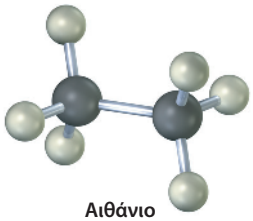
1 Δομή και δεσμοί

1.1 Γράψτε την ηλεκτρονιακή διάταξη βασικής κατάστασης για κάθε ένα από τα ακόλουθα στοιχεία:
(α) Οξυγόνο **(β)** Άζωτο **(γ)** Θείο

1.2 Πόσα ηλεκτρόνια περιέχονται στην εξωτερική ηλεκτρονιακή στιβάδα των παρακάτω στοιχείων;
(α) Μαγνήσιο **(β)** Κοβάλτιο **(γ)** Σελήνιο

1.3 Σχεδιάστε το μόριο του χλωροφορμίου, $CHCl_3$, χρησιμοποιώντας κανονικές, σφηνοειδείς και διακεκομμένες γραμμές, ώστε να φαίνεται η τετραεδρική γεωμετρία του.

1.4 Χρησιμοποιώντας σφηνοειδείς, κανονικές και διακεκομμένες γραμμές, μετατρέψτε την ακόλουθη αναπαράσταση του μορίου του αιθανίου, C_2H_6, με συμβατικό τρόπο σχεδίασης έτσι ώστε να φαίνεται η τετραεδρική γεωμετρία γύρω από κάθε άτομο άνθρακα (γκρίζο = C, υπόλευκο = H).



Αιθάνιο

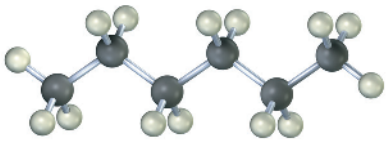
1.5 Ποιοι είναι οι πιθανότεροι χημικοί τύποι των παρακάτω ουσιών;
(α) CCl_x (β) AlH_x **(γ)** CH_xCl_2 **(δ)** SiF_x **(ε)** CH_3NH_x

1.6 Σχεδιάστε τις δομές Kekulé για τις ακόλουθες ουσίες, υποδεικνύοντας όλα τα αδεσμικά ηλεκτρόνια:
(α) $CHCl_3$, χλωροφόρμιο **(β)** H_2S, υδρόθειο **(γ)** CH_3NH_2, μεθυλαμίνη **(δ)** CH_3Li, μεθυλολίθιο

1.7 Για ποιον λόγο δεν μπορεί να υπάρξει οργανικό μόριο με μοριακό τύπο C_2H_7;

1.8 Σχεδιάστε μια δομή Kekulé για το προπάνιο, $CH_3CH_2CH_3$. Προσδιορίστε την κατά προσέγγιση τιμή για κάθε γωνία δεσμού και υποδείξτε το συνολικό σχήμα του μορίου.

1.9 Το εξάνιο αποτελεί συστατικό της βενζίνης. Μετατρέψτε το παρακάτω μοριακό μοντέλο του σε δομή Kekulé (γκρίζο = C, υπόλευκο = H).

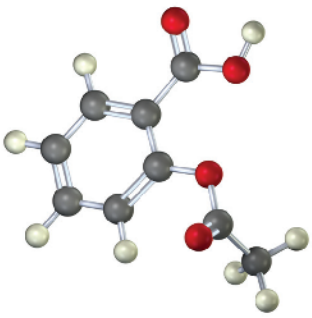


Εξάνιο

1.10 Σχεδιάστε τη δομή Kekulé για το προπένιο, $CH_3CH{=}CH_2$. Υποδείξτε τον υβριδισμό των τροχιακών για κάθε άνθρακα και προσδιορίστε την τιμή κάθε γωνίας δεσμού.

1.11 Σχεδιάστε τη δομή Kekulé για το 1,3-βουταδιένιο, $H_2C{=}CH{-}CH{=}CH_2$. Υποδείξτε τον υβριδισμό των τροχιακών για κάθε άνθρακα και προσδιορίστε την τιμή κάθε γωνίας δεσμού.

1.12 Παρακάτω απεικονίζεται ένα μοριακό μοντέλο της ασπιρίνης (ακετυλοσαλικυλικού οξέος). Προσδιορίστε τον υβριδισμό των τροχιακών για κάθε άτομο άνθρακα της ασπιρίνης και υποδείξτε τα άτομα που περιέχουν μονήρη ζεύγη ηλεκτρονίων (γκρίζο = C, κόκκινο = O, υπόλευκο = H).



Ασπιρίνη
(ακετυλοσαλικυλικό οξύ)

1.13 Σχεδιάστε τη δομή Kekulé για το προπύνιο, $CH_3C{\equiv}CH$. Υποδείξτε τον υβριδισμό των τροχιακών κάθε άνθρακα και προβλέψτε την τιμή για κάθε γωνία δεσμού.

www.cup.gr

1.14 Αναγνωρίστε όλα τα αδεσμικά μονήρη ζεύγη ηλεκτρονίων στα παρακάτω μόρια και προβλέψτε την αναμενόμενη γεωμετρία για κάθε ένα από τα υποδεικνυόμενα άτομα.

(α) Το άτομο του οξυγόνου στον διμεθυλο αιθέρα, $CH_3—O—CH_3$

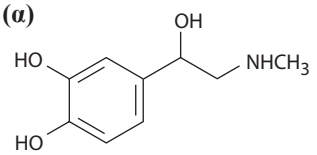
(β) Το άτομο του αζώτου στην τριμεθυλαμίνη, $H_3C—\underset{\underset{CH_3}{|}}{N}—CH_3$

(γ) Το άτομο του φωσφόρου στη φωσφίνη, PH_3

(δ) Το άτομο του θείου στο αμινοξύ μεθειονίνη, $CH_3—S—CH_2CH_2\underset{\underset{NH_2}{|}}{CH}\overset{\overset{O}{||}}{C}OH$

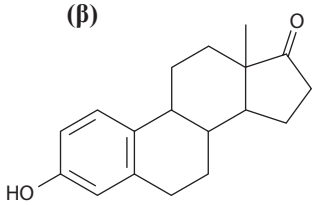
1.15 Αναφέρετε τον αριθμό των υδρογόνων που συνδέονται σε κάθε άτομο άνθρακα στις ακόλουθες ενώσεις και υποδείξτε τον μοριακό τους τύπο:

(α)



Επινεφρίνη (αδρεναλίνη)

(β)

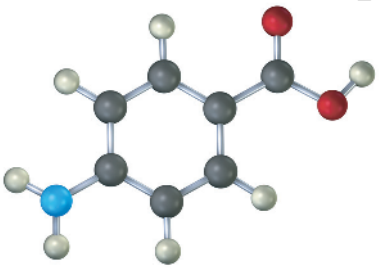


Οιστρόνη (μια ορμόνη)

1.16 Προτείνετε πιθανές σκελετικές δομές που είναι σε συμφωνία με τους παρακάτω μοριακούς τύπους. Σε κάθε περίπτωση υπάρχουν περισσότερες από μία δυνατότητες.

(α) C_5H_{12} **(β)** C_2H_7N **(γ)** C_3H_6O **(δ)** C_4H_9Cl

1.17 Το ακόλουθο μοριακό μοντέλο αναπαριστά το *para*-αμινοβενζοϊκό οξύ (PABA), που αποτελεί το ενεργό συστατικό πολλών αντηλιακών. Υποδείξτε τις θέσεις των πολλαπλών δεσμών και σχεδιάστε τη σκελετική δομή (γκρίζο = C, κόκκινο = O, γαλάζιο = N, υπόλευκο = H).

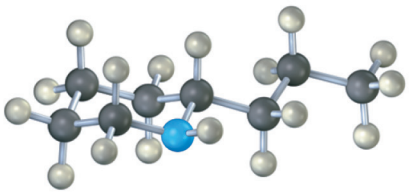


***para*-Αμινοβενζοϊκό οξύ (PABA)**

ΟΠΤΙΚΟΠΟΙΗΜΕΝΗ ΧΗΜΕΙΑ

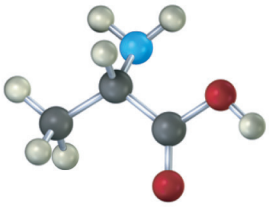
1-18 Μετατρέψτε τα παρακάτω μοριακά μοντέλα σε σκελετικές δομές και αναγράψτε τον μοριακό τύπο για το κάθε ένα. Σημειώνεται μόνον η συνδεσμολογία μεταξύ των ατόμων, ενώ παραλείπονται οι πολλαπλοί δεσμοί (γκρίζο = C, κόκκινο = O, γαλάζιο = N, υπόλευκο = H).

