Απαντήσεις στα προβλήματα του κυρίως κειμένου

Δ

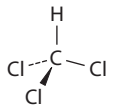
Χρησιμοποιήστε τις ακόλουθες ερωτήσεις μόνο ως μια γρήγορη επαλήθευση κατά τη μελέτη σας.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

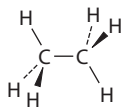
1-1 **(α)** $1s^2\,2s^2\,2p^4$ **(β)** $1s^2\,2s^2\,2p^3$ **(γ)** $1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^2\,3p^4$

1-2 **(α)** 2 **(β)** 2 **(γ)** 6

1-3

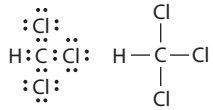


1-4

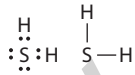


1-5 **(α)** CCl_4 **(β)** AlH_3 **(γ)** CH_2Cl_2 **(δ)** SiF_4 **(ε)** CH_3NH_2

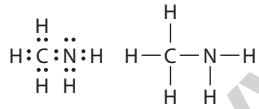
1-6 **(α)**



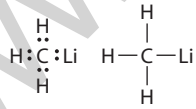
(β)



(γ)

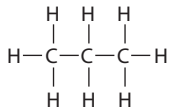


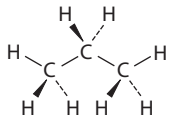
(δ)



1-7 Για ένωση που περιέχει δύο άτομα άνθρακα, ο τύπος C_2H_7 έχει πάρα πολλά υδρογόνα.

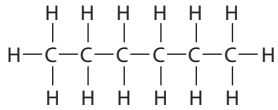
1-8



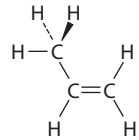


Όλες οι γωνίες δεσμού προσεγγίζουν τις 109°.

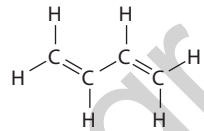
1-9



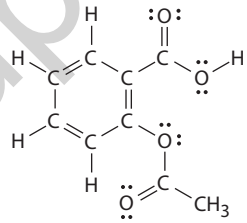
1-10 Ο άνθρακας της ομάδας CH_3 είναι sp^3-υβριδισμένος, οι άνθρακες του διπλού δεσμού είναι sp^2-υβριδισμένοι, οι γωνίες δεσμών C=C—C και C=C—H είναι κατά προσέγγιση 120° και οι υπόλοιπες γωνίες δεσμού είναι περίπου 109°.



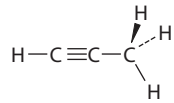
1-11 Όλοι οι άνθρακες είναι sp^2-υβριδισμένοι και όλες οι γωνίες δεσμών είναι περίπου 120°.



1-12 Όλοι οι άνθρακες εκτός από αυτόν στην ομάδα CH_3 είναι sp^2-υβριδισμένοι.



1-13 Ο άνθρακας της ομάδας CH_3 είναι sp^3-υβριδισμένος, οι άνθρακες του τριπλού δεσμού είναι sp-υβριδισμένοι, οι γωνίες δεσμών C≡C—C και H—C≡C είναι κατά προσέγγιση 180°.



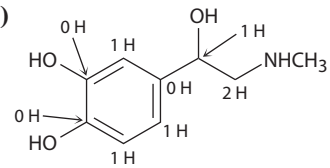
1-14 **(α)** Το O έχει 2 μονήρη ζεύγη και είναι sp^3-υβριδισμένο.

(β) Το N έχει 1 μονήρες ζεύγος και είναι sp^3-υβριδισμένο.

(γ) Ο P έχει 1 μονήρες ζεύγος και είναι sp^3-υβριδισμένος.

(δ) Το S έχει 2 μονήρη ζεύγη και είναι sp^3-υβριδισμένο.

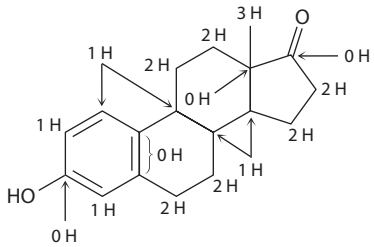
1-15 **(α)**



Αδρεναλίνη—$C_9H_{13}NO_3$

www.cup.gr

(β)



Οιστρόνη—$C_{18}H_{22}O_2$

1-16 Υπάρχουν πάρα πολλές πιθανές δομές, όπως οι ακόλουθες:

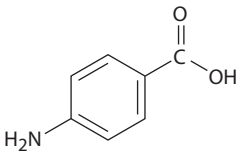
(α) C_5H_{12} $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$ $CH_3CH_2CH(CH_3)CH_3$ $CH_3C(CH_3)_2CH_3$

(β) C_2H_7N $CH_3CH_2NH_2$ CH_3NHCH_3

(γ) C_3H_6O $CH_3CH_2C(=O)H$ $H_2C{=}CHCH_2OH$ $H_2C{=}CHOCH_3$

(δ) C_4H_9Cl $CH_3CH_2CH_2CH_2Cl$ $CH_3CH_2CH(Cl)CH_3$ $CH_3CH(CH_3)CH_2Cl$

1-17



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

2-1 **(α)** H **(β)** Br **(γ)** Cl **(δ)** C

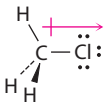
2-2 **(α)** $H_3C^{\delta+}—Cl^{\delta-}$ **(β)** $H_3C^{\delta+}—NH_2^{\delta-}$ **(γ)** $H_2N^{\delta-}—H^{\delta+}$

(δ) $H_3C—SH$ **(ε)** $H_3C^{\delta-}—MgBr^{\delta+}$ **(στ)** $H_3C^{\delta+}—F^{\delta-}$

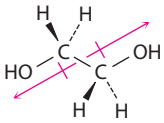
Ο C και το S έχουν πανομοιότυπες ηλεκτραρνητικότητες.

2-3 $H_3C—OH < H_3C—MgBr < H_3C—Li = H_3C—F < H_3C—K$

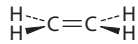
2-4 Το χλώριο είναι ηλεκτρονιακά πλούσιο, ενώ ο άνθρακας ηλεκτρονιακά φτωχός.



2-5 Λόγω της συμμετρίας του μορίου, τα δύο δίπολα C—O αναιρούν το ένα το άλλο.

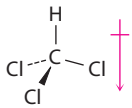


2-6 **(α)**

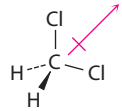


Μηδενική διπολική ροπή

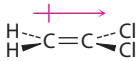
(β)



(γ)

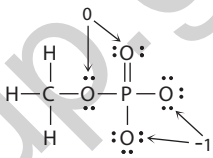


(δ)



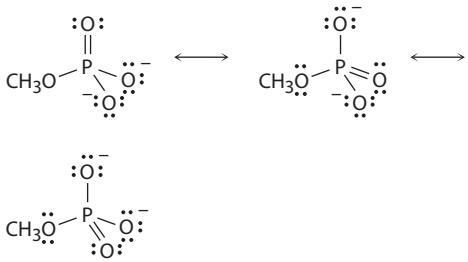
2-7 **(α)** Για τον άνθρακα: Τυπικό φορτίο = 4 – 8/2 – 0 = 0
Για το μεσαίο άζωτο: Τυπικό φορτίο = 5 – 8/2 – 0 = +1
Για το ακραίο άζωτο: Τυπικό φορτίο = 5 – 4/2 – 4 = –1
(β) Για το άζωτο: Τυπικό φορτίο = 5 – 8/2 – 0 = +1
Για το οξυγόνο: Τυπικό φορτίο = 6 – 2/2 – 6 = –1
(γ) Για το άζωτο: Τυπικό φορτίο = 5 – 8/2 – 0 = +1
Για τον άνθρακα του τριπλού δεσμού: Τυπικό φορτίο = 4 – 6/2 – 2 = –1

2-8

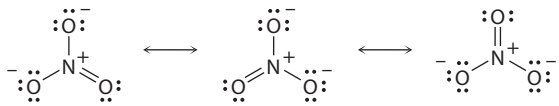


2-9 Οι ενώσεις που απεικονίζονται στο υποερώτημα **(α)** αποτελούν δομές συντονισμού.

2-10 **(α)**

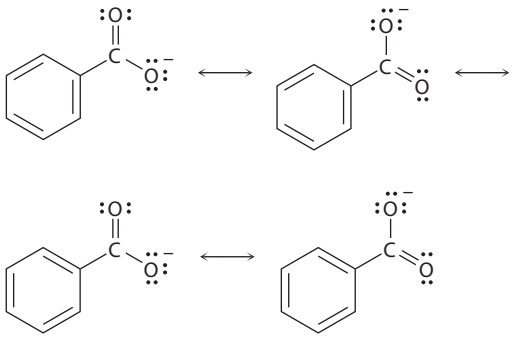


(β)



(γ) $H_2C{=}CH—CH_2^{+} \longleftrightarrow H_2\overset{+}{C}—CH{=}CH_2$

(δ)



www.cup.gr

2-11 $HNO_3 + NH_3 \longrightarrow NH_4^+ + NO_3^-$

Οξύ, Βάση, Συζυγές οξύ, Συζυγής βάση

2-12 Ισχυρότερο οξύ είναι η φαινυλαλανίνη.

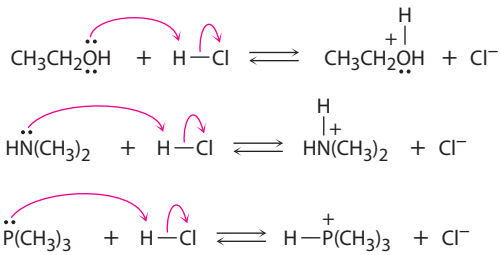
2-13 Το νερό είναι ισχυρότερο οξύ.

2-14 Καμία αντίδραση δεν θα πραγματοποιηθεί.

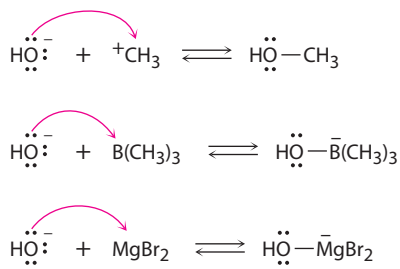
2-15 Η αντίδραση θα πραγματοποιηθεί.

2-16 $K_a = 4{,}9 \times 10^{-10}$

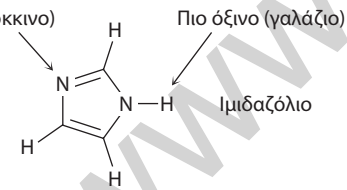
2-17 **(α)**



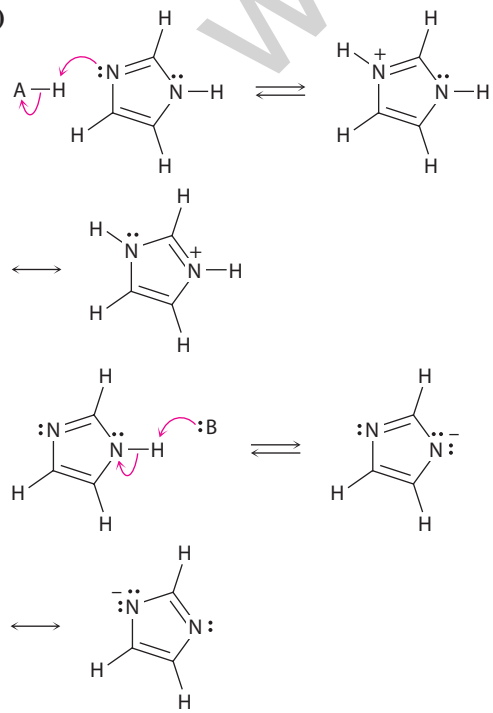
(β)



2-18 **(α)** Πιο βασικό (κόκκινο) Πιο όξινο (γαλάζιο) Ιμιδαζόλιο



(β)



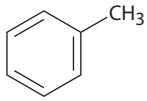
2-19 Η βιταμίνη C είναι υδατοδιαλυτή (υδρόφιλη), ενώ η βιταμίνη A είναι λιποδιαλυτή (υδρόφοβη).

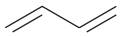
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

3-1 **(α)** Σουλφίδιο, καρβοξυλικό οξύ, αμίνη

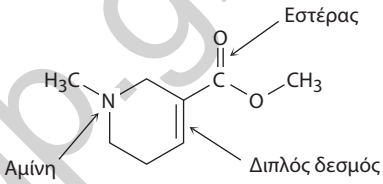
(β) Αρωματικός δακτύλιος, καρβοξυλικό οξύ

(γ) Αιθέρας, αλκοόλη, αρωματικός δακτύλιος, αμίδιο, δεσμός C=C

3-2 **(α)** CH_3OH **(β)**  **(γ)** $CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}OH$

(δ) CH_3NH_2 **(ε)** $CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_2NH_2$ **(στ)** 

3-3



$C_8H_{13}NO_2$

3-4

$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$ $CH_3CH(CH_3)CH_2CH_2CH_3$

$CH_3CH_2CH(CH_3)CH_2CH_3$ $CH_3C(CH_3)_2CH_2CH_3$

$CH_3CH(CH_3)CH(CH_3)CH_3$

3-5 Το ερώτημα **(α)** έχει εννέα πιθανές απαντήσεις και παρατίθενται μόνον οι τρεις.

(α) $CH_3CH_2CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}OCH_3$ $CH_3CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}OCH_2CH_3$ $CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}OCH(CH_3)CH_3$

(β) $CH_3CH(CH_3)C{\equiv}N$ $CH_3CH_2CH_2C{\equiv}N$

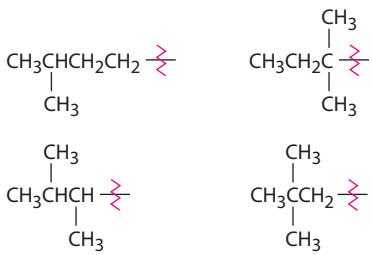
(γ) $CH_3CH_2SSCH_2CH_3$ $CH_3SSCH_2CH_2CH_3$ $CH_3SSCH(CH_3)CH_3$

3-6 **(α)** Δύο **(β)** Τέσσερα **(γ)** Τέσσερα

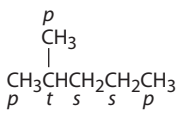
3-7 $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2$ $CH_3CH_2CH_2CH(CH_3)$

$CH_3CH_2CH(CH_2CH_3)$ $CH_3CH_2CH(CH_3)CH_2$

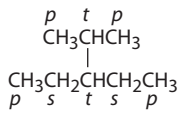
www.cup.gr



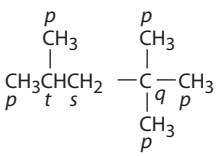
3-8 **(α)**



(β)



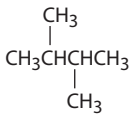
(γ)



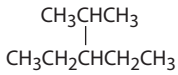
p = πρωτοταγής
s = δευτεροταγής
t = τριτοταγής
q = τεταρτοταγής

3-9 Οι πρωτοταγείς άνθρακες έχουν πρωτοταγή υδρογόνα, οι δευτεροταγείς άνθρακες έχουν δευτεροταγή υδρογόνα και οι τριτοταγείς άνθρακες έχουν τριτοταγή υδρογόνα.

