NH_{3}^{+}Cl^{-} - OH + CH_{2} - C - OH + CH_{2} - CH_{2} - COOH$$

$$NH_{3}^{+}Cl^{-} - NH_{3}^{+}Cl^{-} - OH + CH_{2} - CH_{2} - COOH$$

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:

 $m(HCl) = 0.867 \cdot 0.2526 = 0.219$ 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;

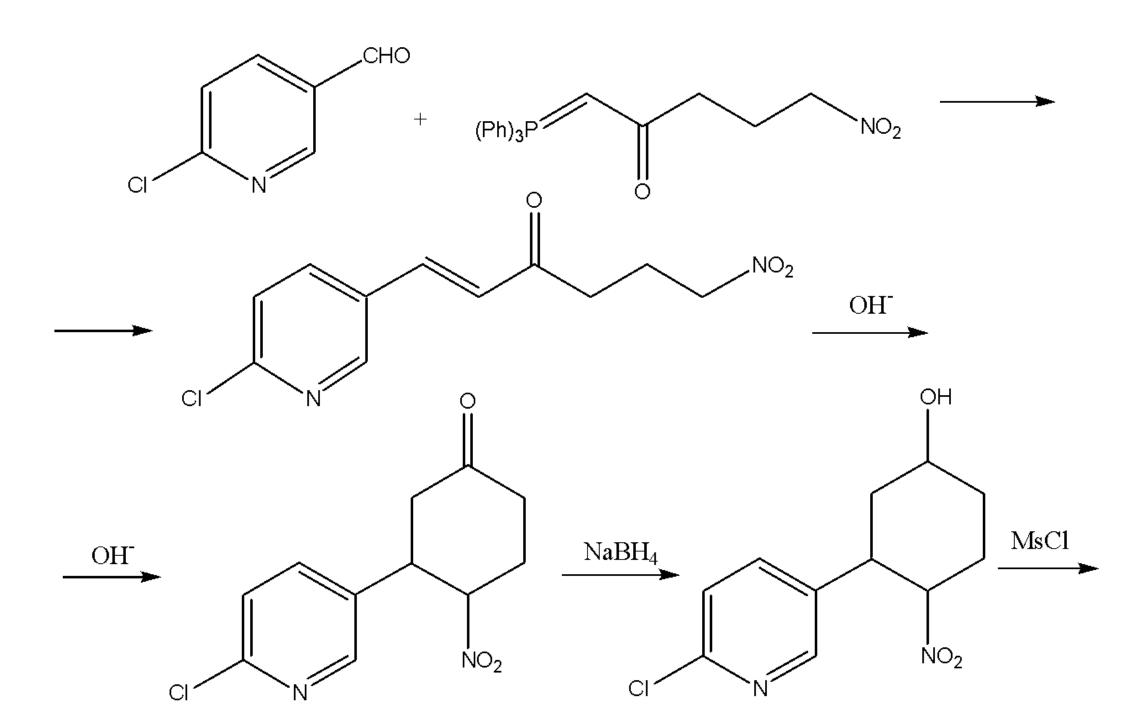
газ — не поглотившийся избытком щелочи — азот, его объем 0,1344 л, что соответствует 0,1344/22,4=0,006 моль.

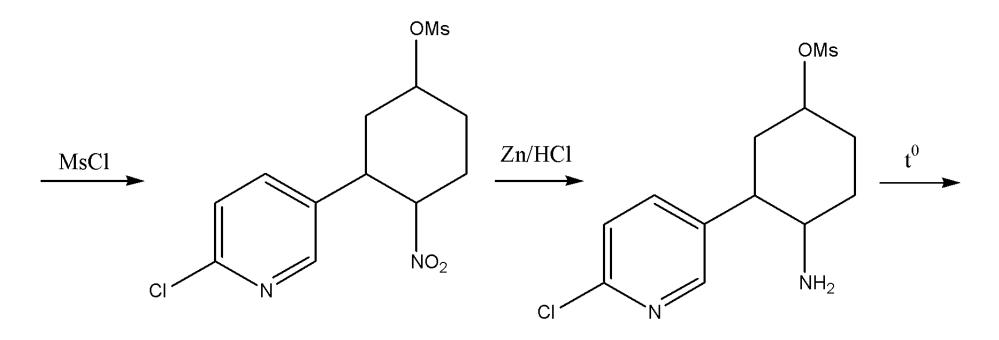
	С	\rightarrow	CO ₂	
V, МОЛЬ	0,066		0,066	m(C)=0,066·12=0,792 г
	2H	\rightarrow	H ₂ O	
V, МОЛЬ	0,072		0,036	m(H)=0,072·1=0,072 г
	2N	\rightarrow	N_2	
V, МОЛЬ	0,012		0,006	m(N)=0,012·14=0,168 г
	Cl	\rightarrow	HCI	
V, МОЛЬ	0,006		0,006	m(Cl)=0,006·36,5=0,213 г
	Н	\rightarrow	HCI	
V, МОЛЬ	0,006		0,006	m(H)=0,006·1=0,006 г
				Σ = 1,251 Γ

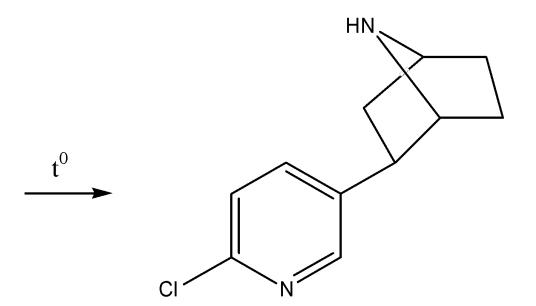
Запишем молярное соотношение и определим молекулярную формулу алкалоида: v(C):v(H):v(N):v(Cl)=0,066:0,078:0,012:0,006, разделим на наименьшее число (0,006) и получим 11:13:2:1.

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

Образование осадка при пропускании хлороводорода происходит в следствие образования соли пиридиния, m(HCl) = 1,689-1,251=0,438 г, v(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.







Алкалоид — эпибатидин. Эпибатидин секретируется эквадорской лягушкой Еріреdobates anthonyi и ядовитой лягушкой-дротиком из рода Атеегеда. 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.