(α)



Κωνειίνη (τοξική ένωση που υπάρχει στο δηλητήριο κώνειο)

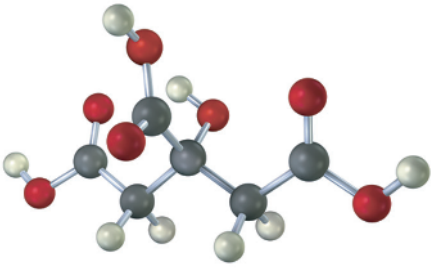
(β)



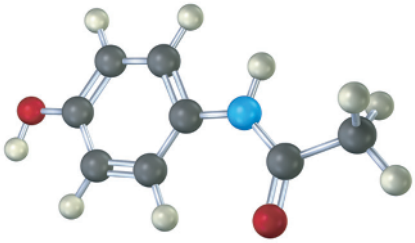
Αλανίνη (ένα αμινοξύ)

www.jp.gr

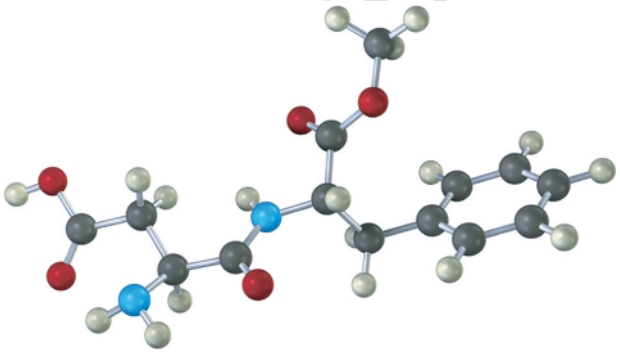
1-19 Η παρακάτω δομή αναπαριστά το κιτρικό οξύ. Πρόκειται για σημαντική ένωση του λεγόμενου κύκλου του κιτρικού οξέος, της μεταβολικής διεργασίας μέσω της οποίας τα μόρια της τροφής μεταβολίζονται στο σώμα μας προς παραγωγή ενέργειας. Απεικονίζεται μόνον η συνδεσμολογία μεταξύ των ατόμων, ενώ παραλείπονται οι πολλαπλοί δεσμοί. Συμπληρώστε τη δομή υποδεικνύοντας τις θέσεις των πολλαπλών δεσμών και των μονήρων ζευγών ηλεκτρονίων (γκρίζο = C, κόκκινο = O, υπόλευκο = H).



1-20 Η παρακάτω δομή αναπαριστά την ακεταμινοφαίνη. Πρόκειται για αναλγητικό φάρμακο με ποικιλία εμπορικών ονομασιών, όπως Depon, Panadol κ.ά. Αναγνωρίστε τον υβριδισμό για κάθε άτομο άνθρακα της ακεταμινοφαίνης και υποδείξτε τα άτομα που περιέχουν μονήρη ζεύγη ηλεκτρονίων (γκρίζο = C, κόκκινο = O, γαλάζιο = N, υπόλευκο = H).



1-21 Η παρακάτω δομή αναπαριστά τη γλυκαντική ουσία (υποκατάστατο της ζάχαρης) ασπαρτάμη, $C_{14}H_{18}N_2O_5$. Απεικονίζεται μόνον η συνδεσμολογία μεταξύ των ατόμων, ενώ παραλείπονται οι πολλαπλοί δεσμοί. Συμπληρώστε τη δομή της ασπαρτάμης υποδεικνύοντας τις θέσεις των πολλαπλών δεσμών (γκρίζο = C, κόκκινο = O, γαλάζιο = N, υπόλευκο = H).



ΠΡΟΣΘΕΤΑ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ

Ηλεκτρονιακές διατάξεις

1-22 Πόσα ηλεκτρόνια σθένους έχει κάθε ένα από τα παρακάτω διατροφικά ιχνοστοιχεία;
(α) Ψευδάργυρος **(β)** Ιώδιο **(γ)** Πυρίτιο **(δ)** Σίδηρος

1-23 Γράψτε τις ηλεκτρονιακές διατάξεις βασικής κατάστασης για τα παρακάτω στοιχεία:
(α) Κάλιο **(β)** Αρσενικό **(γ)** Αργίλιο **(δ)** Γερμάνιο

Δομές Lewis και Kekulé

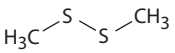
1-24 Ποιοι είναι οι πιο πιθανοί μοριακοί τύποι των παρακάτω ενώσεων;
(α) NH_xOH **(β)** $AlCl_x$ **(γ)** CF_2Cl_x **(δ)** CH_xO

1-25 Για ποιον λόγο είναι αδύνατη η ύπαρξη των παρακάτω μοριακών τύπων;
(α) CH_5 **(β)** C_2H_6N **(γ)** $C_3H_5Br_2$

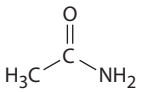
1-26 Σχεδιάστε τη δομή Lewis για το ακετονιτρίλιο, C_2H_3N, το οποίο περιέχει έναν τριπλό δεσμό άνθρακα–αζώτου. Πόσα ηλεκτρόνια περιέχει το άτομο του αζώτου στην εξωτερική του στιβάδα; Πόσα από αυτά είναι δεσμικά και πόσα αδεσμικά;

1-27 Σχεδιάστε τη δομή Lewis του βινυλο χλωριδίου, C_2H_3Cl, που αποτελεί την πρώτη ύλη από την οποία παρασκευάζεται το πλαστικό PVC [(πολυβινυλο) χλωρίδιο].

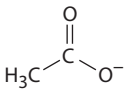
1-28 Συμπληρώστε όλα τα αδεσμικά ηλεκτρόνια που λείπουν στις παρακάτω δομές:

(α) 

Διμεθυλο σουλφίδιο

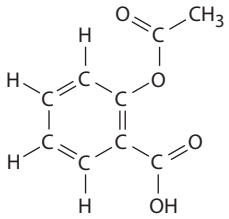
(β) 

Ακεταμίδιο

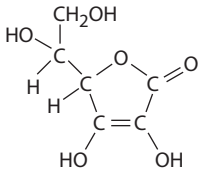
(γ) 

Οξικό ιόν

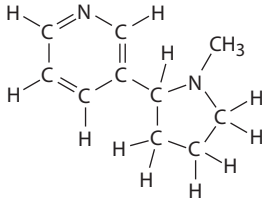
1-29 Μετατρέψτε τις παρακάτω δομές Kekulé σε μοριακούς τύπους:

(α) 

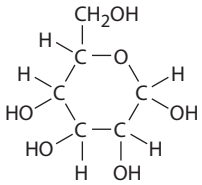
Ασπιρίνη
(ακετυλοσαλικυλικό οξύ)

(β) 

Βιταμίνη C
(ασκορβικό οξύ)

(γ) 

Νικοτίνη

(δ) 

Γλυκόζη

1-30 Μετατρέψτε τους παρακάτω μοριακούς τύπους σε δομές Kekulé:
(α) C_3H_8 **(β)** CH_5N
(γ) C_2H_6O (2 δυνατότητες) **(δ)** C_3H_7Br (2 δυνατότητες)
(ε) C_2H_4O (3 δυνατότητες) **(στ)** C_3H_9N (4 δυνατότητες)

1-31 Σχεδιάστε μια τριδιάστατη αναπαράσταση του ατόμου του άνθρακα που συνδέεται με το οξυγόνο στην αιθανόλη, CH_3CH_2OH, χρησιμοποιώντας συνεχείς, σφηνοειδείς και διακεκομμένες γραμμές.

1-32 Το οξαλοξικό οξύ είναι ένα σημαντικό ενδιάμεσο μόριο κατά τον μεταβολισμό των τροφών. Ο μοριακός του τύπος είναι $C_4H_4O_5$ και περιέχει τρεις δεσμούς C=O και δύο δεσμούς O—H. Προτείνετε δύο πιθανές δομές για το συγκεκριμένο μόριο.

1-33 Σχεδιάστε τις δομές των ακόλουθων μορίων υποδεικνύοντας τα μονήρη ζεύγη:
(α) Ακρυλονιτρίλιο, C_3H_3N, το οποίο περιέχει έναν διπλό δεσμό άνθρακα–άνθρακα και έναν τριπλό δεσμό άνθρακα–αζώτου.
(β) Αιθυλο μεθυλο αιθέρας, C_3H_8O, το οποίο περιέχει ένα άτομο οξυγόνου συνδεδεμένο με δύο άτομα άνθρακα.
(γ) Βουτάνιο, C_4H_{10}, το οποίο περιέχει μια ευθύγραμμη αλυσίδα τεσσάρων ατόμων άνθρακα.
(δ) Κυκλοεξένιο, C_6H_{10}, το οποίο περιέχει έναν δακτύλιο έξι ατόμων άνθρακα και έναν διπλό δεσμό άνθρακα–άνθρακα.

1-34 Το μεθοξείδιο του καλίου, $KOCH_3$, περιέχει και ιοντικό δεσμό και ομοιοπολικούς δεσμούς. Μπορείτε να τους προσδιορίσετε;

Υβριδισμός

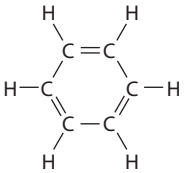
1-35 Ποιος είναι ο υβριδισμός σε κάθε άτομο άνθρακα στο ακετονιτρίλιο (Πρόβλημα 1-26);

1-36 Τι είδους υβριδισμό θα αναμένατε για κάθε άτομο άνθρακα στα παρακάτω μόρια;

(α) Προπάνιο, $CH_3CH_2CH_3$ **(β)** 2-Μεθυλοπροπένιο $CH_3C(CH_3)=CH_2$

(γ) Βουτ-1-εν-3-ύνιο, $H_2C=CH—C\equiv CH$ **(δ)** Οξικό οξύ CH_3COH (O)

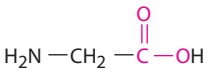
1-37 Ποιο είναι το σχήμα του βενζολίου και τι υβριδισμό θα αναμένατε για κάθε άνθρακα;



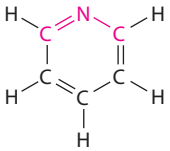
Βενζόλιο

www.cup.gr

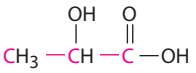
1-38 Τι γωνίες δεσμών θα αναμένατε για τα παρακάτω μόρια και τι είδους υβριδισμό για τα χρωματισμένα με κόκκινο άτομα σε κάθε ένα από αυτά;

(α)


Γλυκίνη
(ένα αμινοξύ)

(β)