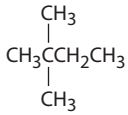
3-10 **(α)**



(β)



(γ)



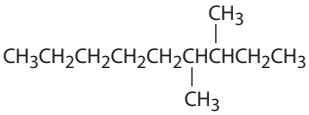
3-11 **(α)** Πεντάνιο, 2-μεθυλοβουτάνιο, 2,2-διμεθυλοπροπάνιο

(β) 2,3-Διμεθυλοπεντάνιο

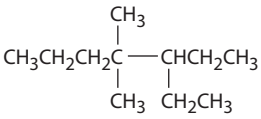
(γ) 2,4-Διμεθυλοπεντάνιο

(δ) 2,2,5-τριμεθυλοεξάνιο

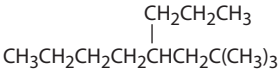
3-12 **(α)**



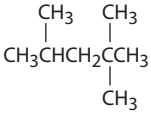
(β)



(γ)

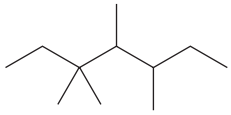


(δ)



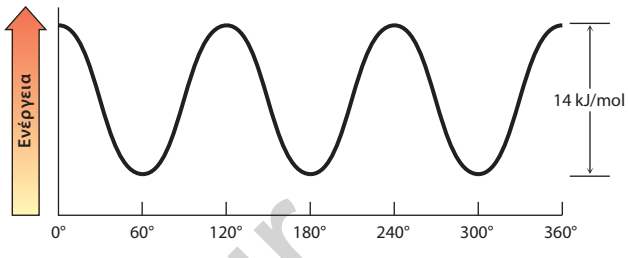
3-13 Πεντυλο, 1-μεθυλοβουτυλο, 1-αιθυλοπροπυλο, 2-μεθυλοβουτυλο, 3-μεθυλοβουτυλο, 1,1-διμεθυλοπροπυλο, 1,2-διμεθυλοπροπυλο, 2,2-διμεθυλοπροπυλο

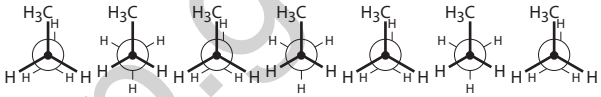
3-14



3,3,4,5-Τετραμεθυλοεπτάνιο

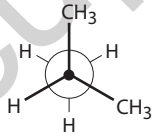
3-15



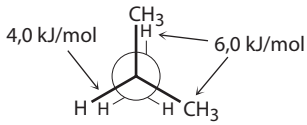


3-16

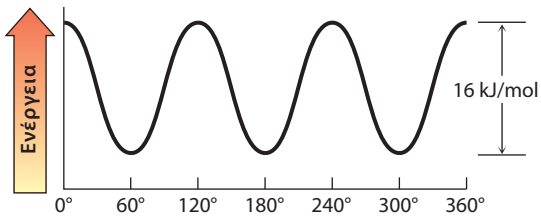
(α)



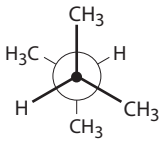
(β)



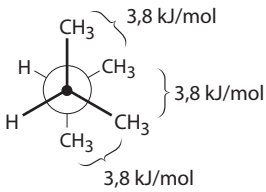
(γ), (δ)



3-17



3-18



Σύνολο: 11,4 kJ/mol

www.cup.gr

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

4-1 **(α)** 1,4-Διμεθυλοκυκλοεξάνιο

(β) 1-Μεθυλο-3-προπυλοκυκλοπεντάνιο

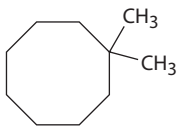
(γ) 3-Κυκλοβουτυλοπεντάνιο

(δ) 1-Βρωμο-4-αιθυλοκυκλοδεκάνιο

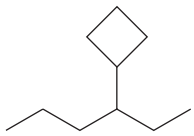
(ε) 1-Ισοπροπυλο-2-μεθυλοκυκλοεξάνιο

(στ) 4-Βρωμο-1-*tert*-βουτυλο-2-μεθυλοκυκλοεπτάνιο

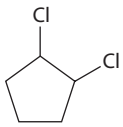
4-2 **(α)**



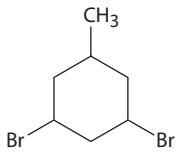
(β)



(γ)



(δ)

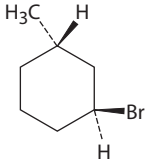


4-3 3-Αιθυλο-1,1-διμεθυλοκυκλοπεντάνιο

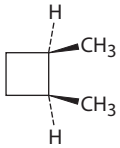
4-4 **(α)** *trans*-1-Χλωρο-4-μεθυλοκυκλοεξάνιο

(β) *cis*-1-Αιθυλο-3-μεθυλοκυκλοεπτάνιο

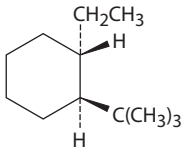
4-5 **(α)**



(β)



(γ)



4-6 Οι δύο ομάδες υδροξυλίου έχουν προσανατολισμό cis. Οι δύο πλευρικές αλυσίδες έχουν προσανατολισμό trans.

4-7 **(α)** *cis*-1,2-Διμεθυλοκυκλοπεντάνιο

(β) *cis*-1-Βρωμο-3-μεθυλοκυκλοβουτάνιο

4-8 Έξι αλληλεπιδράσεις. Το 21% του συνόλου της τάσης.

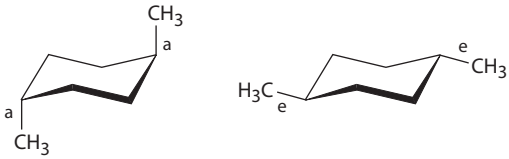
4-9 Το cis ισομερές είναι λιγότερο σταθερό επειδή οι δύο μεθυλομάδες είναι εκλειπτικές η μία ως προς την άλλη.

4-10 Δέκα εκλειπτικές αλληλεπιδράσεις, 40 kJ/mol.

4-11 Πιο σταθερή είναι η διαμόρφωση **(α)** επειδή οι μεθυλομάδες βρίσκονται στη μεγαλύτερη απόσταση μεταξύ τους.

4-12

4-13



4-14 Πριν από την αναστροφή του δακτυλίου, ο κόκκινος υποκαταστάτης και ο γαλάζιος βρίσκονται σε ισημερινή θέση και ο πράσινος σε αξονική θέση. Μετά την αναστροφή του δακτυλίου, ο κόκκινος και ο γαλάζιος είναι σε αξονική θέση και ο πράσινος σε ισημερινή θέση.

4-15 4,2 kJ/mol

4-16 Ο κυανο υποκαταστάτης κατευθύνεται προς τα πάνω.

4-17 Ισημερινά διαμορφωμερή = 70%, αξονικά διαμορφωμερή = 30%

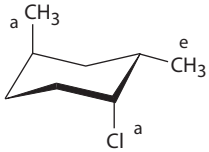
4-18 **(α)** 2,0 kJ/mol (το Cl είναι αξονικό)

(β) 11,4 kJ/mol (το CH_3 είναι αξονικό)

(γ) 2,0 kJ/mol (το Br είναι αξονικό)

(δ) 8,0 kJ/mol (το CH_2CH_3 είναι αξονικό)

4-19



1-Χλωρο-2,4-διμεθυλοκυκλοεξάνιο (η λιγότερο σταθερή διαμόρφωση ανακλίντρου)

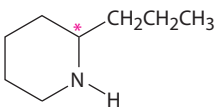
4-20 Το *trans*-δεκαλίνιο είναι πιο σταθερό διότι δεν παρουσιάζει καθόλου 1,3-διαξονικές αλληλεπιδράσεις.

4-21 Και οι δύο συμπυκνωμένοι δακτύλιοι είναι trans.

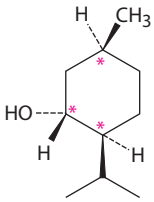
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

5-1 Χειρόμορφα: βίδα, υπόδημα

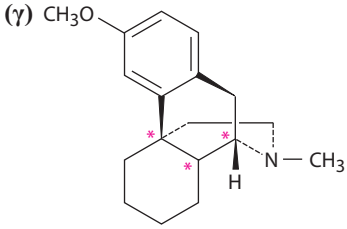
5-2 **(α)**



(β)



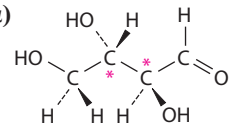
(γ)



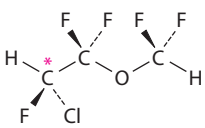
www.cup.gr

5-3

5-4 **(α)**



(β)



5-5 Αριστερόστροφη

5-6 + 16,1°

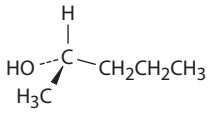
5-7 **(α)** $-Br$ **(β)** $-Br$
(γ) $-CH_2CH_3$ **(δ)** $-OH$
(ε) $-CH_2OH$ **(στ)** $-CH{=}O$

5-8 **(α)** $-OH$, $-CH_2CH_2OH$, $-CH_2CH_3$, $-H$
(β) $-OH$, $-CO_2CH_3$, $-CO_2H$, $-CH_2OH$
(γ) $-NH_2$, $-CN$, $-CH_2NHCH_3$, $-CH_2NH_2$
(δ) $-SSCH_3$, $-SH$, $-CH_2SCH_3$, $-CH_3$

5-9 **(α)** *S* **(β)** *R* **(γ)** *S*

5-10 **(α)** *S* **(β)** *S* **(γ)** *R*

5-11



5-12 *S*

5-13 Η ένωση **(α)** είναι η 4-φωσφορική D-ερυθρόζη, η ένωση **(δ)** είναι το εναντιομερές της και οι ενώσεις **(β)** και **(γ)** είναι διαστερεομερή.

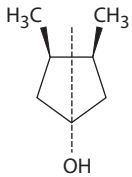
5-14 Πέντε στερεογονικά κέντρα και $2^5 = 32$ στερεοϊσομερή

5-15 *S*, *S*

5-16 Οι ενώσεις **(α)** και **(δ)** είναι μεσο-ενώσεις.

5-17 Οι ενώσεις **(α)** και **(γ)** διαθέτουν μεσο-μορφές.

5-18



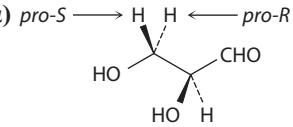
Μεσο-ένωση

5-19 Το προϊόν διατηρεί τη στερεοχημική απεικόνιση *S*, επειδή το στερεογονικό κέντρο δεν επηρεάζεται.

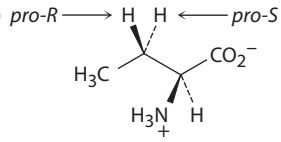
5-20 Δύο διαστερεομερή άλατα: (*R*)-γαλακτικό οξύ με (*S*)-1-φαινυλαιθυλαμίνη και (*S*)-γαλακτικό οξύ με (*S*)-1-φαινυλαιθυλαμίνη

5-21 **(α)** Συντακτικά ισομερή
(β) Διαστερεομερή

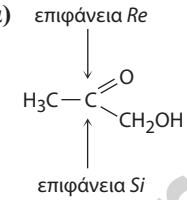
5-22 **(α)**



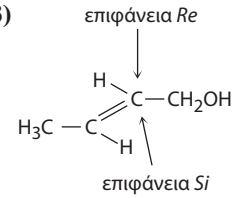
(β)



5-23 **(α)**



(β)



5-24 (*S*)-Γαλακτικό ιόν

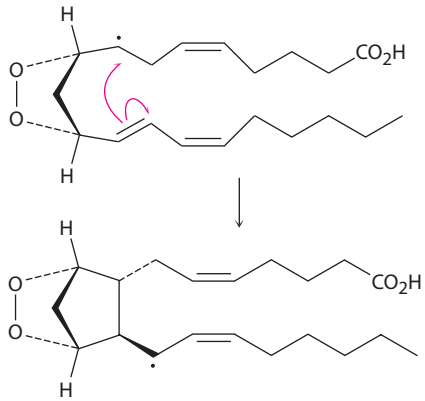
5-25 Το $-OH$ προστίθεται από την επιφάνεια *Re* του C2, και το $-H$ από την επιφάνεια *Re* του C3. Η συνολική αντίδραση πραγματοποιείται με στερεοχημεία anti.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

6-1 **(α)** Υποκατάσταση **(β)** Απόσπαση **(γ)** Προσθήκη

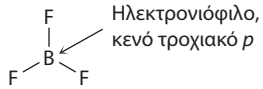
6-2 1-Χλωρο-2-μεθυλοπεντάνιο, 2-χλωρο-2-μεθυλοπεντάνιο, 3-χλωρο-2-μεθυλοπεντάνιο, 2-χλωρο-4-μεθυλοπεντάνιο, 1-χλωρο-4-μεθυλοπεντάνιο

6-3



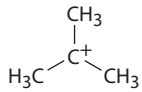
6-4 **(α)** Ο άνθρακας είναι ηλεκτρονιόφιλος. **(β)** Το θείο είναι πυρηνόφιλο. **(γ)** Τα άζωτα είναι πυρηνόφιλα. **(δ)** Το οξυγόνο είναι πυρηνόφιλο και ο άνθρακας ηλεκτρονιόφιλος.

6-5



6-6 Βρωμοκυκλοεξάνιο, χλωροκυκλοεξάνιο

6-7

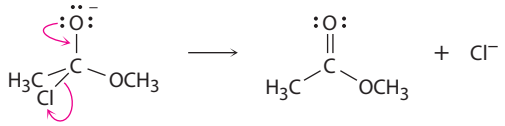


www.cup.gr

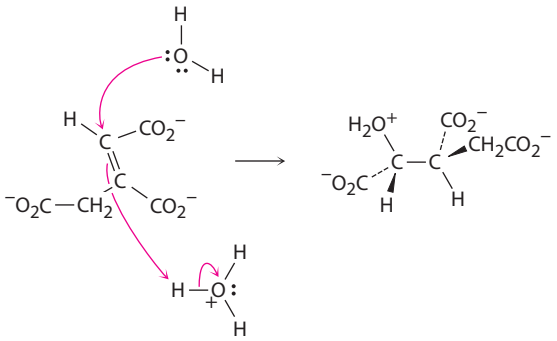
6-8 **(α)** $Cl—Cl + :NH_3 \rightleftharpoons ClNH_3^+ + Cl^-$

(β) $CH_3\ddot{O}:^- + H_3C—Br \longrightarrow CH_3\ddot{O}CH_3 + Br^-$

(γ)



6-9

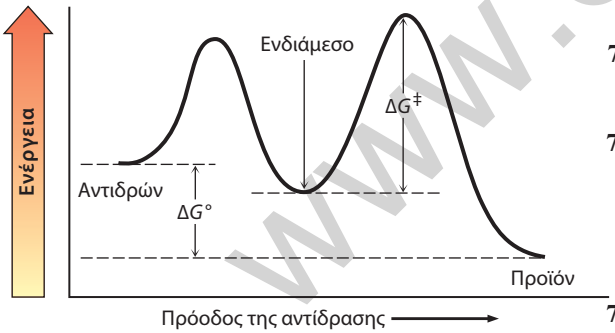


6-10 Ευνοείται η αντίδραση με αρνητική $\Delta G°$.

6-11 Η αντίδραση με τη μεγαλύτερη K_{eq} είναι περισσότερο εξεργονική.

6-12 Η αντίδραση με τη χαμηλότερη $\Delta G^{\ddagger}$ είναι ταχύτερη.

6-13



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

7-1 **(α)** 1 **(β)** 2 **(γ)** 2

7-2 **(α)** 5 **(β)** 5 **(γ)** 3 **(δ)** 1 **(ε)** 6 **(στ)** 5

7-3 $C_{16}H_{13}ClN_2O$

7-4 **(α)** 3,4,4-Τριμεθυλο-1-πεντένιο

(β) 3-Μεθυλο-3-εξένιο

(γ) 4,7-Διμεθυλο-2,5-οκταδιένιο

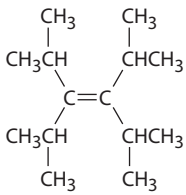
(δ) 6-Αιθυλο-7-μεθυλο-4-εννεένιο

7-5 **(α)** $H_2C{=}CHCH_2CH_2C(CH_3){=}CH_2$

(β) $CH_3CH_2CH_2CH{=}CC(CH_3)_3(CH_2CH_3)$

(γ) $CH_3CH{=}CHCH{=}CHC(CH_3)_2{-}C{=}CH_2$

(δ)



7-6 **(α)** 1,2-Διμεθυλοκυκλοεξένιο

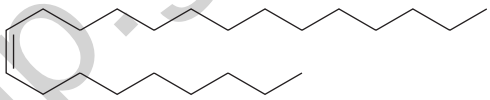
(β) 4,4-Διμεθυλοκυκλοεπτένιο

(γ) 3-Ισοπροπυλοκυκλοπεντένιο

7-7 **(α)** 2,5,5-Τριμεθυλοεξ-2-ένιο

(β) 2,3-Διμεθυλοκυκλοεξα-1,3-διένιο

7-8



7-9 Οι ενώσεις **(γ)**, **(ε)** και **(στ)** έχουν cis–trans ισομερή.

7-10 **(α)** *cis*-4,5-Διμεθυλο-2-εξένιο

(β) *trans*-6-Μεθυλο-3-επτένιο

7-11 **(α)** $—CH_3$ **(β)** $—Cl$ **(γ)** $—CH{=}CH_2$

(δ) $—OCH_3$ **(ε)** $—CH{=}O$ **(στ)** $—CH{=}O$

7-12 **(α)** $—Cl, —OH, —CH_3, —H$

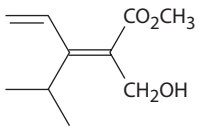
(β) $—CH_2OH, —CH{=}CH_2, —CH_2CH_3, —CH_3$

(γ) $—CO_2H, —CH_2OH, —C{\equiv}N, —CH_2NH_2$

(δ) $—CH_2OCH_3, —C{\equiv}N, —C{\equiv}CH, —CH_2CH_3$

7-13 **(α)** *Z* **(β)** *E* **(γ)** *Z* **(δ)** *E*

7-14



Z

7-15 **(α)** Το 2-μεθυλοπροπένιο είναι σταθερότερο από το 1-βουτένιο.

(β) Το *trans*-2-εξένιο είναι σταθερότερο από το *cis*-2-εξένιο.

(γ) Το 1-μεθυλοκυκλοεξένιο είναι σταθερότερο από το 3-μεθυλοκυκλοεξένιο.