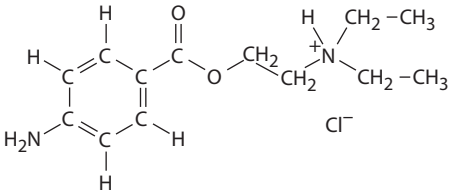
Πυριδίνη

(γ)


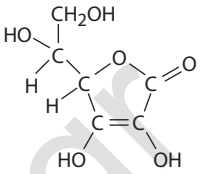
Γαλακτικό οξύ
(συστατικό στο ξινόγαλα)

1-39 Προτείνετε δομές μορίων που πληρούν τις παρακάτω περιγραφές:
(α) Περιέχει δύο sp^2-υβριδισμένους άνθρακες και δύο sp^3-υβριδισμένους άνθρακες
(β) Περιέχει τέσσερις μόνον άνθρακες, που είναι όλοι sp^2-υβριδισμένοι
(γ) Περιέχει δύο sp-υβριδισμένους άνθρακες και δύο sp^2-υβριδισμένους άνθρακες

1-40 Τι είδους υβριδισμό θα αναμένατε για κάθε άτομο άνθρακα στα παρακάτω μόρια;

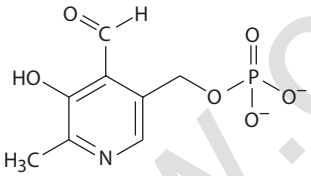
(α)


Προκαΐνη

(β)


Βιταμίνη C
(ασκορβικό οξύ)

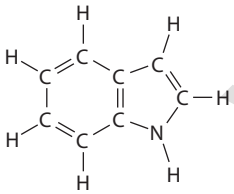
1-41 Η φωσφορική πυριδοξάλη είναι ένα μόριο συγγενικό της βιταμίνης B_6 και συμμετέχει σε μεγάλο αριθμό μεταβολικών αντιδράσεων. Υποδείξτε το είδος του υβριδισμού και προβλέψτε τις γωνίες δεσμού για κάθε μη τελικό άτομο του μορίου.



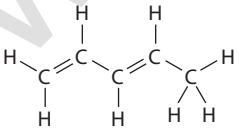
Φωσφορική πυριδοξάλη

Σκελετικές δομές

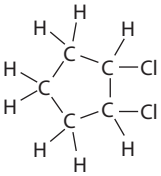
1-42 Μετατρέψτε τις παρακάτω δομές σε σκελετικές:

(α)


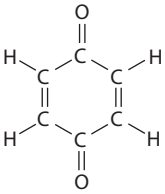
Ινδόλιο

(β)


1,3-Πενταδιένιο

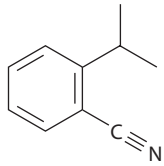
(γ)


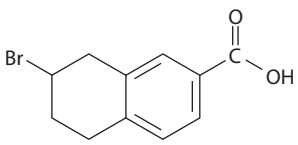
1,2-Διχλωροκυκλοπεντάνιο

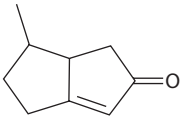
(δ)


Βενζοκινόνη

1-43 Υπολογίστε τον αριθμό των υδρογόνων που είναι συνδεδεμένα σε κάθε άτομο άνθρακα στις παρακάτω ενώσεις και γράψτε τον μοριακό τους τύπο:

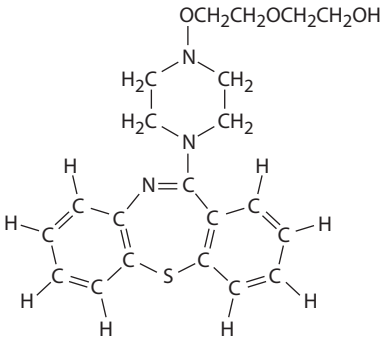
(α)


(β)


(γ)


www.cup.gr

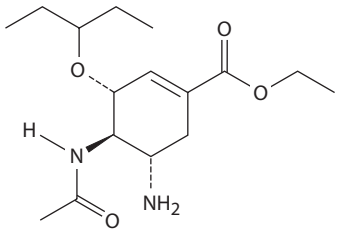
1-44 Η κουετιαπίνη είναι μια φαρμακευτική ουσία με την ονομασία Seroquel. Πρόκειται για αντιψυχωσικό φάρμακο που συνταγογραφείται ευρέως και χρησιμοποιείται στη θεραπεία της σχιζοφρένειας και των διπολικών διαταραχών. Μετατρέψτε την ακόλουθη αναπαράσταση της κουετιαπίνης σε σκελετική δομή και γράψτε τον μοριακό της τύπο.



Κουετιαπίνη (Seroquel)

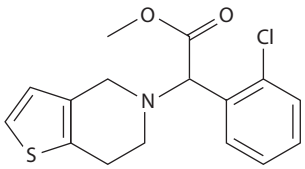
1-45 Υπολογίστε τον αριθμό ατόμων υδρογόνου που συνδέονται σε κάθε άτομο άνθρακα **(α)** στο αντιγριπικό φάρμακο οσελταμιβίρη, που κυκλοφορεί με την εμπορική ονομασία Tamiflu, και **(β)** στον αναστολέα συσσώρευσης αιμοπεταλίων κλοπιδογρέλη, φαρμακευτική ουσία με την εμπορική ονομασία Plavix. Γράψτε τον μοριακό τύπο για κάθε μόριο.

(α)



Οσελταμιβίρη (Tamiflu)

(β)



Κλοπιδογρέλη (Plavix)

Γενικά προβλήματα

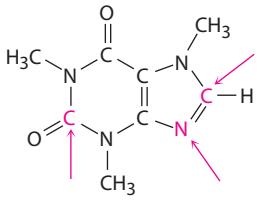
1-46 Για ποιον λόγο πιστεύετε ότι το κυκλοπεντύνιο είναι ασταθές μόριο και δεν μπορεί να απομονωθεί;

Κυκλοπεντύνιο

1-47 Το αλλένιο, $H_2C{=}C{=}CH_2$, είναι ένα κάπως ασυνήθιστο μόριο, επειδή έχει δύο γειτονικούς διπλούς δεσμούς. Σχεδιάστε τα τροχιακά που συμμετέχουν στη δημιουργία των δεσμών *σ* και *π* του αλλενίου. Το κεντρικό άτομο άνθρακα είναι sp^2– ή *sp*-υβριδισμένο; Ποιος είναι ο υβριδισμός στα ακραία άτομα άνθρακα; Τι σχήμα θα προβλέπατε για το αλλένιο;

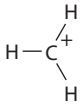
1-48 Το αλλένιο (βλ. Πρόβλημα 1-47) σχετίζεται δομικά με το διοξείδιο του άνθρακα, CO_2. Σχεδιάστε τα τροχιακά που συμμετέχουν στη δημιουργία των δεσμών *σ* και *π* του CO_2 και προσδιορίστε τον υβριδισμό του άνθρακα.

1-49 Συμπληρώστε την ηλεκτρονιακή δομή Lewis της καφεΐνης, υποδεικνύοντας όλα τα μονήρη ζεύγη ηλεκτρονίων και προσδιορίστε τον υβριδισμό στα άτομα που επισημαίνονται με βέλη.



Καφεΐνη

1-50 Παρόλο που οι οργανικές ενώσεις περιέχουν τετρασθενή άτομα άνθρακα, είναι γνωστό ότι υπάρχουν και ασταθείς μορφές με τρισθενή άτομα άνθρακα. Τα *καρβοκατιόντα* αποτελούν μια τέτοια ομάδα ενώσεων.

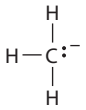


Ένα καρβοκατιόν

(α) Πόσα ηλεκτρόνια σθένους έχει το θετικά φορτισμένο άτομο άνθρακα;
(β) Τι υβριδισμό θα αναμένατε να έχει αυτό το άτομο άνθρακα;
(γ) Ποια είναι η πιθανή γεωμετρία ενός καρβοκατιόντος;

www.cup.gr

1-51 Τα *καρβανιόντα* περιλαμβάνουν έναν αρνητικά φορτισμένο, τρισθενή άνθρακα.



Ένα καρβανιόν

(α) Πώς σχετίζεται, από ηλεκτρονιακή άποψη ένα καρβανιόν με μια ένωση τρισθενούς αζώτου όπως η NH_3;
(β) Πόσα ηλεκτρόνια σθένους έχει το αρνητικά φορτισμένο άτομο άνθρακα;
(γ) Τι υβριδισμό θα αναμένατε να έχει αυτό το άτομο άνθρακα;
(δ) Ποια είναι η πιθανή γεωμετρία ενός καρβανιόντος;

1-52 Για πολύ περιορισμένο χρονικό διάστημα είναι δυνατόν να υπάρξουν δισθενή παράγωγα του άνθρακα που ονομάζονται *καρβένια*. Το απλούστερο καρβένιο είναι το μεθυλένιο, $:CH_2$. Τα δύο ηλεκτρόνιά του μπορεί να βρίσκονται είτε ως ζεύγος σε ένα τροχιακό είτε ασύζευκτα σε διαφορετικά τροχιακά. Τι είδους υβριδισμό θα αναμένατε να έχει ο άνθρακας στο μεθυλένιο με τα συζευγμένα ηλεκτρόνια (απλό) και στο μεθυλένιο με τα ασύζευκτα ηλεκτρόνια (τριπλό); Σχεδιάστε κάθε ένα και προσδιορίστε τους τύπους των τροχιακών στα άτομα του άνθρακα.

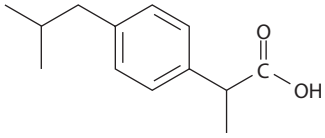
1-53 Υπάρχουν δύο διαφορετικές ενώσεις με μοριακό τύπο C_4H_{10}. Σχεδιάστε τις και εξηγήστε σε τι διαφέρουν.