7-16 **(α)** Χλωροκυκλοεξάνιο

(β) 2-Βρωμο-2-μεθυλοπεντάνιο

(γ) 4-Μεθυλο-2-πεντανόλη

(δ) 1-Βρωμο-1-μεθυλοκυκλοεξάνιο

www.cup.gr

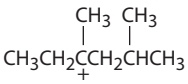
7-17 **(α)** Κυκλοπεντένιο

(β) 1-Αιθυλοκυκλοεξένιο ή αιθυλιδενοκυκλοεξάνιο

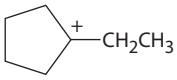
(γ) 3-Εξένιο

(δ) Βινυλοκυκλοεξάνιο (κυκλοεξυλοαιθυλένιο)

7-18 **(α)**



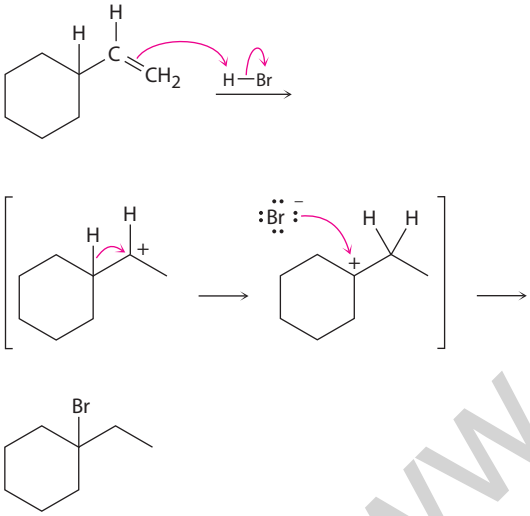
(β)



7-19 Στη διαμόρφωση που απεικονίζεται, μόνον ο δεσμός C—H της μεθυλομάδας που είναι παράλληλος με το τροχιακό *p* του καρβοκατιόντος μπορεί να συμμετάσχει στο υπερσυζυγιακό φαινόμενο.

7-20 Το δεύτερο στάδιο είναι εξεργονικό. Η μεταβατική κατάσταση μοιάζει με το καρβοκατιόν.

7-21



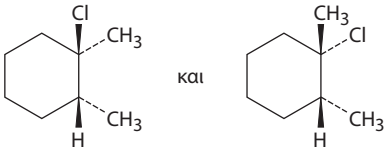
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8

8-1 2-Μεθυλο-2-βουτένιο και 2-μεθυλο-1-βουτένιο

8-2 Πέντε

8-3 *trans*-1,2-Διχλωρο-1,2-διμεθυλοκυκλοεξάνιο

8-4



8-5 *trans*-2-Βρωμοκυκλοπεντανόλη

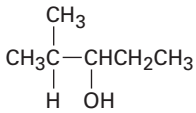
8-6 Markovnikov

8-7 **(α)** 2-Πεντανόλη **(β)** 2-Μεθυλο-2-πεντανόλη

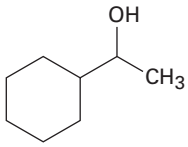
8-8 **(α)** Οξυυδραργύρωση του 2-μεθυλο-1-εξενίου ή του 2-μεθυλο-2-εξενίου

(β) Οξυυδραργύρωση του κυκλοεξυλοαιθυλενίου ή υδροβορίωση του αιθυλιδενοκυκλοεξανίου

8-9 **(α)**



(β)

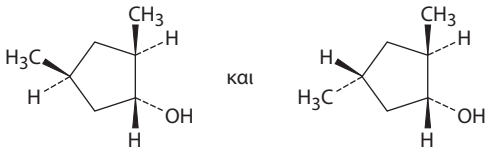


8-10 **(α)** 3-Μεθυλο-1-βουτένιο

(β) 2-Μεθυλο-2-βουτένιο

(γ) Μεθυλενοκυκλοεξάνιο

8-11

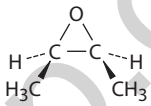


8-12 **(α)** 2-Μεθυλοπεντάνιο

(β) 1,1-Διμεθυλοκυκλοπεντάνιο

(γ) *tert*-Βουτυλοκυκλοεξάνιο

8-13



cis-2,3-Εποξυβουτάνιο

8-14 **(α)** 1-Μεθυλοκυκλοεξένιο

(β) 2-Μεθυλο-2-πεντένιο

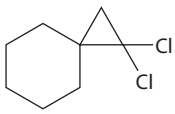
(γ) 1,3-Βουταδιένιο

8-15 **(α)** $CH_3COCH_2CH_2CH_2CH_2CO_2H$

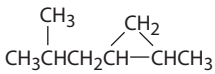
(β) $CH_3COCH_2CH_2CH_2CH_2CHO$

8-16 **(α)** 2-Μεθυλοπροπένιο **(β)** 3-Εξένιο

8-17 **(α)**

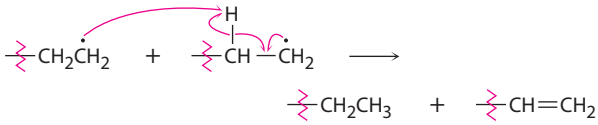


(β)



8-18 **(α)** $H_2C{=}CHOCH_3$ **(β)** $ClCH{=}CHCl$

8-19



8-20 Ένα οπτικώς ανενεργό μείγμα δύο ρακεμικών ζευγών στερεοϊσομερών: (2*R*,4*R*) + (2*S*,4*S*) και (2*R*,4*S*) + (2*S*,4*R*), σε αναλογία διαφορετική από 50:50

8-21 Ένα μείγμα δύο ρακεμικών ζευγών στερεοϊσομερών: (1*S*,3*R*) + (1*R*,3*S*) και (1*S*,3*S*) + (1*R*,3*R*), σε αναλογία διαφορετική από 50:50

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9

9-1 **(α)** 2,5-Διμεθυλο-3-εξύνιο

(β) 3,3-Διμεθυλο-1-βουτύνιο

www.cup.gr

(γ) 3,3-Διμεθυλο-4-οκτύνιο

(δ) 2,5,5-Τριμεθυλο-3-επτύνιο

(ε) 6-Ισοπροπυλοκυκλοδεκύνιο

(στ) 2,4-Οκταδιεν-6-ύνιο

9-2 1-Εξύνιο, 2-εξύνιο, 3-εξύνιο, 3-μεθυλο-1-πεντύνιο, 4-μεθυλο-1-πεντύνιο 4-μεθυλο-2-πεντύνιο, 3,3-διμεθυλο-1-βουτύνιο

9-3 **(α)** 1,1,2,2-Τετραχλωροπεντάνιο

(β) 1-Βρωμο-1-κυκλοπεντυλοαιθυλένιο

(γ) 2-Βρωμο-2-επτένιο και 3-βρωμο-2-επτένιο

9-4 **(α)** 4-Οκτανόνη

(β) 2-Μεθυλο-4-οκτανόνη και 7-μεθυλο-4-οκτανόνη

9-5 **(α)** 1-Πεντύνιο **(β)** 2-Πεντύνιο

9-6 **(α)** $C_6H_5C{\equiv}CH$ **(β)** 2,5-Διμεθυλο-3-εξύνιο

9-7 **(α)** Ενυδάτωση του φαινυλοακετυλενίου καταλυόμενη από θειικό υδράργυρο.

(β) Υδροβορίωση/οξείδωση του κυκλοπεντυλοακετυλενίου.

9-8 **(α)** Αναγωγή του 2-οκτυνίου με Li/NH_3.

(β) Αναγωγή του 3-επτυνίου με H_2/καταλύτη Lindlar.

(γ) Αναγωγή του 3-μεθυλο-1-πεντυνίου.

9-9 Όχι: **(α)**, **(γ)**, **(δ)**. Ναι: **(β)**

9-10 **(α)** 1-Πεντύνιο + CH_3I, ή προπύνιο + $CH_3CH_2CH_2I$

(β) 3-Μεθυλο-1-βουτύνιο + CH_3CH_2I

(γ) Κυκλοεξυλοακετυλένιο + CH_3I

9-11

$$CH_3C{\equiv}CH \xrightarrow[2.\ CH_3I]{1.\ NaNH_2} CH_3C{\equiv}CCH_3$$

$$\xrightarrow[\text{καταλύτης Lindlar}]{H_2} \textit{cis}\text{-}CH_3CH{=}CHCH_3$$

9-12 **(α)** $KMnO_4$, H_3O^+

(β) H_2/Lindlar

(γ) 1. H_2/Lindlar 2. HBr

(δ) 1. H_2/Lindlar 2. BH_3 3. NaOH, H_2O_2

(ε) 1. H_2/Lindlar 2. Cl_2

(στ) O_3

9-13 **(α)** 1. $HC{\equiv}CH + NaNH_2$

2. $CH_3(CH_2)_6CH_2Br$ 3. 2 H_2/Pd

(β) 1. $HC{\equiv}CH + NaNH_2$

2. $(CH_3)_3CCH_2CH_2I$ 3. 2 H_2/Pd

(γ) 1. $HC{\equiv}CH + NaNH_2$

2. $CH_3CH_2CH_2CH_2I$ 3. BH_3 4. H_2O_2

(δ) 1. $HC{\equiv}CH + NaNH_2$

2. $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2I$ 3. $HgSO_4$, H_3O^+

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10

10-1 **(α)** 1-Ιωδοβουτάνιο

(β) 1-Χλωρο-3-μεθυλοβουτάνιο

(γ) 1,5-Διβρωμο-2,2-διμεθυλοπεντάνιο

(δ) 1,3-Διχλωρο-3-μεθυλοβουτάνιο

(ε) 1-Χλωρο-3-αιθυλο-4-ιωδοπεντάνιο

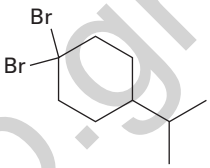
(στ) 2-Βρωμο-5-χλωροεξάνιο

10-2 **(α)** $CH_3CH_2CH_2C(CH_3)_2CH(Cl)CH_3$

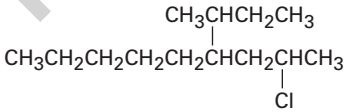
(β) $CH_3CH_2CH_2C(Cl)_2CH(CH_3)_2$

(γ) $CH_3CH_2C(Br)(CH_2CH_3)_2$

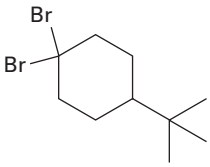
(δ)



(ε)



(στ)



10-3 Χειρόμορφες ενώσεις: 1-χλωρο-2-μεθυλοπεντάνιο, 3-χλωρο-2-μεθυλοπεντάνιο, 2-χλωρο-4-μεθυλοπεντάνιο,

Μη χειρόμορφες ενώσεις: 2-χλωρο-2-μεθυλοπεντάνιο, 1-χλωρο-4-μεθυλοπεντάνιο

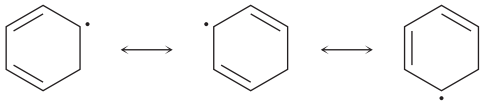
10-4 1-Χλωρο-2-μεθυλοβουτάνιο (29%),

1-χλωρο-3-μεθυλοβουτάνιο (14%),

2-χλωρο-2-μεθυλοβουτάνιο (24%),

2-χλωρο-3-μεθυλοβουτάνιο (33%)

10-5



10-6 Η ενδιάμεση αλλυλική ρίζα αντιδρά στην πιο προσβάσιμη θέση με σχηματισμό του πιο υποκατεστημένου διπλού δεσμού.

www.cup.gr

10-7 **(α)** 3-Βρωμο-5-μεθυλοκυκλοεπτένιο και 3-βρωμο-6-μεθυλοκυκλοεπτένιο

(β) Τέσσερα προϊόντα

10-8 **(α)** 2-Μεθυλο-2-προπανόλη + HCl

(β) 4-Μεθυλο-2-πεντανόλη + PBr_3

(γ) 5-Μεθυλο-1-πεντανόλη + PBr_3

(δ) 3,3-Διμεθυλοκυκλοπεντανόλη + HF, πυριδίνη

10-9 Πραγματοποιούνται και οι δυο αντιδράσεις.

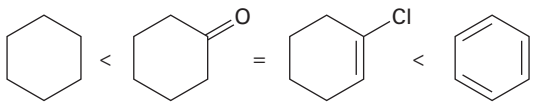
10-10 Αντίδραση του αντιδραστηρίου Grignard με D_2O.

10-11 **(α)** 1. NBS 2. $(CH_3)_2CuLi$

(β) 1. Li 2. CuI 3. $CH_3CH_2CH_2CH_2Br$

(γ) 1. BH_3 2. H_2O_2, NaOH 3. PBr_3,
4. Li, κατόπιν CuI, 5. $CH_3(CH_2)_4Br$

10-12 **(α)**



(β) $CH_3CH_2NH_2$ < $H_2NCH_2CH_2NH_2$ < $CH_3C{\equiv}N$

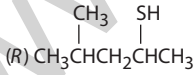
10-13 **(α)** Αναγωγή **(β)** Τίποτα από τα δύο

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 11

11-1 Οξικός (*R*)-1-μεθυλοπεντυλεστέρας
$CH_3CO_2CH(CH_3)CH_2CH_2CH_2CH_3$

11-2 (*S*)-2-Βουτανόλη

11-3 (*S*)-2-Βρωμο-4-μεθυλοπεντάνιο ⟶



11-4 **(α)** 1-Ιωδοβουτάνιο

(β) 1-Βουτανόλη

(γ) 1-Εξύνιο

(δ) Βρωμιούχο βουτυλαμμώνιο

11-5 **(α)** $(CH_3)_2N^-$ **(β)** $(CH_3)_3N$ **(γ)** H_2S

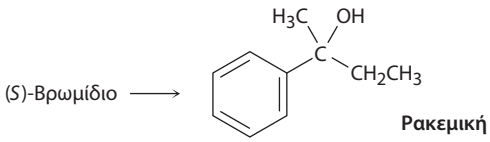
11-6 $CH_3OTos > CH_3Br > (CH_3)_2CHCl > (CH_3)_3CCl$

11-7 Παρόμοια με τους πρωτικούς διαλύτες

11-8 Ρακεμικός οξικός 1-αιθυλο-1-μεθυλοεξυλεστέρας

11-9 90,1% ρακεμοποίηση, 9,9 % αναστροφή

11-10

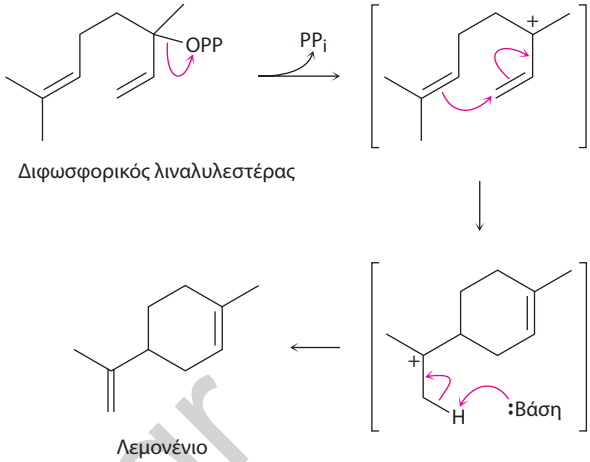


11-11 $H_2C{=}CHCH(Br)CH_3 > CH_3CH(Br)CH_3 > CH_3CH_2Br > H_2C{=}CHBr$

11-12 Σχηματίζεται το ίδιο ενδιάμεσο αλλυλικό καρβοκατιόν

11-13 **(α)** S_N1 **(β)** S_N2

11-14



11-15 **(α)** Κύριο: 2-μεθυλο-2-πεντένιο,
δευτερεύον: 4-μεθυλο-2-πεντένιο,

(β) Κύριο: 2,3,5-τριμεθυλο-2-εξένιο,
δευτερεύοντα: 2,3,5-τριμεθυλο-3-εξένιο και
2-ισοπροπυλο-4-μεθυλο-1-πεντένιο

(γ) Κύριο: αιθυλιδενοκυκλοεξάνιο,
δευτερεύον: κυκλοεξυλοαιθυλένιο

11-16 **(α)** 1-Βρωμο-3,6-διμεθυλοεπτάνιο

(β) 4-Βρωμο-1,2-διμεθυλοκυκλοπεντάνιο

11-17 (*Z*)-1-Βρωμο-1,2-διφαινυλοαιθυλένιο

11-18 (*Z*)-3-Μεθυλο-2-πεντένιο

11-19 Το cis ισομερές αντιδρά γρηγορότερα διότι το βρώμιο βρίσκεται σε αξονική θέση

11-20 **(α)** S_N2 **(β)** E2 **(γ)** S_N1 **(δ)** E1cB

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 12

12-1 $C_{19}H_{28}O_2$

12-2 **(α)** 2-Μεθυλο-2-πεντένιο **(β)** 2-Εξένιο

12-3 **(α)** 43, 71 **(β)** 82 **(γ)** 58 **(δ)** 86

12-4 102 (M^+), 84 (αφυδάτωση), 87 (α-σχάση), 59 (α-σχάση)

12-5 Η ενέργεια των ακτίνων X είναι υψηλότερη. Η τιμή του μήκους κύματος $\lambda = 9{,}0 \times 10^{-6}$ m είναι ενεργειακά υψηλότερη.