1-54 Υπάρχουν δύο διαφορετικές ενώσεις με μοριακό τύπο C_3H_6. Σχεδιάστε τις και εξηγήστε σε τι διαφέρουν.

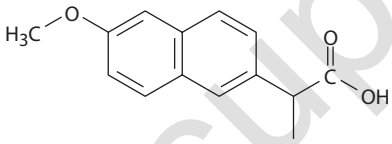
1-55 Υπάρχουν δύο διαφορετικές ενώσεις με μοριακό τύπο C_2H_6O. Σχεδιάστε τις και εξηγήστε σε τι διαφέρουν.

1-56 Υπάρχουν τρεις διαφορετικές ενώσεις με μοριακό τύπο C_4H_8 που περιέχουν έναν διπλό δεσμό άνθρακα–άνθρακα. Σχεδιάστε τις και εξηγήστε σε τι διαφέρουν.

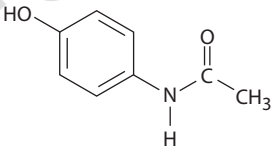
1-57 Ανάμεσα στα πιο συνηθισμένα μη συνταγογραφούμενα φάρμακα, που υπάρχουν σε κάθε σπίτι, είναι τα ήπια αναλγητικά όπως η ιβουπροφαίνη, η ναπροξένη και η ακεταμινοφαίνη.



Ιβουπροφαίνη



Ναπροξένη



Ακεταμινοφαίνη

(α) Πόσα sp^3-υβριδισμένα άτομα άνθρακα περιέχει κάθε μόριο;
(β) Πόσα sp^2-υβριδισμένα άτομα άνθρακα περιέχει κάθε μόριο;
(γ) Μπορείτε να εντοπίσετε ομοιότητες στις δομές τους;

www.cup.gr

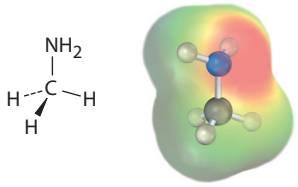
2 Πολικοί ομοιοπολικοί δεσμοί. Οξέα και βάσεις

2.1 Ποιο στοιχείο σε καθένα από τα παρακάτω ζεύγη είναι περισσότερο ηλεκτραρνητικό;
(α) Li ή H **(β)** B ή Br **(γ)** Cl ή I **(δ)** C ή H

2.2 Χρησιμοποιήστε τον συμβολισμό $\delta+/\delta-$ για να υποδείξετε την κατεύθυνση της αναμενόμενης πόλωσης σε καθέναν από τους παρακάτω δεσμούς:
(α) $H_3C—Cl$ **(β)** $H_3C—NH_2$ **(γ)** $H_2N—H$ **(δ)** $H_3C—SH$ **(ε)** $H_3C—MgBr$ **(στ)** $H_3C—F$

2.3 Χρησιμοποιήστε τις τιμές ηλεκτραρνητικότητας της Εικόνας 2-2 για να ταξινομήσετε τους παρακάτω δεσμούς, κατά σειρά αυξανόμενης πολικότητας: $H_3C—Li$, $H_3C—K$, $H_3C—F$, $H_3C—MgBr$, $H_3C—OH$

2.4 Η μεθυλαμίνη είναι η ουσία που ευθύνεται για τη χαρακτηριστική δυσάρεστη οσμή των ψαριών σε αποσύνθεση. Παρατηρώντας τον ακόλουθο χάρτη ηλεκτροστατικού δυναμικού, υποδείξτε την κατεύθυνση της πόλωσης του δεσμού C—N:



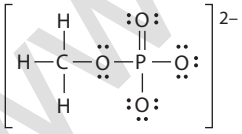
Μεθυλαμίνη

2.5 Ο τρόπος που αναγράφεται η αιθυλενογλυκόλη, $HOCH_2CH_2OH$, την κάνει να φαίνεται μη πολική. Ωστόσο, λόγω ενός ενδομοριακού δεσμού υδρογόνου έχει διπολική ροπή. Εξηγήστε.

2.6 Απεικονίστε τις παρακάτω ενώσεις στον χώρο και προβλέψτε εάν κάποια από αυτές παρουσιάζει διπολική ροπή, υποδεικνύοντας την κατεύθυνσή της.
(α) $H_2C=CH_2$ **(β)** $CHCl_3$ **(γ)** CH_2Cl_2 **(δ)** $H_2C=CCl_2$

2.7 Υπολογίστε τα τυπικά φορτία των ατόμων (εκτός από τα υδρογόνα) στα παρακάτω μόρια:
(α) Διαζωμεθάνιο, $H_2C=N=\ddot{N}:$ **(β)** *N*-Οξείδιο του ακετονιτριλίου, $H_3C—C\equiv N—\ddot{O}:$
(γ) Μεθυλο ισονιτρίλιο, $H_3C—N\equiv C:$

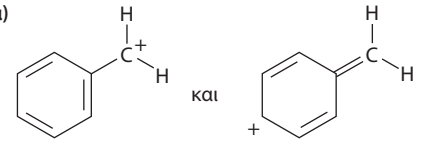
2.8 Στα βιομόρια συχνά απαντούν οργανοφωσφορικές ομάδες. Υπολογίστε τα τυπικά φορτία των τεσσάρων ατόμων O στο διανιόν του φωσφορικού μεθυλεστέρα.



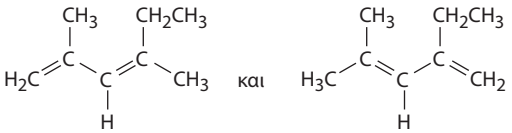
Διανιόν φωσφορικού μεθυλεστέρα

2.9 Να υποδείξετε ποια από τα ακόλουθα ζεύγη δομών αποτελούν δομές συντονισμού και ποια όχι. Εξηγήστε γιατί.

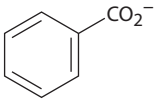
(α)



(β)



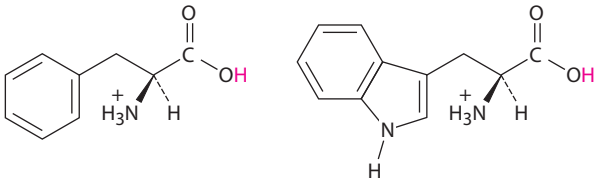
2.10 Σχεδιάστε τον αριθμό των δομών συντονισμού που αναφέρεται στις παρενθέσεις για κάθε ένα από τα παρακάτω ιόντα:
(α) Διανιόν φωσφορικού μεθυλεστέρα, $CH_3OPO_3^{2-}$ (3)
(β) Νιτρικό ανιόν, NO_3^- (3)
(γ) Αλλυλικό κατιόν, $H_2C=CH—CH_2^+$ (2)
(δ) Βενζοϊκό ανιόν (4)



2.11 Από την αντίδραση του νιτρικού οξέος (HNO_3) με την αμμωνία (NH_3) προκύπτει νιτρικό αμμώνιο. Γράψτε την αντίδραση και αναγνωρίστε το οξύ, τη βάση, το συζυγές οξύ και τη συζυγή βάση που παράγονται.

www.cup.gr

2.12 Το αμινοξύ φαινυλαλανίνη έχει τιμή $pK_a = 1{,}83$ και το αμινοξύ θρυπτοφάνη έχει $pK_a = 2{,}83$. Ποιο από τα δύο είναι ισχυρότερο οξύ;



Φαινυλαλανίνη (pK_a = 1,83) **Θρυπτοφάνη** (pK_a = 2,83)

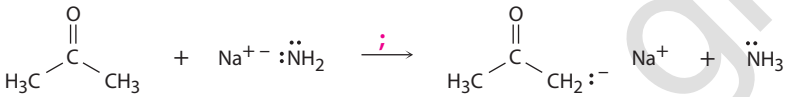
2.13 Το ιόν του αμιδίου, H_2N^-, είναι πολύ ισχυρότερη βάση σε σχέση με το ιόν του υδροξειδίου, HO^-. Ποιο είναι ισχυρότερο οξύ, η NH_3 ή το H_2O; Εξηγήστε.

2.14 Χρησιμοποιώντας τα δεδομένα του Πίνακα 2-3 υποδείξτε αν θα πραγματοποιηθεί κάποια από τις ακόλουθες αντιδράσεις όπως είναι γραμμένες.

(α) $HCN + CH_3COO^-Na^+ \xrightarrow{;} Na^+{}^-CN + CH_3CO_2H$

(β) $CH_3CH_2OH + Na^+{}^-CN \xrightarrow{;} CH_3CH_2O^-Na^+ + HCN$

2.15 Η αμμωνία, NH_3, έχει τιμή $pK_a \approx 36$, ενώ για την ακετόνη $pK_a \approx 19$. Μπορεί να πραγματοποιηθεί η παρακάτω αντίδραση;



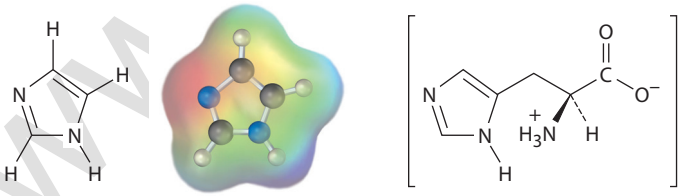
Ακετόνη

2.16 Ποια είναι η τιμή K_a του HCN, όταν έχει $pK_a = 9{,}31$;

2.17 Χρησιμοποιώντας καμπύλα βέλη, δείξτε πώς οι ενώσεις του υποερωτήματος **(α)** μπορούν να δράσουν ως βάσεις κατά Lewis στις αντιδράσεις τους με το HCl, και πώς οι ενώσεις στο υποερώτημα **(β)** μπορούν να δράσουν ως οξέα κατά Lewis στις αντιδράσεις τους με το OH^-.

(α) CH_3CH_2OH, $HN(CH_3)_2$, $P(CH_3)_3$ **(β)** H_3C^+, $B(CH_3)_3$, $MgBr_2$

2.18 Ένα τμήμα της δομής του αμινοξέος ιστιδίνη αποτελείται από έναν ιμιδαζολικό δακτύλιο, ο οποίος μπορεί να λειτουργήσει και ως οξύ και ως βάση.

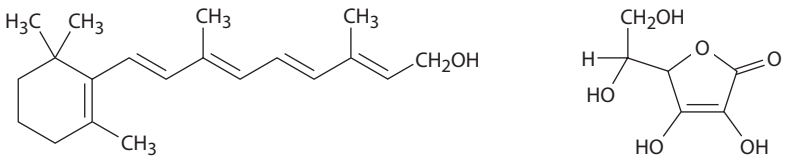


Ιμιδαζόλιο **Ιστιδίνη**

(α) Παρατηρώντας τον χάρτη ηλεκτροστατικού δυναμικού του ιμιδαζολίου να αναγνωρίσετε το πιο όξινο άτομο υδρογόνου και το πιο βασικό άτομο αζώτου.

(β) Σχεδιάστε τις δομές συντονισμού των προϊόντων που προκύπτουν από την πρωτονίωση του ιμιδαζολίου από ένα οξύ και κατά την αποπρωτονίωσή του από μια βάση.

2.19 Από τις δύο βιταμίνες A και C που απεικονίζονται παρακάτω, υποδείξτε ποια είναι υδρόφιλη και υδατοδιαλυτή και ποια υδρόφοβη και λιποδιαλυτή.

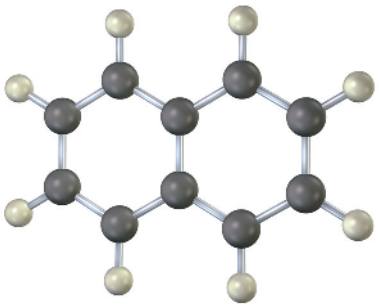


Βιταμίνη A (ρετινόλη) **Βιταμίνη C (ασκορβικό οξύ)**

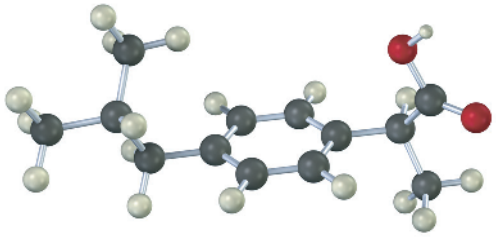
www.cup.gr

ΟΠΤΙΚΟΠΟΙΗΜΕΝΗ ΧΗΜΕΙΑ

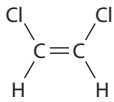
2.20 Συμπληρώστε τους πολλαπλούς δεσμούς στο ακόλουθο μοντέλο του ναφθαλενίου, $C_{10}H_8$ (γκρίζο = C, υπόλευκο = H). Να αναφέρετε πόσες δομές συντονισμού έχει το ναφθαλένιο και να τις σχεδιάσετε.

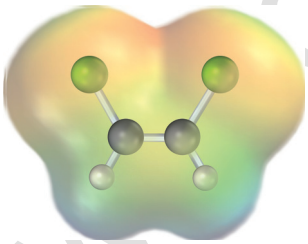


2-21 Το παρακάτω μοντέλο είναι μια αναπαράσταση της ιβουπροφαίνης, ενός κοινού αντιφλεγμονώδους φαρμάκου. Υποδείξτε τις θέσεις των πολλαπλών δεσμών και σχεδιάστε μια σκελετική δομή (γκρίζο = C, κόκκινο = O, υπόλευκο = H).

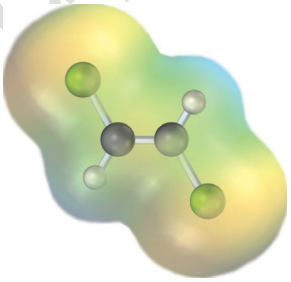


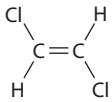
2-22 Το *cis*-1,2-διχλωροαιθυλένιο και το *trans*-1,2-διχλωροαιθυλένιο αποτελούν *ισομερείς* ενώσεις, αφού έχουν τον ίδιο χημικό τύπο αλλά διαφορετικές δομές. Παρατηρώντας τους χάρτες ηλεκτροστατικού δυναμικού, υποδείξτε αν κάποια από τις δύο αυτές ενώσεις εμφανίζει διπολική ροπή.





cis-1,2-Διχλωροαιθυλένιο

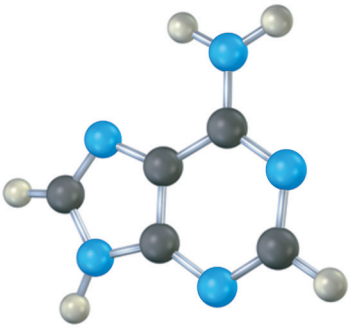




trans-1,2-Διχλωροαιθυλένιο

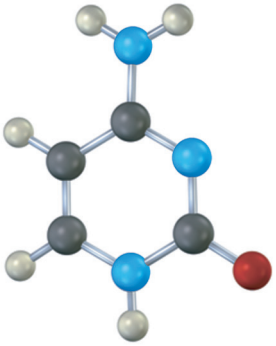
2-23 Τα παρακάτω μοριακά μοντέλα απεικονίζουν **(α)** την αδενίνη και **(β)** την κυτοσίνη, βασικές δομικές μονάδες του DNA (δεοξυριβονουκλεϊκό οξύ). Υποδείξτε τις θέσεις των πολλαπλών δεσμών και των μονήρων ζευγών ηλεκτρονίων και για τις δύο ενώσεις, και σχεδιάστε τις σκελετικές τους δομές (γκρίζο = C, κόκκινο = O, γαλάζιο = N, υπόλευκο = H).

(α)



Αδενίνη

(β)

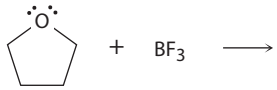


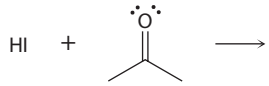
Κυτοσίνη

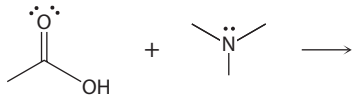
www.cup.gr

ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ ΜΗΧΑΝΙΣΜΩΝ

2-24 Γράψτε τα προϊόντα των ακόλουθων οξεοβασικών αντιδράσεων. Με τη βοήθεια καμπύλων βελών, υποδείξτε τον σχηματισμό και τη διάσπαση των δεσμών.

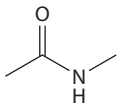
(α) 

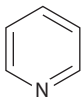
(β) 

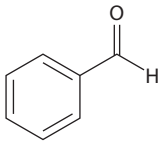
(γ) 

2-25 Με τη βοήθεια καμπύλων βελών, σχεδιάστε τις πρωτονιωμένες μορφές των παρακάτω βάσεων κατά Lewis.

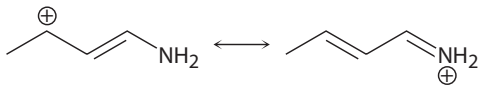
(α)

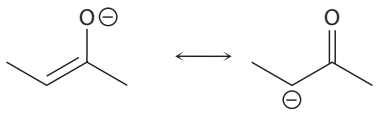
(β) 

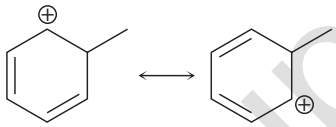
(γ) 

(δ) 

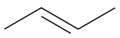
2-26 Χρησιμοποιώντας καμπύλα βέλη, σχεδιάστε την κίνηση των ηλεκτρονίων στις δομές συντονισμού στο αριστερό μέρος ώστε να προκύψουν οι δομές συντονισμού στο δεξιό μέρος.

(α) 

(β) 

(γ) 

2-27 Οι διπλοί δεσμοί μπορούν να δράσουν ως βάσεις κατά Lewis, συνεισφέροντας τα ηλεκτρόνιά τους σε οξέα κατά Lewis. Με τη χρήση καμπύλων βελών, υποδείξτε τον τρόπο με τον οποίο θα αντιδράσει κάθε διπλός δεσμός με το HCl και σχεδιάστε το καρβοκατιόν που θα προκύψει.

(α) $H_2C=CH_2$ **(β)**  **(γ)**

ΠΡΟΣΘΕΤΑ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ

Ηλεκτραρνητικότητα και διπολικές ροπές

2-28 Αναγνωρίστε το πιο ηλεκτραρνητικό άτομο σε κάθε ένα από τα ακόλουθα μόρια:

(α) CH_2FCl **(β)** $FCH_2CH_2CH_2Br$

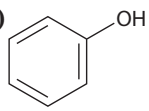
(γ) $HOCH_2CH_2NH_2$ **(δ)** CH_3OCH_2Li

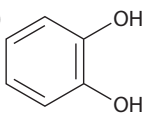
2-29 Με τη βοήθεια των τιμών ηλεκτραρνητικότητας που παρατίθενται στην Εικόνα 2-2, προβλέψτε τον πιο πολικό δεσμό σε κάθε ένα από τα ακόλουθα ζεύγη και υποδείξτε την κατεύθυνση πόλωσης του δεσμού για κάθε ένωση.