12-6 **(α)** $2{,}4 \times 10^6$ kJ/mol **(β)** $4{,}0 \times 10^4$ kJ/mol
(γ) $2{,}4 \times 10^3$ kJ/mol **(δ)** $2{,}8 \times 10^2$ kJ/mol
(ε) 6,0 kJ/mol **(στ)** $4{,}0 \times 10^{-2}$ kJ/mol

www.cup.gr

12-7 **(α)** Κετόνη ή αλδεΰδη **(β)** Νιτροένωση **(γ)** Καρβοξυλικό οξύ

12-8 **(α)** Η CH_3CH_2OH έχει μια απορρόφηση –OH

(β) Το 1-εξένιο έχει μια απορρόφηση διπλού δεσμού

(γ) Το $CH_3CH_2CO_2H$ έχει μια πολύ ευρεία απορρόφηση —OH

12-9 1.450-1.600 cm^{-1}: αρωματικός δακτύλιος, 2.100 cm^{-1}: C≡C, 3.300 cm^{-1}: C≡C—H

12-10 **(α)** 1.715 cm^{-1} **(β)** 1.730, 2.100, 3.300 cm^{-1} **(γ)** 1.720, 2.500-3.100, 3.400-3.650 cm^{-1}

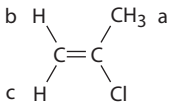
12-11 1.690, 1.650, 2.230 cm^{-1}

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 13

13-1 Για το ^{19}F: $7,5 \times 10^{-5}$ kJ/mol και για το ^{1}H: $8,0 \times 10^{-5}$ kJ/mol.

13-2 $1,2 \times 10^{-4}$ kJ/mol

13-3 Τα βινυλικά πρωτόνια C—H δεν είναι ισοδύναμα.

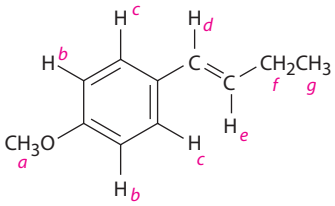


13-4 **(α)** 7,27 δ **(β)** 3,05 δ **(γ)** 3,46 δ **(δ)** 5,30 δ

13-5 **(α)** 420 Hz **(β)** 2,1 δ **(γ)** 1.050 Hz

13-6 **(α)** 1,43 δ **(β)** 2,17 δ **(γ)** 7,37 δ **(δ)** 5,30 δ **(ε)** 9,70 δ **(στ)** 2,12 δ

13-7 Επισημαίνονται επτά είδη πρωτονίων. Τα είδη και το αναμενόμενο εύρος απορρόφησης του καθενός είναι: ***α:*** αιθερικό, 3,5–4,5 δ ***β:*** αρυλο, 6,5–8,0 δ ***γ:*** αρυλο, 6,5–8,0 δ ***δ:*** βινυλικά, 4,5–6,5 δ ***ε:*** βινυλικά, 4,5–6,5 δ ***στ:*** αλειφατικά (δευτεροταγή), 1,2–1,6 δ ***ζ:*** αλειφατικά (πρωτοταγή), 0,7–1,3 δ.



13-8 Δύο κορυφές σε αναλογία 3:2

13-9 **(α)** —$CHBr_2$ τετραπλή, —CH_3 διπλή

(β) CH_3O— απλή, —OCH_2— τριπλή, —CH_2Br τριπλή

(γ) $ClCH_2$– τριπλή, —CH_2— πενταπλή

(δ) CH_3— τριπλή, —CH_2— τετραπλή, —CH— επταπλή, $(CH_3)_2$ διπλή

(ε) CH_3— τριπλή, —CH_2— τετραπλή, —CH— επταπλή, $(CH_3)_2$ διπλή

(στ) =CH τριπλή, —CH_2— διπλή, αρωματικά C—H, δύο πολλαπλές

13-10 **(α)** CH_3OCH_3 **(β)** $CH_3CH(Cl)CH_3$

(γ) $ClCH_2CH_2OCH_2CH_2Cl$

(δ) $CH_3CH_2CO_2CH_3$ ή $CH_3CO_2CH_2CH_3$

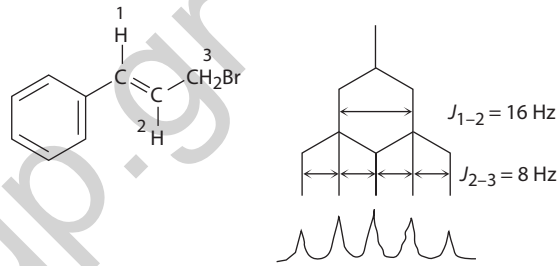
13-11 $CH_3CH_2OCH_2CH_3$

13-12 **(α)** Εναντιοτοπικά **(β)** Διαστερεοτοπικά **(γ)** Διαστερεοτοπικά **(δ)** Διαστερεοτοπικά **(ε)** Διαστερεοτοπικά **(στ)** Ομοτοπικά

13-13 **(α)** 2 **(β)** 4 **(γ)** 3 **(δ)** 4 **(ε)** 5 **(στ)** 3

13-14 4

13-15 J_{1-2} = 16 Hz, J_{2-3} = 8 Hz



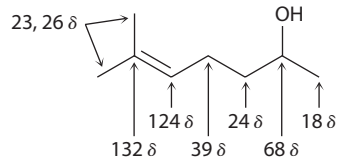
13-16 Το 1-χλωρο-1-μεθυλοκυκλοεξάνιο έχει μια απλή απορρόφηση μεθυλίου

13-17 **(α)** 4 **(β)** 7 **(γ)** 4 **(δ)** 5 **(ε)** 5 **(στ)** 7

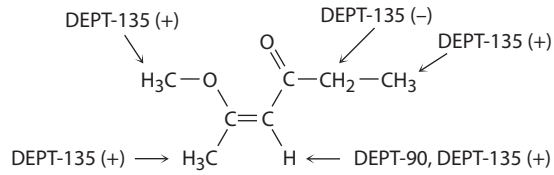
13-18 **(α)** 1,3-Διμεθυλοκυκλοπεντένιο **(β)** 2-Μεθυλοπεντάνιο **(γ)** 1-Χλωρο-2-μεθυλοπροπάνιο

13-19 —CH_3 9,3 δ. —CH_2— 27,6 δ. C=O174,6 δ. —OCH_3 51,4 δ

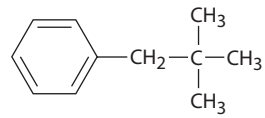
13-20



13-21



13-22



13-23 Ένα φάσμα DEPT-90 θα παρουσίαζε δύο απορροφήσεις για το αντι-Markovnikov προϊόν (RCH=CHBr), αλλά καμία απορρόφηση για το προϊόν Markovnikov (RBrC = CH_2).

www.cup.gr

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 14

14-1 Η αναμενόμενη $\Delta H°_{\text{υδρογ.}}$ για το αλλένιο είναι –252 kJ/mol. Το αλλένιο είναι πιο ασταθές από ένα μη συζυγιακό διένιο, το οποίο με τη σειρά του είναι πιο ασταθές από ένα συζυγιακό διένιο.

14-2 1-Χλωρο-2-πεντένιο, 3-χλωρο-1-πεντένιο, 4-χλωρο-2-πεντένιο

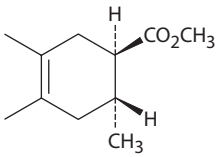
14-3 Και στις δύο υπερισχύει το 4-χλωρο-2-πεντένιο.

14-4 1,2-Προσθήκη: 6-βρωμο-1,6-διμεθυλοκυκλοεξένιο
1,4-Προσθήκη: 3-βρωμο-1,2- διμεθυλοκυκλοεξένιο

14-5 Η αλληλομετατροπή συμβαίνει μέσω διάστασης S_N1 προς ένα κοινό ενδιάμεσο καρβοκατιόν.

14-6 Ο διπλός δεσμός είναι περισσότερο υποκατεστημένος.

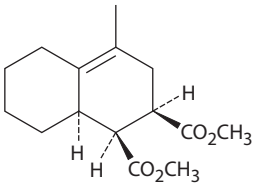
14-7



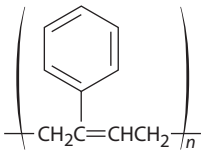
14-8 Καλά διενόφιλα: **(α)**, **(δ)**

14-9 Η ένωση **(α)** έχει διαμόρφωση *s*-cis. Η ένωση **(γ)** μπορεί να μετατραπεί μέσω περιστροφής στη *s*-cis.

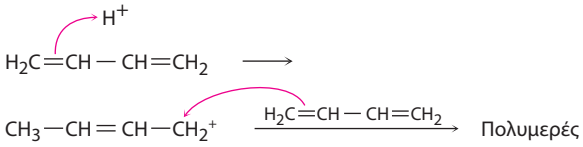
14-10



14-11



14-12



14-13 300–600 kJ/mol. Η ενέργεια UV είναι μεγαλύτερη από την ενέργεια IR ή την ενέργεια NMR.

14-14 $1{,}46 \times 10^{-5}$ M

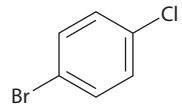
14-15 Όλες εκτός της **(α)** έχουν απορροφήσεις UV.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 15

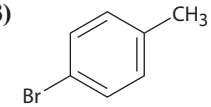
15-1 **(α)** Meta **(β)** Para **(γ)** Ortho

15-2 **(α)** *m*-Βρωμοχλωροβενζόλιο
(β) (3-Μεθυλοβουτυλο)βενζόλιο
(γ) *p*-Βρωμοανιλίνη
(δ) 2,5-Διχλωροτολουόλιο
(ε) 1-Αιθυλο-2,4-δινιτροβενζόλιο
(στ) 1,2,3,5-Τετραμεθυλοβενζόλιο

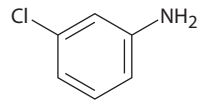
15-3 **(α)**



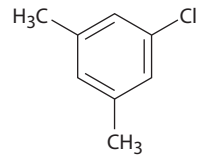
(β)



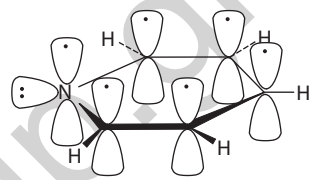
(γ)



(δ)



15-4 Η πυριδίνη έχει μια αρωματική εξάδα ηλεκτρονίων.



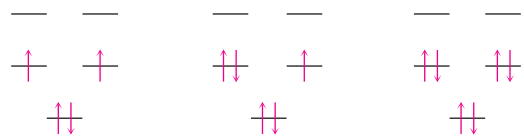
Πυριδίνη

15-5 Το κυκλοδεκαπενταένιο δεν είναι επίπεδο, λόγω στερεοχημικών αλληλεπιδράσεων.

15-6 Όλοι οι δεσμοί C–C είναι ισοδύναμοι. Και στα δύο φάσματα ^{1}H και ^{13}C NMR υπάρχει μία κορυφή.

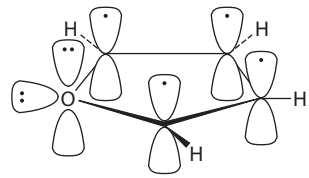
15-7 Το διανιόν του κυκλοοκτατετραενίου είναι αρωματικό (δέκα ηλεκτρόνια *π*) και επίπεδο.

15-8



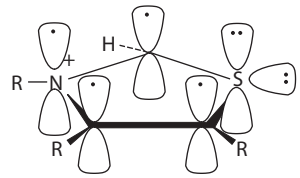
Κατιόν **Ρίζα** **Ανιόν**

15-9

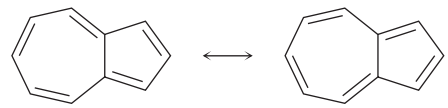


Φουράνιο

15-10 Ο θειαζολικός δακτύλιος έχει έξι *π* ηλεκτρόνια.



15-11



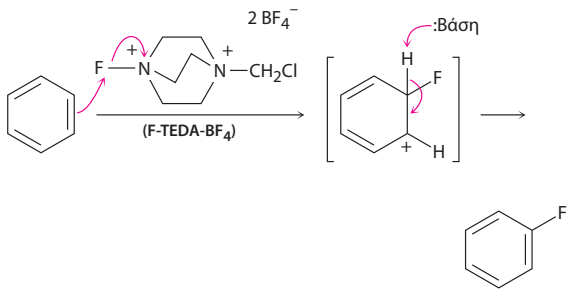
www.cup.gr

15-12 Καθένα από τα τρία άτομα αζώτου στους διπλούς δεσμούς συνεισφέρει ένα ηλεκτρόνιο. Το εναπομένον άτομο αζώτου συνεισφέρει δύο ηλεκτρόνια.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 16

16-1 *o*-, *m*- και *p*-Βρωμοτολουόλιο

16-2



16-3 *o*-Ξυλόλιο: 2. *p*-Ξυλόλιο: 1. *m*-Ξυλόλιο: 3

16-4 Το D^+ πραγματοποιεί αντιδράσεις ηλεκτρονιόφιλης αρωματικής υποκατάστασης στον δακτύλιο.

16-5 Δεν θα παρατηρηθεί αναδιάταξη στις περιπτώσεις **(α)**, **(β)** και **(ε)**

16-6 *tert*-Βουτυλοβενζόλιο

16-7 **(α)** $(CH_3)_2CHCOCl$ **(β)** PhCOCl

16-8 **(α)** Φαινόλη > Τολουόλιο > Βενζόλιο > Νιτροβενζόλιο

(β) Φαινόλη > Βενζόλιο > Χλωροβενζόλιο > Βενζοϊκό οξύ

(γ) Ανιλίνη > Βενζόλιο > Βρωμοβενζόλιο > Βενζαλδεΰδη

16-9 **(α)** *o*- και *p*-Βρωμονιτροβενζόλιο

(β) *m*-Βρωμονιτροβενζόλιο

(γ) *o*- και *p*-Χλωροφαινόλη

(δ) *o*- και *p*-Βρωμοανιλίνη

16-10 Τα αλκυλοβενζόλια είναι πιο δραστικά από το βενζόλιο, αλλά τα ακυλοβενζόλια είναι λιγότερο δραστικά.

16-11 Το τολουόλιο είναι πιο δραστικό. Η τριφθορομεθυλο ομάδα είναι δέκτης ηλεκτρονίων.

16-12 Το μονήρες ζεύγος ηλεκτρονίων του αζώτου προσφέρεται μέσω συντονισμού στο γειτονικό καρβονύλιο και είναι λιγότερο διαθέσιμο για συντονισμό με τον αρωματικό δακτύλιο.

16-13 Το ενδιάμεσο meta ευνοείται περισσότερο.

16-14 **(α)** Ortho και para ως προς την ομάδα $-OCH_3$

(β) Ortho και para ως προς την ομάδα $-NH_2$

(γ) Ortho και para ως προς την ομάδα $-Cl$

16-15 **(α)** Η αντίδραση πραγματοποιείται ortho και para ως προς την ομάδα $-CH_3$.

(β) Η αντίδραση πραγματοποιείται ortho και para ως προς την ομάδα $-OCH_3$.

16-16 Η φαινόλη αποπρωτονιώνεται από το KOH και σχηματίζεται ένα ανιόν, το οποίο πραγματοποιεί πυρηνόφιλη ακυλο υποκατάσταση στο φθορονιτροβενζόλιο.

16-17 Μόνο ένα ενδιάμεσο βενζυνίου μπορεί να σχηματιστεί από το *p*-βρωμοτολουόλιο. Από το *m*-βρωμοτολουόλιο μπορούν να προκύψουν δύο ενδιάμεσα βενζυνίου.

16-18 **(α)** *m*-Νιτροβενζοϊκό οξύ

(β) *p*-*tert*-Βουτυλοβενζοϊκό οξύ

16-19 Μια βενζυλική ρίζα είναι πιο σταθερή σε σχέση με μια πρωτοταγή αλκυλο ρίζα κατά 52 kJ/mol και είναι παρόμοιας σταθερότητας με μια αλλυλική ρίζα.

16-20 1. CH_3CH_2Cl, $AlCl_3$ 2. NBS 3. KOH, αιθανόλη

16-21 1. PhCOCl, $AlCl_3$ 2. H_2/Pd

16-22 **(α)** 1. HNO_3, H_2SO_4 2. Cl_2, $FeCl_3$
(β) 1. CH_3COCl, $AlCl_3$ 2. Cl_2, $FeCl_3$ 3. H_2/Pd
(γ) 1. CH_3CH_2COCl, $AlCl_3$ 2. Cl_2, $FeCl_3$ 3. H_2/Pd 4. HNO_3, H_2SO_4
(δ) 1. CH_3Cl, $AlCl_3$ 2. Br_2, $FeBr_3$ 3. SO_3, H_2SO_4

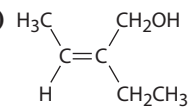
16-23 **(α)** Ακυλίωση Friedel-Crafts δεν πραγματοποιείται σε έναν απενεργοποιημένο δακτύλιο.

(β) Κατά την αλκυλίωση Friedel-Crafts με πρωτοταγή αλκυλαλογονίδια λαμβάνουν χώρα αναδιατάξεις. Η χλωρίωση πραγματοποιείται σε θέση ortho ως προς την αλκυλομάδα.