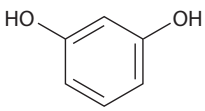
(α) $H_3C—Cl$ και $Cl—Cl$ **(β)** $H_3C—H$ και $H—Cl$

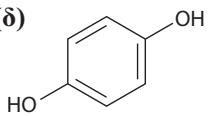
(γ) $HO—CH_3$ και $(CH_3)_3Si—CH_3$ **(δ)** $H_3C—Li$ και $Li—OH$

2-30 Ποιο από τα ακόλουθα μόρια εμφανίζει διπολική ροπή; Υποδείξτε την αναμενόμενη κατεύθυνση της διπολικής ροπής σε κάθε περίπτωση.

(α) 

(β) 

(γ) 

(δ) 

2-31 **(α)** Το μήκος δεσμού του H—Cl είναι 136 pm. Αν το μόριο του HCl ήταν 100% ιοντικού χαρακτήρα, δηλαδή H^+Cl^-, ποια θα ήταν η διπολική του ροπή;

(β) Η πραγματική διπολική ροπή του HCl είναι 1,08 D. Τι ποσοστιαία (%) αναλογία ιοντικού χαρακτήρα εμφανίζει ο δεσμός H—Cl;

2-32 Το φωσγένιο, $Cl_2C=O$, έχει μικρότερη διπολική ροπή από τη φορμαλδεΰδη, $H_2C=O$, αν και περιέχει ηλεκτραρνητικά άτομα χλωρίου στη θέση των υδρογόνων. Εξηγήστε γιατί.

2-33 Το φθοριομεθάνιο (CH_3F, μ = 1,81 D) έχει μικρότερη τιμή διπολικής ροπής από το χλωρομεθάνιο (CH_3Cl, μ = 1,87 D), παρά το γεγονός ότι το φθόριο είναι περισσότερο ηλεκτραρνητικό από το χλώριο. Εξηγήστε γιατί.

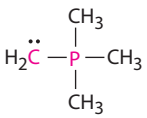
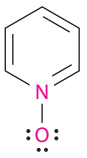
www.cup.gr

2-34 Παρά το γεγονός ότι ο άνθρακας και το θείο έχουν ίδιες τιμές ηλεκτραρνητικότητας, η μεθανοθειόλη, CH_3SH, εμφανίζει σημαντική διπολική ροπή (μ = 1,52). Εξηγήστε γιατί.

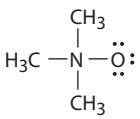
Τυπικά φορτία

2-35 Υπολογίστε τα τυπικά φορτία των ατόμων που υποδεικνύονται με κόκκινο χρώμα.

(α) $(CH_3)_2\ddot{O}BF_3$ **(β)** $H_2\ddot{C}-N\equiv N:$ **(γ)** $H_2C=N=\ddot{N}:$

(δ) $:\ddot{O}=\ddot{O}-\ddot{O}:$ **(ε)**  **(στ)** 

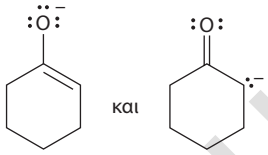
2-36 Υπολογίστε τα τυπικά φορτία όλων των ατόμων στα παρακάτω μόρια:

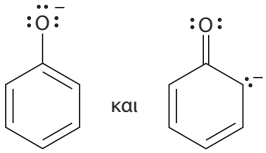
(α)  **(β)** $H_3C-\ddot{N}-N\equiv N:$ **(γ)** $H_3C-\ddot{N}=N=\ddot{N}:$

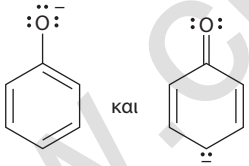
Συντονισμός

2-37 Ποια από τα παρακάτω ζεύγη αντιπροσωπεύουν δομές συντονισμού;

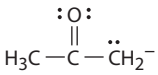
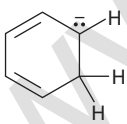
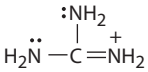
(α)

(β) 

(γ) 

(δ) 

2-38 Σχεδιάστε όσο το δυνατόν περισσότερες δομές συντονισμού για τις παρακάτω ενώσεις:

(α)  **(β)**  **(γ)** 

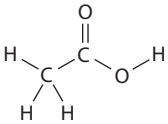
(δ) $H_3C-\ddot{S}-\overset{+}{C}H_2$ **(ε)** $H_2C=CH-CH=CH-\overset{+}{C}H-CH_3$

2-39 Το 1,3-κυκλοβουταδιένιο είναι ένα μόριο σε σχήμα ορθογώνιου παραλληλογράμμου, με δύο μικρότερους διπλούς δεσμούς και δύο πιο επιμήκεις απλούς δεσμούς. Για ποιον λόγο οι παρακάτω δομές *δεν* αντιπροσωπεύουν δομές συντονισμού;

Οξέα και βάσεις

2-40 Οι αλκοόλες συμπεριφέρονται είτε ως ασθενή οξέα είτε ως ασθενείς βάσεις, όπως ακριβώς το νερό. Γράψτε τις αντιδράσεις της μεθανόλης, CH_3OH, με ένα ισχυρό οξύ, όπως το HCl, και με μια ισχυρή βάση, όπως το $Na^+{}^-NH_2$.

2-41 Με τη βοήθεια δομών συντονισμού, εξηγήστε γιατί το υδρογόνο του δεσμού O—H στο οξικό οξύ είναι πιο όξινο από κάθε υδρογόνο C—H του μορίου.



Οξικό οξύ

www.cup.gr

2-42 Σχεδιάστε τις δομές Lewis των παρακάτω μορίων υποδεικνύοντας τα ελεύθερα ζεύγη ηλεκτρονίων, εφόσον υπάρχουν. Ποιες από τις ενώσεις αυτές είναι πιθανό να δράσουν ως οξέα κατά Lewis και ποιες ως βάσεις κατά Lewis;

(α) $AlBr_3$ **(β)** $CH_3CH_2NH_2$ **(γ)** BH_3

(δ) HF **(ε)** CH_3SCH_3 **(στ)** $TiCl_4$

2-43 Γράψτε τα προϊόντα των παρακάτω οξεοβασικών αντιδράσεων:

(α) $CH_3OH + H_2SO_4 \rightleftharpoons$; **(β)** $CH_3OH + NaNH_2 \rightleftharpoons$;

(γ) $CH_3NH_3^+ + Cl^- + NaOH \rightleftharpoons$;

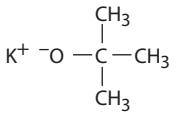
2-44 Κατατάξτε τις παρακάτω ενώσεις με σειρά αυξανόμενης οξύτητας:

Ακετόνη (pK_a = 19,3) **2,4-Πεντανοδιόνη** (pK_a = 9) **Φαινόλη** (pK_a = 9,9) **Οξικό οξύ** (pK_a = 4,76)

2-45 Ποιες από τις τέσσερις ενώσεις του Προβλήματος 2-44 είναι αρκετά ισχυρά οξέα, ώστε να αντιδράσουν σχεδόν ποσοτικά με το NaOH; (Η τιμή pK_a του H_2O είναι 15,74).

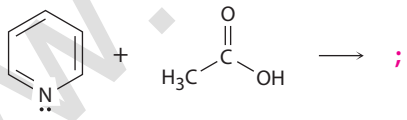
2-46 Το ιόν του αμμωνίου (NH_4^+, pK_a = 9,25) έχει μικρότερη τιμή pK_a από το ιόν του μεθυλαμμωνίου ($CH_3NH_3^+$, pK_a = 10,66). Ποια είναι πιο ισχυρή βάση, η αμμωνία (NH_3) ή η μεθυλαμίνη (CH_3NH_2); Εξηγήστε.

2-47 Είναι το ανιόν του *tert*-βουτοξειδίου αρκετά ισχυρή βάση, ώστε να αντιδράσει με το νερό; Με άλλα λόγια, μπορεί να παρασκευαστεί ένα διάλυμα *tert*-βουτοξειδίου του καλίου σε νερό; (Η *tert*-βουτανόλη έχει τιμή pK_a περίπου 18).



***tert*-Βουτοξείδιο του καλίου**

2-48 Προβλέψτε τη δομή του προϊόντος που σχηματίζεται από την αντίδραση της οργανικής βάσης πυριδίνη με το οξικό οξύ. Με τη βοήθεια καμπύλων βελών, υποδείξτε την κατεύθυνση της κίνησης των ηλεκτρονίων.



Πυριδίνη **Οξικό οξύ**

2-49 Υπολογίστε τις τιμές K_a από τις παρακάτω τιμές pK_a:

(α) Ακετόνη, pK_a = 19,3 **(β)** Φορμικό οξύ, pK_a = 3,75

2-50 Υπολογίστε τις τιμές pK_a από τις παρακάτω τιμές K_a:

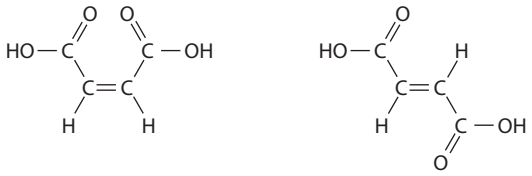
(α) Νιτρομεθάνιο, $K_a = 5{,}0 \times 10^{-11}$ **(β)** Ακρυλικό οξύ, $K_a = 5{,}6 \times 10^{-5}$

2-51 Ποιο είναι το pH ενός διαλύματος φορμικού οξέος 0,050 M; (Για το φορμικό οξύ, pK_a =3,75.)

2-52 Το όξινο ανθρακικό νάτριο, $NaHCO_3$, είναι το άλας με νάτριο του ανθρακικού οξέος (H_2CO_3), για το οποίο pK_a = 6,37. Ποιες από τις ενώσεις του Προβλήματος 2-44 θα αντιδράσουν με το όξινο ανθρακικό νάτριο;

Γενικά προβλήματα

2-53 Το φουμαρικό οξύ είναι ένα ενδιάμεσο του κύκλου του κιτρικού οξέος, μέσω του οποίου μεταβολίζονται τα μόρια της τροφής. Το μηλεϊνικό οξύ εμφανίζει διπολική ροπή, ενώ το φουμαρικό οξύ, που είναι ισομερές του, δεν εμφανίζει. Εξηγήστε.



Μηλεϊνικό οξύ **Φουμαρικό οξύ**

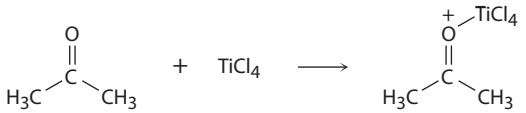
2-54 Ας υποθέσουμε ότι έχετε δύο δοκιμαστικούς σωλήνες, ο ένας από τους οποίους περιέχει φαινόλη (pK_a = 9,9) και ο άλλος οξικό οξύ (pK_a = 4,76). Με βάση την απάντηση που δώσατε στο Πρόβλημα 2-52, προτείνετε έναν απλό τρόπο για να προσδιορίσετε το περιεχόμενο κάθε σωλήνα.

www.cup.gr

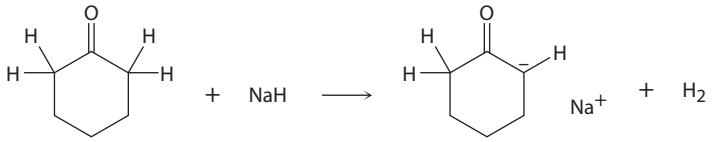
2-55 Υποδείξτε ποια είναι τα οξέα και ποιες οι βάσεις στις παρακάτω αντιδράσεις:

(α) $CH_3OH + H^+ \longrightarrow CH_3\overset{+}{O}H_2$

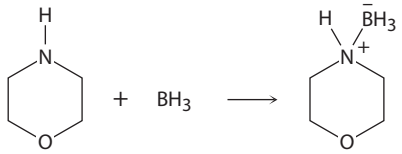
(β)



(γ)



(δ)

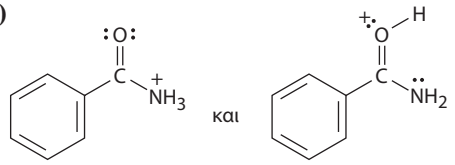


2-56 Ποια από τα ακόλουθα ζεύγη αντιπροσωπεύουν δομές συντονισμού;

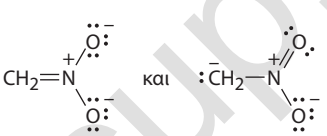
(α)

(β)

(γ)

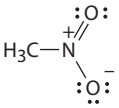


(δ)

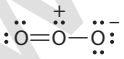


2-57 Σχεδιάστε όσο περισσότερες δομές συντονισμού μπορείτε για τις παρακάτω ενώσεις και προσδιορίστε τα κατάλληλα τυπικά φορτία στην κάθε μία:

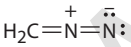
(α) Νιτρομεθάνιο,



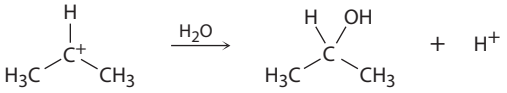
(β) Όζον,



(γ) Διαζωμεθάνιο,

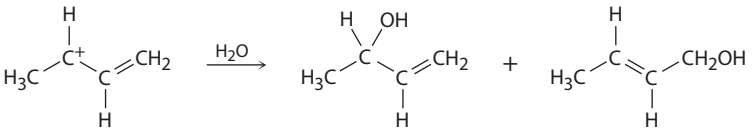


2-58 Τα καρβοκατιόντα –ενώσεις που περιέχουν ένα τρισθενές, θετικά φορτισμένο άτομο άνθρακα– αντιδρούν με H_2O και σχηματίζονται αλκοόλες:



Ένα καρβοκατιόν **Μια αλκοόλη**

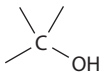
Πώς δικαιολογείτε το γεγονός ότι το ακόλουθο καρβοκατιόν, όταν αντιδράσει με H_2O σχηματίζεται μείγμα *δύο* αλκοολών;

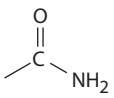


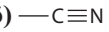
www.cup.gr

2-59 Στο επόμενο κεφάλαιο θα δούμε ότι τα οργανικά μόρια μπορούν να ταξινομηθούν σε ομόλογες σειρές ανάλογα με τις *λειτουργικές ομάδες* που περιέχουν (λειτουργική ομάδα θεωρείται ένα σύνολο από άτομα με χαρακτηριστική χημική συμπεριφορά). Χρησιμοποιήστε τις τιμές ηλεκτραρνητικότητας της Εικόνας 2-2 για να προβλέψετε την πολικότητα των παρακάτω λειτουργικών ομάδων.

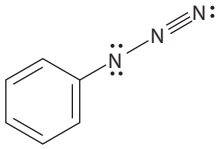
(α)
Κετόνη

(β) 
Αλκοόλη

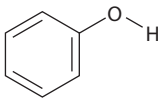
(γ) 
Αμίδιο

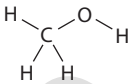
(δ) 
Νιτρίλιο

2-60 Η λειτουργική ομάδα του *αζιδίου*, στο μόριο του αζιδοβενζολίου, περιέχει 3 διαδοχικά άτομα αζώτου. Στο σχήμα φαίνεται η μία δομή συντονισμού του αζιδοβενζολίου. Σχεδιάστε τρεις επιπλέον δομές συντονισμού και προσδιορίστε τα τυπικά φορτία στα άτομα και των τεσσάρων δομών.

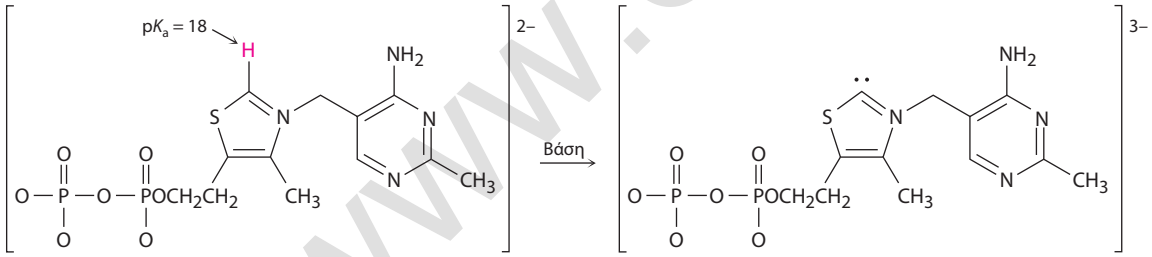

Αζιδοβενζόλιο

2-61 Η φαινόλη, C_6H_5OH, είναι ισχυρότερο οξύ από τη μεθανόλη, CH_3OH, παρότι και οι δύο ενώσεις περιέχουν έναν δεσμό O—H. Σχεδιάστε τις δομές των ανιόντων που προκύπτουν από την απώλεια ενός H^+ από την φαινόλη και τη μεθανόλη. Στη συνέχεια, με τη βοήθεια των δομών συντονισμού, εξηγήστε τη διαφορά στην οξύτητα.


Φαινόλη (pK_a = 9,89)

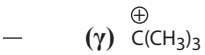

Μεθανόλη (pK_a = 15,54)

2-62 Η διφωσφορική θειαμίνη (TPP) είναι παράγωγο της βιταμίνης B_1, απαραίτητο για τον μεταβολισμό της γλυκόζης. Πρόκειται για ένα ασθενές οξύ, το οποίο μπορεί να αποπρωτονιωθεί από μια βάση. Προσδιορίστε τα τυπικά φορτία στα κατάλληλα άτομα τόσο της TPP όσο και του αποπρωτονιωμένου προϊόντος της.

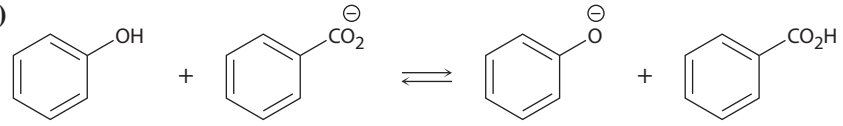


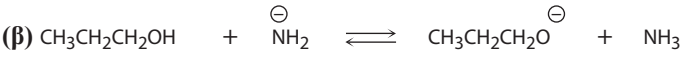
Διφωσφορική θειαμίνη (TPP)

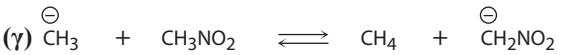
2-63 Προσδιορίστε αν οι παρακάτω ενώσεις ή ιόντα εμφανίζουν διπολική ροπή.

(α) Ανθρακικό ιόν (CO_3^{2-}) **(β)** **(γ)** 

2-64 Χρησιμοποιώντας τον πίνακα με τις τιμές pK_a του Παραρτήματος Β, προσδιορίστε την κατεύθυνση προς την οποία ευνοείται η ισορροπία, σε κάθε περίπτωση.

(α) 

(β) 

(γ) 

www.cup.gr

2-65 Ποια είναι η κύρια διαμοριακή δύναμη που ευθύνεται για τις παρακάτω παρατηρήσεις;

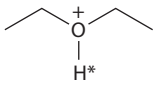
(α) Η ένωση $CH_3(CH_3)_{29}CH_3$, συστατικό των κεριών παραφίνης, είναι στερεή σε θερμοκρασία δωματίου, ενώ το οκτάνιο είναι στην υγρή κατάσταση.