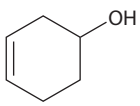
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 17

17-1 **(α)** 5-Μεθυλο-2,4-εξανοδιόλη
(β) 2-Μεθυλο-4-φαινυλο-2-βουτανόλη
(γ) 4,4-Διμεθυλοκυκλοεξανόλη
(δ) *trans*-2-Βρωμοκυκλοπεντανόλη
(ε) 4-Βρωμο-3-μεθυλοφαινόλη
(στ) 2-Κυκλοπεντεν-1-όλη

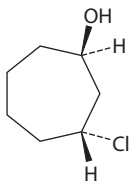
17-2 **(α)**



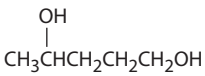
(β)



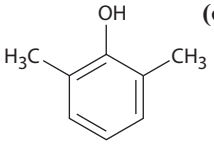
(γ)



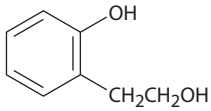
(δ)



(ε)



(στ)



www.cup.gr

17-3 Ο σχηματισμός δεσμών υδρογόνου είναι πιο δύσκολος σε παρεμποδισμένες αλκοόλες.

17-4 **(α)** $HC{\equiv}CH < (CH_3)_2CHOH < CH_3OH < (CF_3)_2CHOH$

(β) *p*-Μεθυλοφαινόλη < Φαινόλη < *p*-(Τριφθορομεθυλο)φαινόλη

(γ) Βενζυλική αλκοόλη < Φαινόλη < *p*-Υδροξυβενζοϊκό οξύ

17-5 Η ηλεκτρονιοελκτική νιτρο ομάδα σταθεροποιεί το ανιόν αλκοξειδίου, ενώ η ηλεκτρονιοδοτική μεθοξυ ομάδα το αποσταθεροποιεί.

17-6 **(α)** 2-Μεθυλο-3-πεντανόλη

(β) 2-Μεθυλο-4-φαινυλο-2-βουτανόλη

(γ) *meso*-5,6-Δεκανοδιόλη

17-7 **(α)** $NaBH_4$ **(β)** $LiAlH_4$ **(γ)** $LiAlH_4$

17-8 **(α)** Βενζαλδεΰδη ή βενζοϊκό οξύ (ή αντίστοιχος εστέρας)

(β) Ακετοφαινόνη **(γ)** Κυκλοεξανόνη

(δ) 2-Μεθυλοπροπανάλη ή 2-μεθυλοπροπανοϊκό οξύ (ή αντίστοιχος εστέρας)

17-9 **(α)** 1-Μεθυλοκυκλοπεντανόλη

(β) 1,1-Διφαινυλοαιθανόλη

(γ) 3-Μεθυλο-3-εξανόλη

17-10 **(α)** Ακετόνη + CH_3MgBr, ή οξικός αιθυλεστέρας + 2 CH_3MgBr

(β) Κυκλοεξανόνη + CH_3MgBr

(γ) 3-Πεντανόνη + CH_3MgBr, ή 2-βουτανόνη + CH_3CH_2MgBr, ή οξικός αιθυλεστέρας + 2 CH_3CH_2MgBr

(δ) 2-Βουτανόνη + PhMgBr, ή αιθυλο φαινυλο κετόνη + CH_3MgBr, ή ακετοφαινόνη + CH_3CH_2MgBr

(ε) Φορμαλδεΰδη + PhMgBr

(στ) Φορμαλδεΰδη + $(CH_3)_2CHCH_2MgBr$

17-11 Κυκλοεξανόνη + CH_3CH_2MgBr

17-12 1) *p*-TosCl χλωρίδιο, πυριδίνη. 2) NaCN

17-13 **(α)** 2-Μεθυλο-2-πεντένιο

(β) 3-Μεθυλοκυκλοεξένιο

(γ) 1-Μεθυλοκυκλοεξένιο

(δ) 2,3-Διμεθυλο-2-πεντένιο

(ε) 2-Μεθυλο-2-πεντένιο

17-14 **(α)** 1-Φαινυλοαιθανόλη

(β) 2-Μεθυλο-1-προπανόλη

(γ) Κυκλοπεντανόλη

17-15 **(α)** Εξανοϊκό οξύ, εξανάλη

(β) 2-Εξανόνη

(γ) Εξανοϊκό οξύ, δεν αντιδρά

17-16 Αντίδραση S_N2 του F^- στο άτομο του πυριτίου με αποβολή ανιόντος αλκοξειδίου.

17-17 Από την πρωτονίωση του 2-μεθυλοπροπενίου σχηματίζεται το *tert*-βουτυλο καρβοκατιόν, το οποίο πραγματοποιεί αντίδραση ηλεκτρονιόφιλης αρωματικής υποκατάστασης.

17-18 Εξαφάνιση της απορρόφησης της ομάδας —OH και εμφάνιση απορρόφησης οφειλόμενη στην ομάδα C=O.

17-19 **(α)** Απλή **(β)** Διπλή **(γ)** Τριπλή **(δ)** Διπλή **(ε)** Διπλή **(στ)** Απλή

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 18

18-1 **(α)** Διισοπροπυλο αιθέρας

(β) Κυκλοπεντυλο προπυλο αιθέρας

(γ) *p*-Βρωμοανισόλη ή 4-βρωμο-1-μεθοξυβενζόλιο

(δ) 1-Μεθοξυκυκλοεξένιο

(ε) Αιθυλο ισοβουτυλο αιθέρας

(στ) Αλλυλο βινυλο αιθέρας

18-2 Σχηματίζεται μείγμα διαιθυλο αιθέρα, διπροπυλο αιθέρα και αιθυλο προπυλο αιθέρα σε αναλογία 1:1:2.

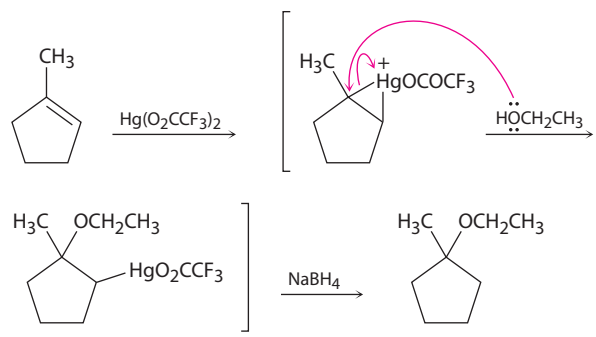
18-3 **(α)** $CH_3CH_2CH_2O^- + CH_3Br$

(β) $PhO^- + CH_3Br$

(γ) $(CH_3)_2CHO^- + PhCH_2Br$

(δ) $(CH_3)_3CCH_2O^- + CH_3CH_2Br$

18-4



18-5 **(α)** Οποιαδήποτε μέθοδος

(β) Η μέθοδος Williamson

(γ) Η μέθοδος αλκοξυυδραργύρωσης

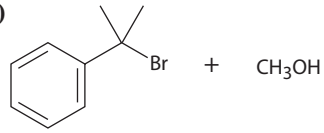
(δ) Η μέθοδος Williamson

18-6 **(α)** Βρωμοαιθάνιο > 2-Βρωμοπροπάνιο > Βρωμοβενζόλιο

(β) Βρωμοαιθάνιο > Χλωροαιθάνιο > 1-Ιωδοπροπένιο

www.cup.gr

18-7 **(α)**



(β)

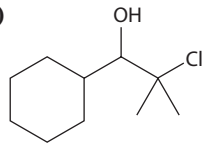
18-8 Πρωτονίωση του οξυγόνου, ακολουθούμενη από αντίδραση E1.

18-9 Τα Br^- και I^- είναι καλύτερα πυρηνόφιλα από το Cl^-.

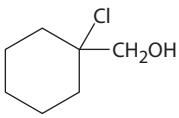
18-10 *o*-(1-Μεθυλοαλλυλο)φαινόλη

18-11 Από την εποξείδωση του *cis*-2-βουτενίου παράγεται *cis*-2,3-εποξυβουτάνιο, ενώ από την εποξείδωση του *trans*-2-βουτενίου παράγεται *trans*-2,3-εποξυβουτάνιο.

18-12 **(α)**



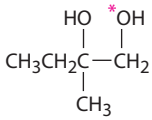
(β)



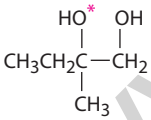
18-13 **(α)** 1-Μεθυλοκυκλοεξένιο + OsO_4, κατόπιν $NaHSO_3$

(β) 1-Μεθυλοκυκλοεξένιο+*m*-χλωροϋπεροξυβενζοϊκό οξύ, κατόπιν H_3O^+

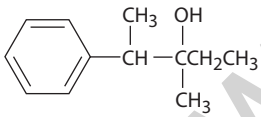
18-14 **(α)**



(β)



(γ)



18-16 **(α)** 2-Βουτανοθειόλη

(β) 2,2,6-Τριμεθυλο-4-επτανοθειόλη

(γ) 2-Κυκλοπεντενο-1-θειόλη

(δ) Αιθυλο ισοπροπυλο σουλφίδιο

(ε) *o*-Δι(μεθυλοθειο)βενζόλιο

(στ) 3-(Αιθυλοθειο)κυκλοεξανόνη

18-17 **(α)** 1. $LiAlH_4$ 2. PBr_3 3. $(H_2N)_2C{=}S$ 4. H_2O, NaOH

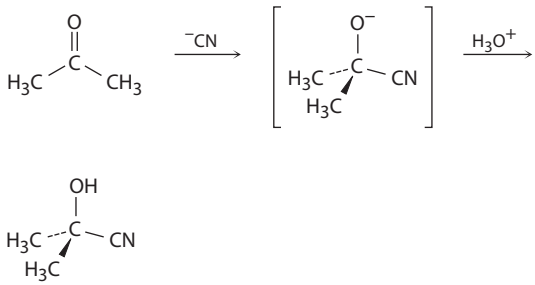
(β) 1. HBr 2. $(H_2N)_2C{=}S$, H_2O, NaOH

18-18 1,2-Εποξυβουτάνιο

ΠΡΟΕΠΙΣΚΟΠΗΣΗ ΧΗΜΕΙΑΣ ΚΑΡΒΟΝΥΛΙΟΥ

1. Το ακετυλο χλωρίδιο είναι πιο ηλεκτρονιόφιλο από την ακετόνη.

2.



3. **(α)** Πυρηνόφιλη ακυλο υποκατάσταση

(β) Πυρηνόφιλη προσθήκη

(γ) Καρβονυλική συμπύκνωση

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 19

19-1 **(α)** 2-Μεθυλο-3-πεντανόνη

(β) 3-Φαινυλοπροπανάλη

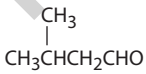
(γ) 2,6-Οκτανοδιόνη

(δ) *trans*-2-Μεθυλοκυκλοεξανοκαρβαλδεΰδη

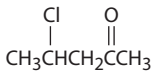
(ε) 4-Εξενάλη

(στ) *cis*-2,5-Διμεθυλοκυκλοεξανόνη

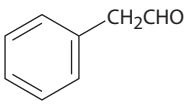
19-2 **(α)**



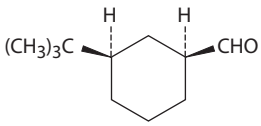
(β)



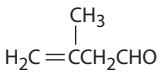
(γ)



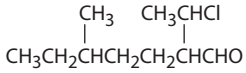
(δ)



(ε)



(στ)



19-3 **(α)** Υπεριωδινάνιο Dess–Martin **(β)** 1. O_3, 2. Zn

(γ) DIBAH

(δ) 1. BH_3, κατόπιν H_2O_2, NaOH.
2. Υπεριωδινάνιο Dess–Martin

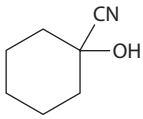
19-4 **(α)** $HgSO_4$, H_3O^+

(β) 1. CH_3COCl, $AlCl_3$ 2. Br_2, $FeBr_3$

(γ) 1. Mg 2. CH_3CHO 3. H_3O^+ 4. CrO_3

(δ) 1. BH_3 2. H_2O_2, NaOH 3. CrO_3

19-5



19-6 Η ηλεκτρονιοελκτική νιτροομάδα πολώνει την καρβονυλομάδα της *p*-νιτροβενζαλδεΰδης.

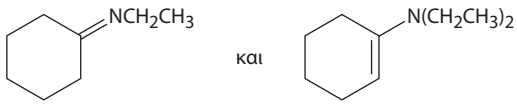
19-7 $CCl_3CH(OH)_2$

www.cup.gr

19-8 Το ισοτοπικά επισημασμένο H_2O προστίθεται αντιστρεπτά στην καρβονυλομάδα.

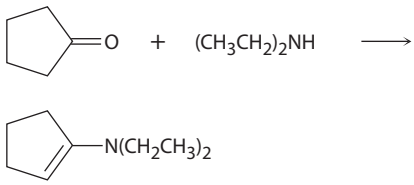
19-9 Η 2,2,6-τριμεθυλοκυκλοεξανόνη είναι στερεοχημικά παρεμποδισμένη.

19-10



19-11 Τα στάδια είναι τα ακριβώς αντίστροφα της αντίδρασης που αναλύεται στην Εικόνα 19-6.

19-12

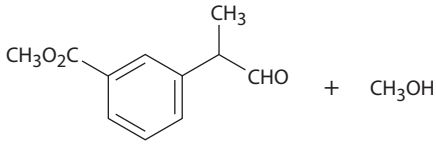


19-13 **(α)** H_2/Pd **(β)** N_2H_4, KOH

(γ) 1. H_2/Pd 2. N_2H_4, KOH

19-14 Ο μηχανισμός είναι πανομοιότυπος με αυτόν της αντίδρασης ανάμεσα σε μια κετόνη και 2 ισοδύναμα μιας μονοαλκοόλης που φαίνεται στην Εικόνα 19-10.

19-15



19-16 **(α)** Κυκλοεξανόνη + $Ph_3P{=}CHCH_3$

(β) Κυκλοεξανοκαρβαλδεΰδη + $Ph_3P{=}CH_2$

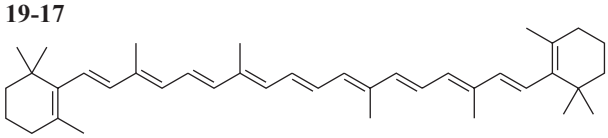
(γ) Ακετόνη + $Ph_3P{=}CHCH_2CH_2CH_3$

(δ) Ακετόνη + $Ph_3P{=}CHPh$

(ε) $PhCOCH_3$ + $Ph_3P{=}CHPh$

(στ) 2-Κυκλοεξενόνη + $Ph_3P{=}CH_2$

19-17



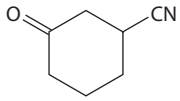
***β*-Καροτένιο**

19-18 Ενδομοριακή αντίδραση Cannizzaro

19-19 Η προσθήκη του *pro-R* υδρογόνου του NADH πραγματοποιείται στην επιφάνεια *Re* του πυροσταφυλικού ιόντος.

19-20 Η ομάδα —OH προστίθεται στην επιφάνεια *Re* του C2 και το —H προστίθεται στην επιφάνεια *Re* του C3, προς σχηματισμό του (2*R*,3*S*)-ισοκιτρικού ιόντος.

19-21



19-22 **(α)** 3-Βουτεν-2-όνη + $(CH_3CH_2CH_2)_2CuLi$

(β) 3-Μεθυλο-2-κυκλοεξενόνη + $(CH_3)_2CuLi$

(γ) 4-*tert*-Βουτυλο-2-κυκλοεξενόνη + $(CH_3CH_2)_2CuLi$

(δ) Ακόρεστη κετόνη + $(H_2C{=}CH)_2CuLi$

19-23 Αναζητήστε στο φάσμα IR του προϊόντος είτε την απορρόφηση μιας υδροξυλομάδας είτε μιας κορεσμένης κετόνης.

19-24 **(α)** 1.715 cm^{-1} **(β)** 1.685 cm^{-1} **(γ)** 1.750 cm^{-1}

(δ) 1.705 cm^{-1} **(ε)** 1.715 cm^{-1} **(στ)** 1.705 cm^{-1}

19-25 **(α)** Διαφορετικές κορυφές λόγω αναδιάταξης McLafferty

(β) Διαφορετικές κορυφές λόγω *α*-σχάσης και αναδιάταξης McLafferty

(γ) Διαφορετικές κορυφές λόγω αναδιάταξης McLafferty

19-26 IR: 1.750 cm^{-1}. MS: 140, 84

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 20

20-1 **(α)** 3-Μεθυλοβουτανοϊκό οξύ

(β) 4-Βρωμοπεντανοϊκό οξύ

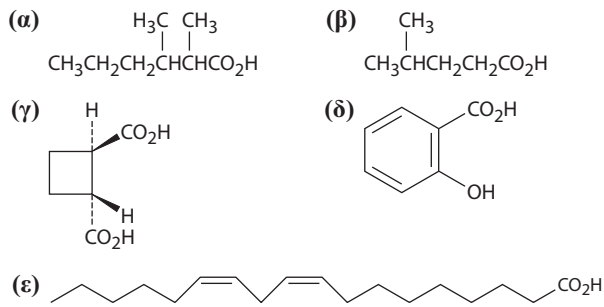
(γ) 2-Αιθυλοπεντανοϊκό οξύ

(δ) *cis*-4-Εξενοϊκό οξύ

(ε) 2,4-Διμεθυλοπεντανονιτρίλιο

(στ) *cis*-1,3-Κυκλοπεντανοδικαρβοξυλικό οξύ

20-2



(στ) $CH_3CH_2CH{=}CHCN$

20-3 Διαλύστε το μείγμα σε αιθέρα, εκχυλίστε με υδατικό διάλυμα NaOH, διαχωρίστε τις φάσεις, οξινίστε την υδατική στιβάδα και τέλος εκχυλίστε με αιθέρα.

20-4 43%

20-5 **(α)** 82% διάσταση **(β)** 73% διάσταση

20-6 Το γαλακτικό οξύ είναι ισχυρότερο λόγω του επαγωγικού φαινομένου της ομάδας —OH.

20-7 Το διανιόν αποσταθεροποιείται λόγω άπωσης μεταξύ των αρνητικών φορτίων.

www.cup.gr

20-8 Το κυκλοπροπυλοβενζόλιο είναι δραστικότερο.

20-9 **(α)** *p*-Μεθυλοβενζοϊκό οξύ < Βενζοϊκό οξύ < *p*-Χλωροβενζοϊκό οξύ

(β) Οξικό οξύ < Βενζοϊκό οξύ < *p*-Νιτροβενζοϊκό οξύ

20-10 **(α)** 1. Mg 2. CO_2 3. H_3O^+

(β) 1. Mg 2. CO_2 3. H_3O^+ ή 1. NaCN 2. H_3O^+

20-11 1. NaCN 2. H_3O^+ 3. $LiAlH_4$

20-12 1. PBr_3 2. NaCN 3. H_3O^+ 4. $LiAlH_4$

20-13 **(α)** Προπανονιτρίλιο + CH_3CH_2MgBr, κατόπιν H_3O^+

(β) *p*-Νιτροβενζονιτρίλιο + CH_3MgBr, κατόπιν H_3O^+

20-14 1. NaCN 2. CH_3CH_2MgBr, κατόπιν H_3O^+

20-15 Το καρβοξυλικό οξύ εμφανίζει μια πολύ ευρεία απορρόφηση λόγω της ομάδας —OH στην περιοχή 2.500-3.300 cm^{-1}.

20-16 4-Υδροξυκυκλοεξανόνη: Η απορρόφηση του πρωτονίου της ομάδας **H**—C—O εμφανίζεται περίπου στα 4 δ στο φάσμα ^{1}H NMR και η απορρόφηση του **C**=O περίπου στα 210 δ στο φάσμα ^{13}C NMR.
Κυκλοπεντανοκαρβοξυλικό οξύ: Η απορρόφηση του πρωτονίου της ομάδας —CO_2**H** εμφανίζεται περίπου στα 12 δ στο φάσμα ^{1}H NMR και η απορρόφηση του άνθρακα της ομάδας —**C**O_2H περίπου στα 170 δ στο φάσμα ^{13}C NMR.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 21

21-1 **(α)** 4-Μεθυλοπεντανοϋλο χλωρίδιο

(β) Κυκλοεξυλακεταμίδιο

(γ) 2-Μεθυλοπροπανοϊκός ισοπροπυλεστέρας

(δ) Βενζοϊκός ανυδρίτης

(ε) Κυκλοπεντανοκαρβοξυλικός ισοπροπυλεστέρας

(στ) 2-Μεθυλοπροπανοϊκός κυκλοπεντυλεστέρας

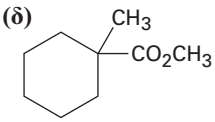
(ζ) *N*-Μεθυλο-4-πεντεναμίδιο

(η) (*R*)-2-Υδροξυπροπανοϋλο φωσφορικός εστέρας

(θ) 2,3-Διμεθυλο-2-βουτενοθειοϊκός αιθυλεστέρας

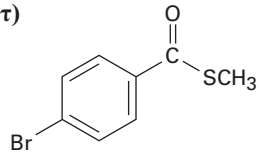
21-2 **(α)** $C_6H_5CO_2C_6H_5$ **(β)** $CH_3CH_2CH_2CON(CH_3)CH_2CH_3$

(γ) $(CH_3)_2CHCH_2CH(CH_3)COCl$ **(δ)**

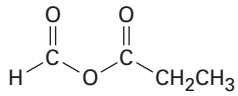


(ε) $CH_3CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}OCH_2CH_3$

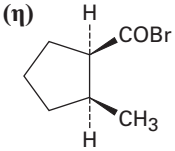
(στ)



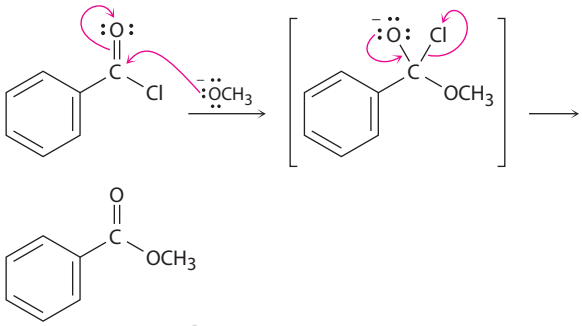
(ζ)



(η)



21-3



21-4 **(α)** Ακετυλο χλωρίδιο > Οξικός μεθυλεστέρας > Ακεταμίδιο

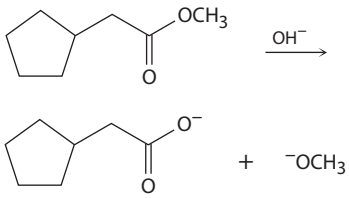
(β) Οξικός εξαφθοροϊσοπροπυλεστέρας > Οξικός 2,2,2-τριχλωροαιθυλεστέρας > Οξικός αιθυλεστέρας

21-5 **(α)** $CH_3CO_2^-\ NA^+$ **(β)** CH_3CONH_2

(γ) $CH_3CO_2CH_3 + CH_3CO_2^-\ Na^+$

(δ) $CH_3CONHCH_3$

21-6

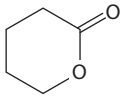


21-7 **(α)** Οξικό οξύ + 1-βουτανόλη

(β) Βουτανοϊκό οξύ + μεθανόλη

(γ) Κυκλοπεντανοκαρβοξυλικό οξύ + ισοπροπυλική αλκοόλη

21-8



21-9 **(α)** Προπανοϋλο χλωρίδιο + μεθανόλη

(β) Ακετυλο χλωρίδιο + αιθανόλη

(γ) Βενζοϋλο χλωρίδιο + αιθανόλη

21-10 Βενζοϋλο χλωρίδιο + κυκλοεξανόλη

21-11 Αποτελεί μια τυπική αντίδραση πυρηνόφιλης ακυλο υποκατάστασης, με τη μορφολίνη ως πυρηνόφιλο και το ιόν χλωρίου ως αποχωρούσα ομάδα.

21-12 **(α)** Προπανοϋλο χλωρίδιο + μεθυλαμίνη

(β) Βενζοϋλο χλωρίδιο + διαιθυλαμίνη

(γ) Προπανοϋλο χλωρίδιο + αμμωνία

www.cup.gr

21-13 **(α)** Βενζοϋλο χλωρίδιο + $[(CH_3)_2CH]_2CuLi$, ή 2-μεθυλοπροπανοϋλο χλωρίδιο + Ph_2CuLi
(β) 2-Προπενοϋλο χλωρίδιο + $(CH_3CH_2CH_2)_2CuLi$, ή βουτανοϋλο χλωρίδιο + $(H_2C{=}CH)_2CuLi$

21-14 Αποτελεί μια τυπική πυρηνόφιλη ακυλο υποκατάσταση, με την *p*-υδροξυανιλίνη ως πυρηνόφιλο και το οξικό ιόν ως αποχωρούσα ομάδα.

21-15 Μονομεθυλεστέρας του βενζολο-1,2-δικαρβοξυλικού οξέος.

21-16 Η αντίδραση ενός καρβοξυλικού οξέος με το ιόν αλκοξειδίου παρέχει καρβοξυλικό ιόν.

21-17 Το $LiAlH_4$ δίνει $HOCH_2CH_2CH_2CH_2OH$. Το DIBAH δίνει $HOCH_2CH_2CH_2CHO$.

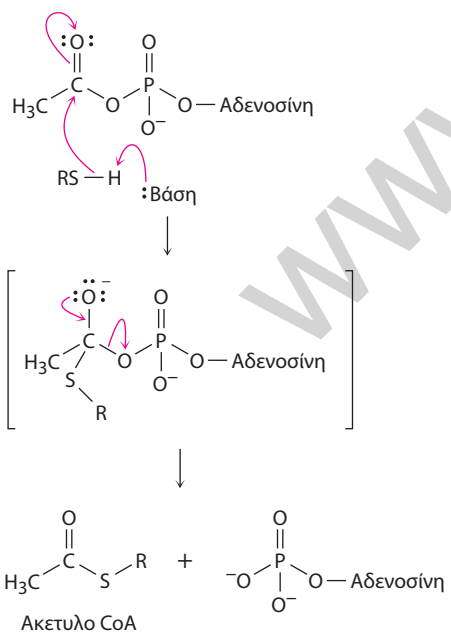
21-18 **(α)** $CH_3CH_2CH_2CH(CH_3)CH_2OH + CH_3OH$
(β) $PhOH + PhCH_2OH$

21-19 **(α)** Βενζοϊκός αιθυλεστέρας + 2 CH_3MgBr
(β) Οξικός αιθυλεστέρας + 2 $PhMgBr$
(γ) Πεντανοϊκός αιθυλεστέρας + 2 CH_3CH_2MgBr

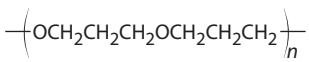
21-20 **(α)** H_2O, NaOH. **(β)** Βενζοϊκό οξύ + $LiAlH_4$.
(γ) $LiAlH_4$

21-21 1. Mg 2. CO_2, κατόπιν H_3O^+ 3. $SOCl_2$
4. $(CH_3)_2NH$ 5. $LiAlH_4$

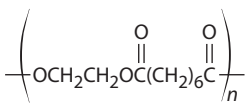
21-22



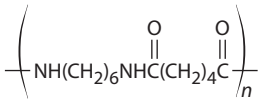
21-23 **(α)**



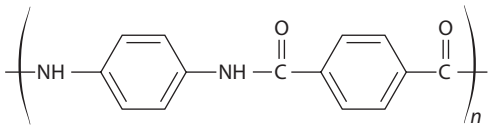
(β)



(γ)



21-24



21-25 **(α)** Εστέρας **(β)** Χλωρίδιο οξέος
(γ) Καρβοξυλικό οξύ
(δ) Αλειφατική κετόνη ή κυκλοεξανόνη

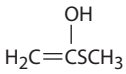
21-26 **(α)** $CH_3CH_2CH_2CO_2CH_2CH_3$ και άλλες δυνατότητες
(β) $CH_3CON(CH_3)_2$
(γ) $CH_3CH{=}CHCOCl$ ή $H_2C{=}C(CH_3)COCl$

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 22

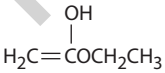
22-1

(α)

(β)

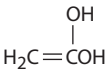


(γ)

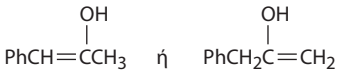


(δ) $CH_3CH{=}CHOH$

(ε)

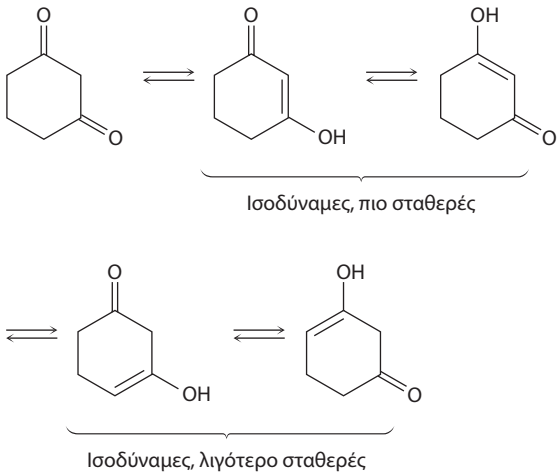


(στ)



22-2 **(α)** 4 **(β)** 3 **(γ)** 3 **(δ)** 2 **(ε)** 4 **(στ)** 5

22-3



22-4 Ο όξινα καταλυόμενος σχηματισμός της ενόλης ακολουθείται από δευτερίωση του ενολικού διπλού δεσμού και αποδευτερίωση του οξυγόνου.

22-5 1. Br_2 2. Πυριδίνη, θέρμανση

www.cup.gr

22-6 Το ενδιάμεσο βρωμίδιο του α-βρωμο οξέος υφίσταται αντίδραση πυρηνόφιλης ακυλο υποκατάστασης από τη μεθανόλη παρέχοντας έναν α-βρωμο εστέρα.

22-7 **(α)** CH_3CH_2CHO **(β)** $(CH_3)_3CCOCH_3$
(γ) CH_3CO_2H **(δ)** $PhCONH_2$
(ε) $CH_3CH_2CH_2CN$ **(στ)** $CH_3CON(CH_3)_2$

22-8 $^{-}{:}CH_2C{\equiv}N{:} \longleftrightarrow H_2C{=}C{=}\ddot{N}{:}^{-}$

22-9 Το οξύ αναγεννάται, αλλά η βάση χρησιμοποιείται στοιχειομετρικά.

22-10 **(α)** 1. $Na^+\ ^-OEt$ 2. $PhCH_2Br$ 3. H_3O^+
(β) 1. $Na^+\ ^-OEt$ 2. $CH_3CH_2CH_2Br$ 3. $Na^+\ ^-OEt$ 4. CH_3Br 5. H_3O^+
(γ) 1. $Na^+\ ^-OEt$ 2. $(CH_3)_2CHCH_2Br$ 3. H_3O^+

22-11 Ο μηλονικός εστέρας έχει μόνο δύο όξινα υδρογόνα που μπορεί να αντικατασταθούν.

22-12 1. $Na^+\ ^-OEt$ 2. $(CH_3)_2CHCH_2Br$ 3. $Na^+\ ^-OEt$ 4. CH_3Br 5. H_3O^+

22-13 **(α)** $(CH_3)_2CHCH_2Br$ **(β)** $PhCH_2CH_2Br$

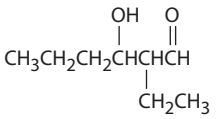
22-14 Δεν μπορεί να παρασκευαστεί καμία.

22-15 1. $2Na^+\ ^-OEt$ 2. $BrCH_2CH_2CH_2CH_2Br$ 3. H_3O^+

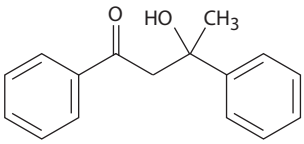
22-16 **(α)** Αλκυλίωση της φαινυλοακετόνης με CH_3I.
(β) Αλκυλίωση του πεντανονιτριλίου με CH_3CH_2I.
(γ) Αλκυλίωση της κυκλοεξανόνης με $H_2C{=}CHCH_2Br$.
(δ) Αλκυλίωση της κυκλοεξανόνης με περίσσεια CH_3I.
(ε) Αλκυλίωση της $C_6H_5COCH_2CH_3$ με CH_3I.
(στ) Αλκυλίωση του 3-μεθυλοβουτανοϊκού μεθυλεστέρα με CH_3CH_2I.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 23

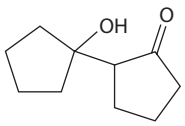
23-1 **(α)**



(β)

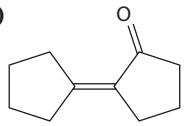


(γ)

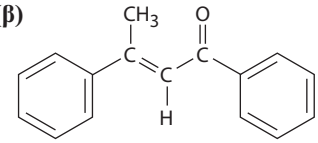


23-2 Τα στάδια της αντίστροφης αντίδρασης είναι τα ακριβώς αντίθετα αυτών που φαίνονται στην Εικόνα 23-1.

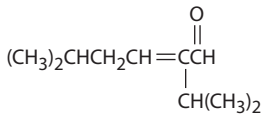
23-3 **(α)**



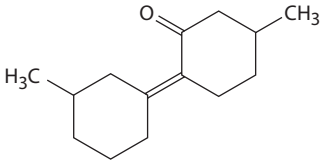
(β)



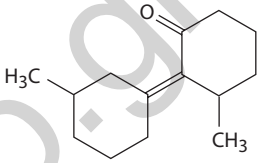
(γ)



23-4



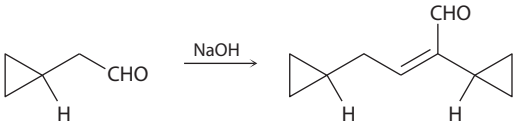
και



23-5 **(α)** Δεν είναι αλδολικό προϊόν **(β)** 3-Πεντανόνη

23-6 1. NaOH 2. $LiAlH_4$ 3. H_2/Pd

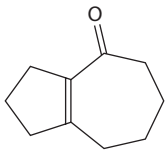
23-7



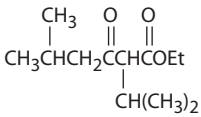
23-8 **(α)** $C_6H_5CHO + CH_3COCH_3$
(β), (γ) Δύσκολο να παρασκευαστούν.

23-9 Τα υδρογόνα της ομάδας CH_2 μεταξύ των δύο καρβονυλίων είναι τόσο όξινα, ώστε η ένωση αποπρωτονιώνεται πλήρως, σχηματίζοντας ένα σταθερό ενολικό ιόν.

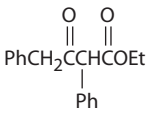
23-10



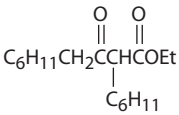
23-11 **(α)**



(β)



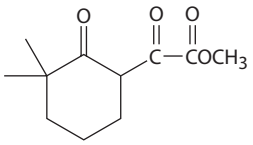
(γ)



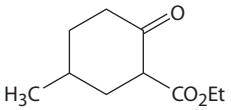
23-12 Η αντίδραση διάσπασης είναι η ακριβώς αντίστροφη της αντίδρασης Claisen.

www.cup.gr

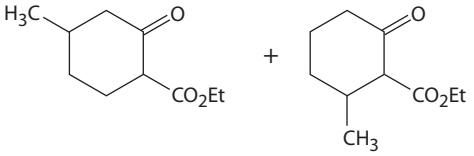
23-13



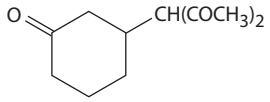
23-14



23-15

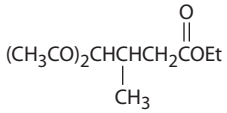


23-16 **(α)**

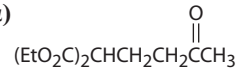


(β) $(CH_3CO)_2CHCH_2CH_2CN$

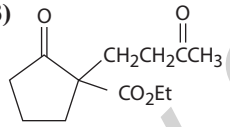
(γ)



23-17 **(α)**

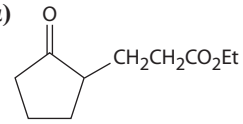


(β)

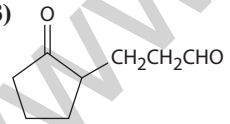


23-18 $CH_3CH_2COCH{=}CH_2 + CH_3CH_2NO_2$

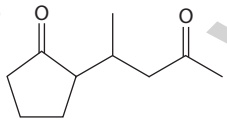
23-19 **(α)**



(β)



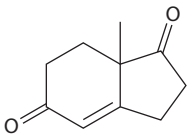
(γ)



23-20 **(α)** Εναμίνη της κυκλοπεντανόνης + προπενονιτρίλιο

(β) Εναμίνη της κυκλοεξανόνης + προπενοϊκός μεθυλεστέρας

23-21



23-22 2,5,5-Τριμεθυλο-1,3-κυκλοεξανοδιόνη + 1-πεντεν-3-όνη

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 24

24-1 **(α)** *N*-Μεθυλοαιθυλαμίνη

(β) Τρικυκλοεξυλαμίνη

(γ) *N*-Αιθυλο-*N*-μεθυλοκυκλοεξυλαμίνη

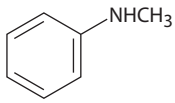
(δ) *N*-Μεθυλοπυρρολιδίνη

(ε) Διισοπροπυλαμίνη

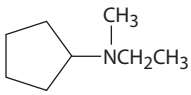
(στ) 1,3-Βουτανοδιαμίνη

24-2 **(α)** $[(CH_3)_2CH]_3N$ **(β)** $(H_2C{=}CHCH_2)_3N$

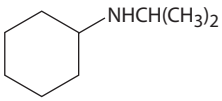
(γ)



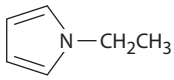
(δ)



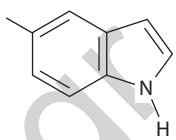
(ε)



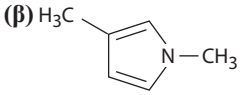
(στ)



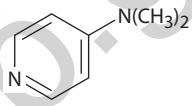
24-3 **(α)**



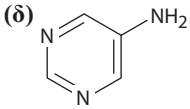
(β)



(γ)



(δ)



24-4 **(α)** $CH_3CH_2NH_2$ **(β)** NaOH **(γ)** CH_3NHCH_3

24-5 Η προπυλαμίνη είναι ισχυρότερη βάση. Για τη βενζυλαμίνη $pK_b = 4{,}67$ και για την προπυλαμίνη $pK_b = 3{,}29$

24-6 **(α)** *p*-Νιτροανιλίνη < *p*-Αμινοβενζαλδεΰδη < *p*-Βρωμοανιλίνη

(β) *p*-Αμινοακετοφαινόνη < *p*-Χλωροανιλίνη < *p*-Μεθυλοανιλίνη

(γ) *p*-(Τριφθορομεθυλο)ανιλίνη < *p*-(Φθορομεθυλο)-ανιλίνη < *p*-Μεθυλοανιλίνη

24-7 Η πυριμιδίνη απαντά ουσιαστικά κατά 100% στη μη πρωτονιωμένη ουδέτερη μορφή.

24-8 **(α)** Προπανονιτρίλιο ή προπαναμίδιο

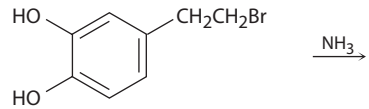
(β) *N*-Προπυλοπροπαναμίδιο

(γ) Βενζονιτρίλιο ή Βενζαμίδιο

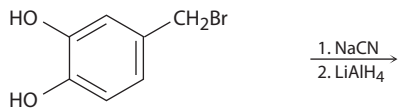
(δ) *N*-Φαινυλοακεταμίδιο

24-9 Η αντίδραση λαμβάνει χώρα μέσω δύο αντιδράσεων πυρηνόφιλης ακυλο υποκατάστασης.

24-10



ή



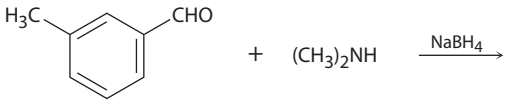
www.cup.gr

24-11 **(α)** Αιθυλαμίνη + ακετόνη
ή ισοπροπυλαμίνη + ακεταλδεΰδη

(β) Ανιλίνη + ακεταλδεΰδη

(γ) Κυκλοπεντυλαμίνη + φορμαλδεΰδη
ή μεθυλαμίνη + κυκλοπεντανόνη

24-12



24-13 **(α)** 4,4-Διμεθυλοπενταναμίδιο ή 4,4-διμεθυλοπενταν-νοϋλο αζίδιο

(β) *p*-Μεθυλοβενζαμίδιο ή *p*-μεθυλοβενζοϋλο αζίδιο

24-14 **(α)** 3-Οκτένιο και 4-οκτένιο

(β) Κυκλοεξένιο **(γ)** 3-Επτένιο

(δ) Αιθυλένιο και κυκλοεξένιο

24-15 $H_2C{=}CHCH_2CH_2CH_2N(CH_3)_2$

24-16 1. HNO_3, H_2SO_4 2. H_2/PtO_2 3. $(CH_3CO)_2O$
4. $HOSO_2Cl$ 5. αμινοθειαζόλιο 6. H_2O, NaOH

24-17 **(α)** 1. HNO_3, H_2SO_4 2. H_2/PtO_2 3. 2 CH_3Br

(β) 1. HNO_3, H_2SO_4 2. H_2/PtO_2
3. $(CH_3CO)_2O$ 4. Cl_2 5. H_2O, NaOH

(γ) 1. HNO_3, H_2SO_4 2. Cl_2, $FeCl_3$ 3. $SnCl_2$

(δ) 1. HNO_3, H_2SO_4. 2. H_2/PtO_2. 3. $(CH_3CO)_2O$,
4. 2 CH_3Cl, $AlCl_3$. 5. H_2O, NaOH

24-18 **(α)** 1. CH_3Cl, $AlCl_3$ 2, HNO_3, H_2SO_4
3. $SnCl_2$ 4. $NaNO_2$, H_2SO_4 5. CuBr
6. $KMnO_4$, H_2O

(β) 1. HNO_3, H_2SO_4 2. Br_2, $FeBr_3$
3. $SnCl_2$, H_3O^+ 4. $NaNO_2$, H_2SO_4 5. CuCN
6. H_3O^+

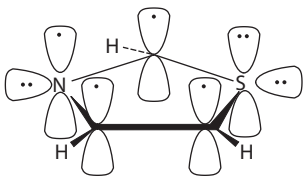
(γ) 1. HNO_3, H_2SO_4 2. Cl_2, $FeCl_3$ 3. $SnCl_2$.
4. $NaNO_2$, H_2SO_4 5. CuBr

(δ) 1. CH_3Cl, $AlCl_3$ 2. HNO_3, H_2SO_4 3. $SnCl_2$
4. $NaNO_2$, H_2SO_4 5. CuCN 6. H_3O^+

(ε) 1. HNO_3, H_2SO_4 2. H_2/PtO_2
3. $(CH_3CO)_2O$ 4. 2 Br_2 5. H_2O, NaOH
6. $NaNO_2$, H_2SO_4 7. CuBr

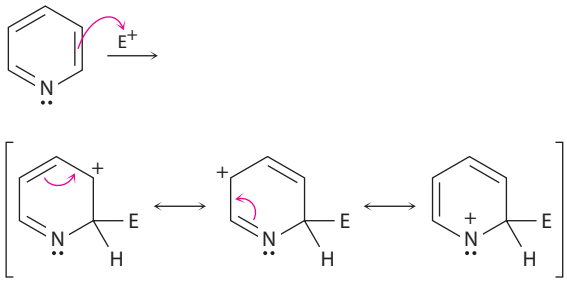
24-19 1. HNO_3, H_2SO_4 2. $SnCl_2$
3α. 2 ισοδύναμα CH_3I 3β. $NaNO_2$, H_2SO_4
4. προϊόν σταδίου 3α + προϊόν σταδίου 3β

24-20

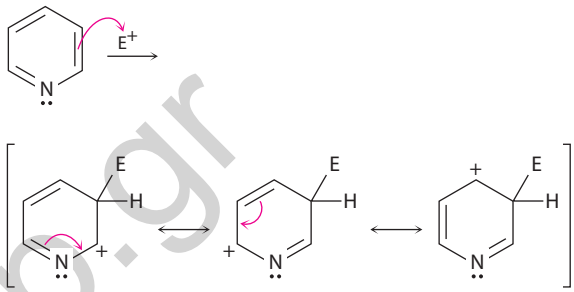


24-21 Πρωτονιωμένο κατά 4,1%

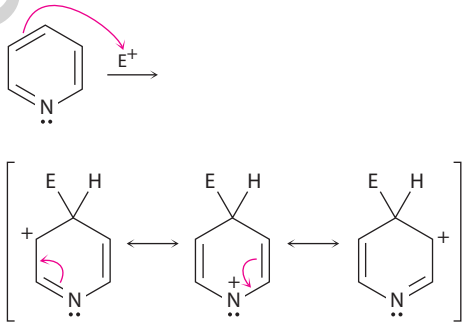
24-22 Προσβολή στον C2:



Προσβολή στον C3:

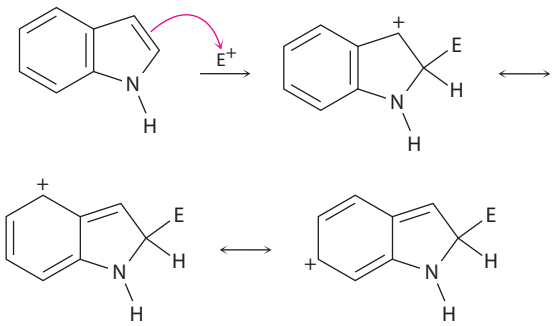


Προσβολή στον C4:



24-23 Το άτομο αζώτου της πλευρικής αλυσίδας είναι βασικότερο του ατόμου αζώτου του δακτυλίου.

24-24 Η αντίδραση στον C_2 δεν ευνοείται λόγω απώλειας της αρωματικότητας του βενζολικού δακτυλίου.



24-25 $(CH_3)_3CCOCH_3 \rightarrow (CH_3)_3CCH(NH_2)CH_3$

www.cup.gr

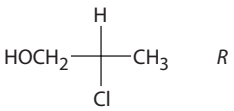
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 25

25-1 **(α)** Αλδοτετρόζη **(β)** Κετοπεντόζη **(γ)** Κετοεξόζη **(δ)** Αλδοπεντόζη

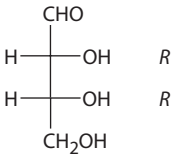
25-2 **(α)** *S* **(β)** *R* **(γ)** *S*

25-3 Οι Α, Β και Γ είναι ταυτόσημες.

25-4

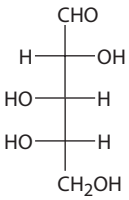


25-5



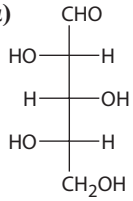
25-6 **(α)** L-Ερυθρόζη,(2*S*,3*S*) **(β)** D-Ξυλόζη, (2*R*,3*S*,4*R*) **(γ)** D-Ξυλουλόζη, (3*S*,4*R*)

25-7

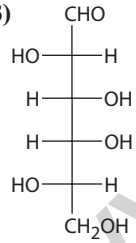


L-(+)-Αραβινόζη

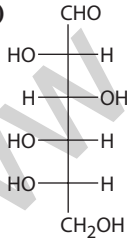
25-8 **(α)**



(β)

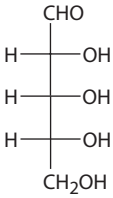


(γ)



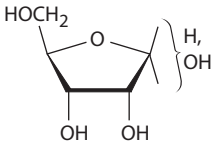
25-9 16 D και 16 L αλδοεπτόζες

25-10

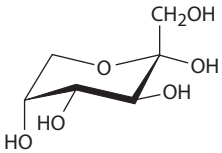


D-Ριβόζη

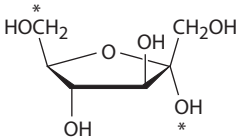
25-11



25-12

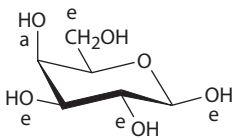


α-D-Φρουκτοπυρανόζη

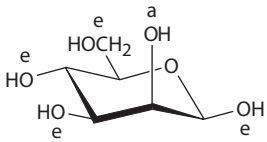


α-D-Φρουκτοφουρανόζη

25-13

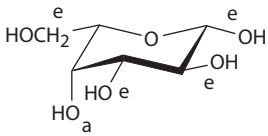


β-D-Γαλακτοπυρανόζη



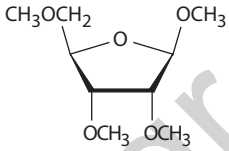
β-D-Μαννοπυρανόζη

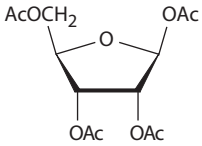
25-14



25-15 α-D-Αλλοπυρανόζη

25-16





25-17 Η D-γαλακτιτόλη έχει επίπεδο συμμετρίας και αποτελεί μεσο-ένωση, ενώ η D-γλυκιτόλη είναι χειρόμορφη.

25-18 Οι δύο αλδιτόλες ταυτίζονται αμοιβαία κατά την περιστροφή οποιασδήποτε απ' αυτές κατά 180°.

25-19 Το D-αλλαρικό οξύ έχει επίπεδο συμμετρίας και είναι μεσο-ένωση, ενώ το D-γλυκαρικό οξύ είναι χειρόμορφο.

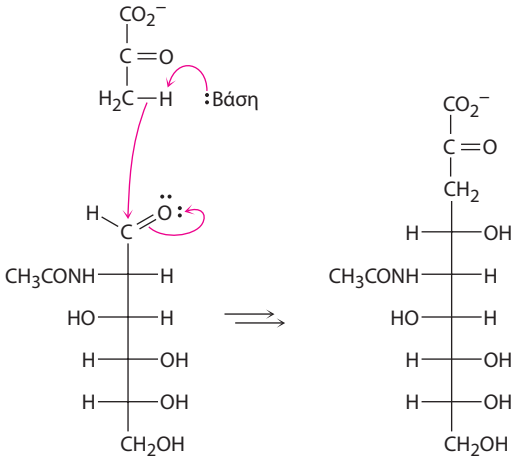
25-20 Η D-αλλόζη και η D-γαλακτόζη μετατρέπονται σε μεσο-αλδαρικά οξέα. Οι υπόλοιπες έξι D-εξόζες μετατρέπονται σε οπτικώς ενεργά αλδαρικά οξέα.

25-21 D-Αλλόζη + D-αλτρόζη

25-22 L-Ξυλόζη

25-23 D-Ξυλόζη + D-λυξόζη

25-24



25-25 **(α)** Ο ημιακεταλικός δακτύλιος ανάγεται.

(β) Ο ημιακεταλικός δακτύλιος οξειδώνεται.

(γ) Όλες οι υδροξυλομάδες ακετυλιώνονται.

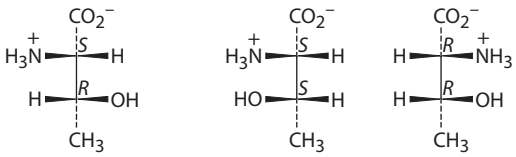
www.cup.gr

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 26

26-1 Αρωματικά: Phe, Tyr, Trp, His. Με άτομο θείου: Cys, Met. Αλκοόλες: Ser, Thr. Με αλειφατική πλευρική αλυσίδα: Ala, Ile, Leu, Val, Phe.

26-2 Λόγω του ατόμου θείου στην ομάδα $-CH_2SH$, η πλευρική αλυσίδα της κυστεΐνης έχει μεγαλύτερη προτεραιότητα από την ομάδα $-CO_2H$.

26-3



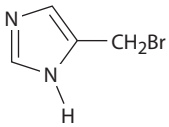
L-Θρεονίνη Διαστερεομερή της L-θρεονίνης

26-4 Συνολικό θετικό φορτίο σε pH = 5,3 και συνολικό αρνητικό φορτίο σε pH = 7,3

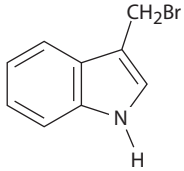
26-5 **(α)** Χρησιμοποιήστε ως πρώτη ύλη 3-φαινυλοπροπανοϊκό οξύ: 1. Br_2, PBr_3. 2. NH_3

(β) Χρησιμοποιήστε ως πρώτη ύλη 3-μεθυλοβουτανοϊκό οξύ: 1. Br_2, PBr_3. 2. NH_3

26-6 **(α)** $(CH_3)_2CHCH_2Br$ **(β)**

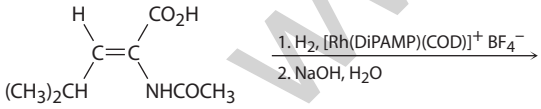


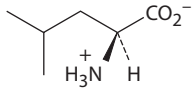
(γ)



(δ) $CH_3SCH_2CH_2Br$

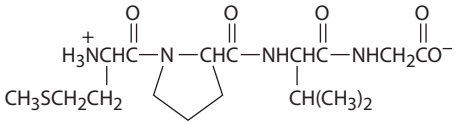
26-7



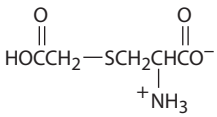


26-8 Val-Tyr-Gly (VYG), Tyr-Gly-Val (YGV), Gly-Val-Tyr (GVY), Val-Gly-Tyr (VGY), Tyr-Val-Gly (YVG), Gly-Tyr-Val (GYV)

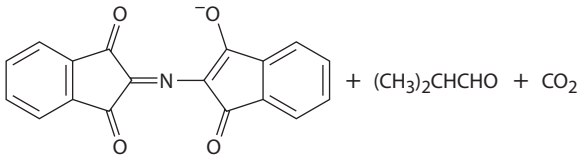
26-9



26-10



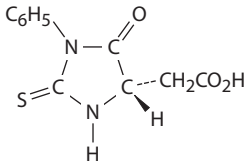
26-11



26-12 Θρυψίνη: Asp-Arg + Val-Tyr-Ile-His-Pro-Phe
Χυμοθρυψίνη: Asp-Arg-Val-Tyr + Ile-His-Pro-Phe

26-13 Μεθειονίνη

26-14



26-15 **(α)** Arg-Pro-Leu-Gly-Ile-Val
(β) Val-Met-Trp-Asp-Val-Leu (VMWNVL)

26-16 Είναι μια τυπική αντίδραση πυρηνόφιλης ακυλο υποκατάστασης, με την αμινομάδα του αμινοξέος να λειτουργεί ως πυρηνόφιλο και τον ανθρακικό *tert*-βουτυλεστέρα ως αποχωρούσα ομάδα. Στη συνέχεια με απώλεια CO_2 από τον ανθρακικό *tert*-βουτυλεστέρα σχηματίζεται ανιόν *tert*-βουτοξειδίου το οποίο πρωτονιώνεται.

26-17 **(1)** Προστατέψτε την αμινομάδα της λευκίνης.
(2) Προστατέψτε την καρβοξυλομάδα της αλανίνης.
(3) Πραγματοποιήστε σύζευξη των προστατευμένων αμινοξέων με DCC.
(4) Απομακρύνετε την προστατευτική ομάδα της λευκίνης.
(5) Απομακρύνετε την προστατευτική ομάδα της αλανίνης.

26-18 **(α)** Λυάση **(β)** Υδρολάση **(γ)** Οξειδοαναγωγάση

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 27

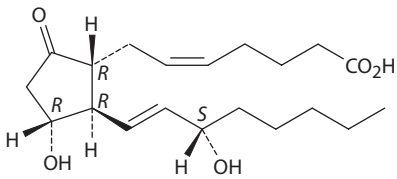
27-1 $CH_3(CH_2)_{18}CO_2CH_2(CH_2)_{30}CH_3$

27-2 Ο τριπαλμιτικός γλυκερυλεστέρας έχει υψηλότερο σημείο τήξεως.

27-3 $[CH_3(CH_2)_7CH{=}CH(CH_2)_7CO_2^-]_2\,Mg^{2+}$

27-4 Διελαϊκός μονοπαλμιτικός εστέρας γλυκερόλης → γλυκερόλη + 2 ελαϊκό νάτριο + παλμιτικό νάτριο

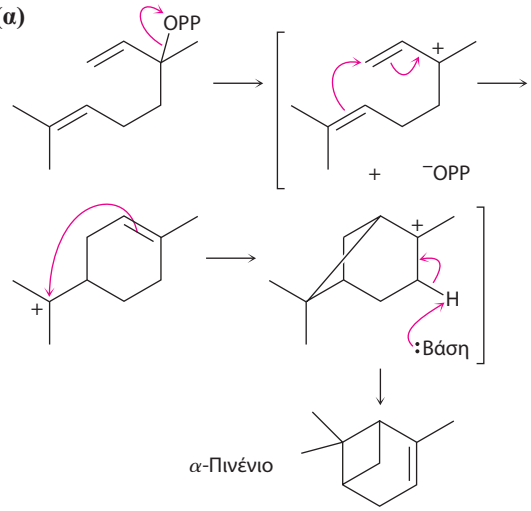
27-5



27-6 Το *pro-S* άτομο υδρογόνου είναι cis ως προς την ομάδα $-CH_3$ και το *pro-R* είναι trans.

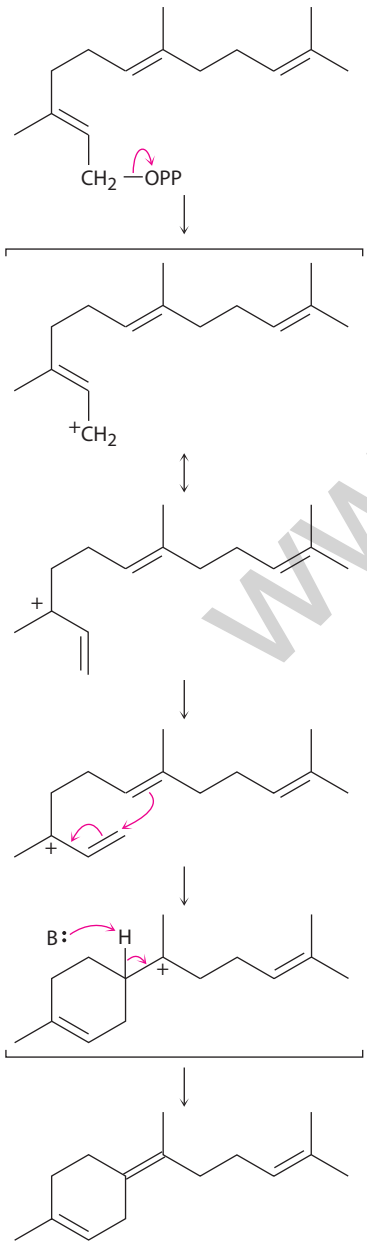
www.cup.gr

27-7 **(α)**



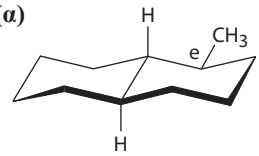
α-Πινένιο

(β)

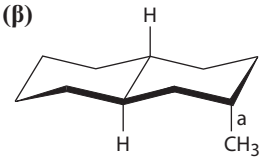


γ-Βισαβολένιο

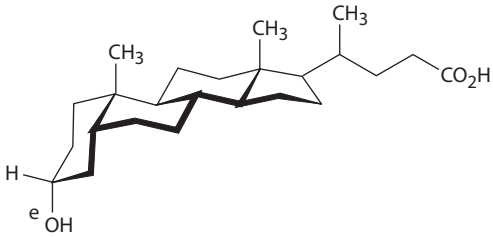
27-8 **(α)**



(β)



27-9

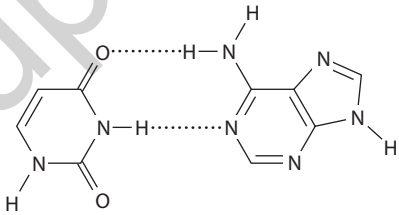


27-10 Τρεις μεθυλομάδες έχουν αποικοδομηθεί, ο διπλός δεσμός της πλευρικής αλυσίδας έχει αναχθεί, και ο διπλός δεσμός του δακτυλίου Β έχει μετατοπιστεί.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 28

28-3 (5′) ACGGATTAGCC (3′)

28-4



28-5 (3′) CUAAUGGCAU (5′)

28-6 (5′) ACTCTGCGAA (3′)

28-7 **(α)** GCU, GCC, GCA, GCG
(β) UUU, UUC
(γ) UUA, UUG, CUU, CUC, CUA, CUG
(δ) UAU, UAC

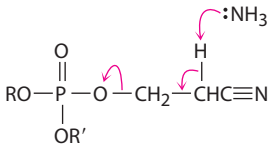
28-8 **(α)** AGC, GGC, UGC, CGC
(β) AAA, GAA
(γ) UAA, CAA, GAA, GAG, UAG, CAG
(δ) AUA, GUA

28-9 Leu-Met-Ala-Trp-Pro-Stop

28-10 (5′) TTA-GGG-CCA-AGC-CAT-AAG (3′)

28-11 Η διάσπαση είναι μια αντίδραση S_N1 που πραγματοποιείται με πρωτονίωση του ατόμου οξυγόνου ακολουθούμενη από απώλεια του σταθεροποιημένου τριαρυλομεθυλο καρβοκατιόντος.

28-12



Αντίδραση E2

www.cup.gr

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 29

29-1 $HOCH_2CH(OH)CH_2OH + ATP \rightarrow$
$HOCH_2CH(OH)CH_2OPO_3^{2-} + ADP$

29-2 Καπρυλοϋλο CoA → Εξανοϋλο CoA → Βουτυρυλο CoA → 2 Ακετυλο CoA

29-3 **(α)** 8 Ακετυλο CoA, 7 κύκλοι
(β) 10 Ακετυλο CoA, 9 κύκλοι

29-4 Η αφυδάτωση πραγματοποιείται με μηχανισμό E1cB.

29-5 Στους C2, C4, C6, C8 και ούτω καθεξής

29-6 Στην επιφάνεια *Si*

29-7 Τα στάδια 7 και 10

29-8 Στάδια 1 και 3: μεταφορά φωσφορικών ομάδων. Στάδια 2,5,8: ισομερειώσεις. Στάδιο 4: retro-αλδολική αντίδραση. Στάδιο 5: οξείδωση και πυρηνόφιλη ακυλο υποκατάσταση. Στάδια 7 και 10: μεταφορά φωσφορικών ομάδων. Στάδιο 9: αφυδάτωση με μηχανισμό E1cB.

29-9 Οι C1 και C6 της γλυκόζης γίνονται ομάδες $–CH_3$, και οι C3 και C4 γίνονται CO_2.

29-10 Κιτρικό και ισοκιτρικό ιόν

29-11 Απόσπαση νερού με μηχανισμό E1cB ακολουθούμενη από συζυγιακή προσθήκη.

29-12 *pro-R,* γεωμετρία anti

29-13 Η αντίδραση πραγματοποιείται μέσω δύο διαδοχικών αντιδράσεων πυρηνόφιλης ακυλο υποκατάστασης, η πρώτη από ένα κατάλοιπο κυστεΐνης του ενζύμου με τη φωσφορική ως αποχωρούσα ομάδα, και η δεύτερη με δότη υδριδίου το NADH, με το κατάλοιπο κυστεΐνης ως αποχωρούσα ομάδα.

29-14 Αρχικά σχηματίζεται η ιμίνη μεταξύ της φωσφορικής πυριδοξαμίνης και του *α*-κετογλουταρικού ιόντος, ακολουθεί μετατόπιση του διπλού δεσμού προς μια νέα ισομερή ιμίνη και, τέλος, η ιμίνη αυτή υδρολύεται.

29-15 $(CH_3)_2CHCH_2COCO_2^-$

29-16 Ασπαραγίνη

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 30

30-1 Αιθυλένιο: στη βασική κατάσταση, HOMO είναι το ψ_1 και LUMO το ψ_2*. Στη διεγερμένη κατάσταση, HOMO είναι το ψ_2* και δεν υπάρχει LUMO. 1,3-Βουταδιένιο: στη βασική κατάσταση, HOMO είναι το ψ_2 και LUMO είναι το ψ_3*. Στη διεγερμένη κατάσταση, HOMO είναι το ψ_3* και LUMO το ψ_4*.

30-2 Αντι-στροφικά: *cis*-5,6-διμεθυλο-1,3-κυκλοεξαδιένιο. Συν-στροφικά: *trans*-5,6-διμεθυλο-1,3-κυκλοεξαδιένιο.
Παρατηρείται αντι-στροφικό κλείσιμο δακτυλίου.

30-3 Σχηματίζεται το σταθερότερο από τα δύο επιτρεπόμενα προϊόντα.

30-4 *trans*-5,6-Διμεθυλο-1,3-κυκλοεξαδιένιο και *cis*-5,6-διμεθυλο-1,3-κυκλοεξαδιένιο

30-5 *cis*-3,6-Διμεθυλοκυκλοεξένιο και *trans*-3,6-διμεθυλοκυκλοεξένιο

30-6 Μια supra-μετωπική [6 + 4] κυκλοπροσθήκη

30-7 Μια antara-μετωπική [1,7] σιγματροπική αναδιάταξη

30-8 Πραγματοποιείται μια σειρά από [1,5] μετατοπίσεις υδρογόνου.

30-9 Αναδιάταξη Claisen ακολουθούμενη από αναδιάταξη Cope.

30-10 **(α)** Συν-στροφικά **(β)** Αντι-στροφικά
(γ) Supra-μετωπικά **(δ)** Antara-μετωπικά
(ε) Supra-μετωπικά

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 31

31-1 $H_2C{=}CHCO_2CH_3 < H_2C{=}CHCl < H_2C{=}CHCH_3 < H_2C{=}CH–C_6H_5$

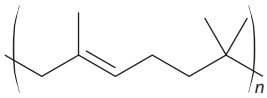
31-2 $H_2C{=}CHCH_3 < H_2C{=}CH–C_6H_5 < H_2C{=}CHC{\equiv}N$

31-3 Το ενδιάμεσο είναι ένα σταθεροποιημένο μέσω συντονισμού βενζυλικό καρβανιόν, $Ph–\ddot{\underset{..}{C}}HR$.

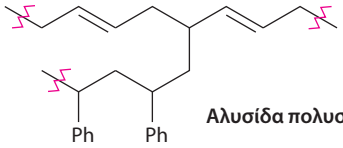
31-4 Το πολυμερές δεν διαθέτει χειρόμορφα κέντρα.

31-5 Τα πολυμερή είναι ρακεμικά και δεν εμφανίζουν οπτική στροφική ικανότητα.

31-6



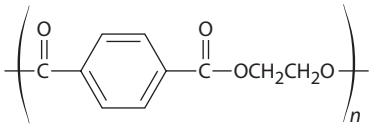
31-7



Αλυσίδα πολυβουταδιενίου

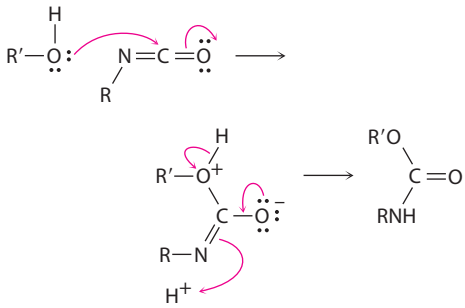
Αλυσίδα πολυστυρενίου

31-8



www.cup.gr

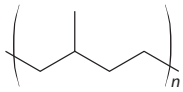
31-9



31-10 Vestenamer: πολυμερισμός με τη μέθοδο μετάθεσης άκυκλων διενίων του 1,9-δεκαδιενίου ή με τη μέθοδο μετάθεσης μέσω διάνοιξης δακτυλίου του κυκλοοκτενίου. Norsorex: πολυμερισμός με τη μέθοδο μετάθεσης μέσω διάνοιξης δακτυλίου του νορβορνενίου.

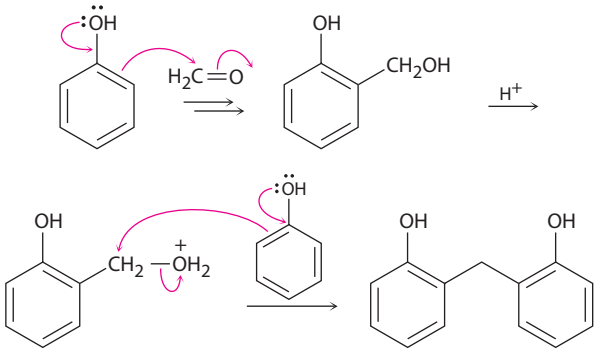
Νορβορνένιο

31-11



Ατακτικό

30-12



www.cup.gr

www.cup.gr