(β) Η $CH_3CH_2CH_2OH$ έχει υψηλότερο σημείο ζέσεως από το CH_4.

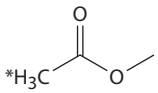
(γ) Το CH_3CO_2H, είναι διαλυτό στο νερό, όχι όμως και σε ελαιώδεις ουσίες. Για ευκολία, θεωρήστε ως ελαιώδη ουσία το $CH_3(CH_2)_4CH_3$.

2-66 Σχεδιάστε τη συζυγή βάση για κάθε μία από τις ακόλουθες ενώσεις (το όξινο υδρογόνο σε κάθε περίπτωση υποδεικνύεται με έναν αστερίσκο *).

(α)

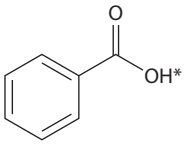


(β)

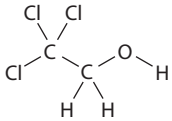


(γ)

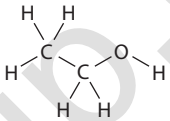
(δ)



2-67 Η 1,1,1-τριχλωροαιθανόλη είναι περισσότερο από 1.000 φορές ισχυρότερο οξύ σε σχέση με την αιθανόλη, μολονότι και οι δύο ενώσεις έχουν συζυγή βάση στην οποία το αρνητικό φορτίο βρίσκεται σε άτομο οξυγόνου. Δώστε μια εξήγηση για τη συγκεκριμένη παρατήρηση.



1,1,1-Τριχλωροαιθανόλη
(pK_a = 12,2)

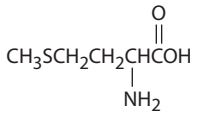


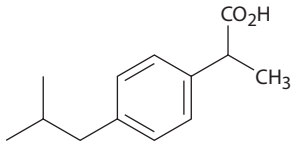
Αιθανόλη
(pK_a = 16,0)

www.cup.gr

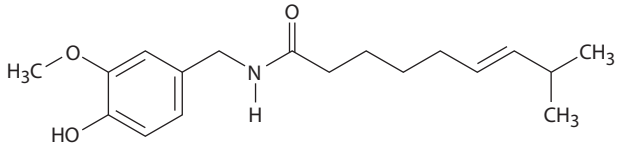
3 Οργανικές ενώσεις: τα αλκάνια και η στερεοχημεία τους

3-1 Προσδιορίστε τις λειτουργικές ομάδες σε κάθε ένα από τα παρακάτω μόρια:
(α) Μεθειονίνη, ένα αμινοξύ: **(β)** Ιβουπροφαίνη, ένα παυσίπονο:



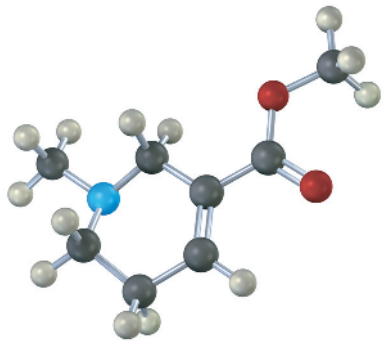


(γ) Καψαϊκίνη, το συστατικό που προσδίδει την πικάντικη γεύση στις πιπεριές τσίλι:



3-2 Προτείνετε δομές απλών μορίων που περιέχουν τις παρακάτω λειτουργικές ομάδες:
(α) Αλκοόλη **(β)** Αρωματικό δακτύλιο **(γ)** Καρβοξυλικό οξύ
(δ) Αμίνη **(ε)** Κετόνη και αμίνη **(στ)** Δύο διπλούς δεσμούς

3-3 Αναγνωρίστε τις λειτουργικές ομάδες που υπάρχουν στο παρακάτω μοριακό μοντέλο της αρεκολίνης, η οποία βρίσκει εφαρμογή ως κτηνιατρικό φάρμακο για την καταπολέμηση των παρασίτων στα ζώα. Γράψτε τη δομή Kekulé και τον μοριακό τύπο που αντιστοιχούν στο ακόλουθο μοριακό μοντέλο της αρεκολίνης (κόκκινο = O, γαλάζιο = N).



3-4 Σχεδιάστε τις δομές για τα πέντε ισομερή της ένωσης C_6H_{14}.

3-5 Προτείνετε δομές που συμφωνούν με τις παρακάτω περιγραφές:
(α) Δύο ισομερείς εστέρες με μοριακό τύπο $C_5H_{10}O_2$
(β) Δύο ισομερή νιτρίλια με μοριακό τύπο C_4H_7N
(γ) Δύο ισομερή δισουλφίδια με μοριακό τύπο $C_4H_{10}S_2$

3-6 Πόσα ισομερή υπάρχουν που συμφωνούν με τους παρακάτω μοριακούς τύπους;
(α) Αλκοόλες με μοριακό τύπο C_3H_8O **(β)** Βρωμοαλκάνια με μοριακό τύπο C_4H_9Br
(γ) Θειεστέρες με μοριακό τύπο C_4H_8OS

3-7 Σχεδιάστε τις οκτώ αλκυλομάδες που περιέχουν πέντε άτομα άνθρακα (ισομερή του πεντυλίου).

3-8 Προσδιορίστε τα άτομα άνθρακα στα παρακάτω μόρια ως πρωτοταγή, δευτεροταγή, τριτοταγή ή τεταρτοταγή.

(α) $CH_3CH(CH_3)CH_2CH_2CH_3$ **(β)** $CH_3CH_2CH(CH_3)CH_2CH_3$ **(γ)** $CH_3CH(CH_3)CH_2C(CH_3)_3$

3-9 Προσδιορίστε τα άτομα του υδρογόνου στις ενώσεις του Προβλήματος 3-8 ως πρωτοταγή, δευτεροταγή, ή τριτοταγή.

3-10 Σχεδιάστε δομές αλκανίων που συμφωνούν με τις παρακάτω περιγραφές:
(α) Ένα αλκάνιο με δύο τριτοταγείς άνθρακες
(β) Ένα αλκάνιο που περιέχει μια ισοπροπυλομάδα
(γ) Ένα αλκάνιο που περιέχει έναν τεταρτοταγή και έναν δευτεροταγή άνθρακα

3-11 Ονοματίστε κατά IUPAC τις παρακάτω ενώσεις:

(α) Τα τρία ισομερή του C_5H_{12}

(β)
```
        CH3
         |
CH3CH2CHCHCH3
         |
        CH3
```

(γ)
```
                CH3
                 |
(CH3)2CHCH2CHCH3
```

(δ)
```
                CH3
                 |
(CH3)3CCH2CH2CH
                 |
                CH3
```

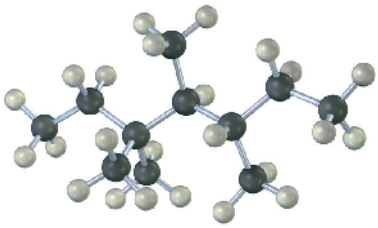
3-12 Σχεδιάστε τις δομές που αντιστοιχούν στις παρακάτω ονομασίες κατά IUPAC:

(α) 3,4-Διμεθυλοεννεάνιο **(β)** 3-Αιθυλο-4,4-διμεθυλοεπτάνιο

(γ) 2,2-Διμεθυλο-4-προπυλοοκτάνιο **(δ)** 2,2,4-Τριμεθυλοπεντάνιο

3-13 Ονοματίστε τις οκτώ αλκυλομάδες με πέντε άτομα άνθρακα που σχεδιάσατε στο Πρόβλημα 3-7.

3-14 Γράψτε τη συστηματική κατά IUPAC ονομασία του παρακάτω υδρογονάνθρακα και μετατρέψτε το μοριακό μοντέλο σε σκελετική δομή.



3-15 Σχεδιάστε το διάγραμμα μεταβολής της δυναμικής ενέργειας ως προς τη γωνία περιστροφής του δεσμού C—C στο προπάνιο και προσδιορίστε τις τιμές των ενεργειακών μεγίστων.

3-16 Θεωρήστε το 2-μεθυλοπροπάνιο (ισοβουτάνιο). Παρατηρήστε κατά μήκος του δεσμού C2—C1, και:

(α) Σχεδιάστε την προβολή Newman για το σταθερότερο διαμορφωμερές.

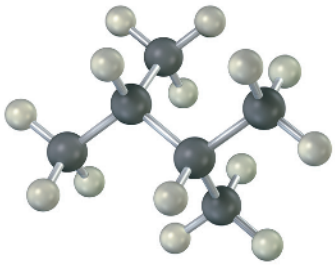
(β) Σχεδιάστε την προβολή Newman για το ασταθέστερο διαμορφωμερές.

(γ) Κατασκευάστε ένα διάγραμμα μεταβολής της δυναμικής ενέργειας σε συνάρτηση με τη γωνία περιστροφής γύρω από τον δεσμό C2—C1.

(δ) Δεδομένου ότι η εκλειπτική αλληλεπίδραση H↔H έχει ενεργειακό κόστος 4,0 kJ/mol και η αντίστοιχη H ↔ CH_3 έχει 6,0 kJ/mol, προσδιορίστε τις σχετικές ενεργειακές τιμές για τα μέγιστα και τα ελάχιστα στο διάγραμμά σας.

3-17 Σχεδιάστε την προβολή Newman για το σταθερότερο διαμορφωμερές κατά μήκος του δεσμού C2—C3 του 2,3-διμεθυλοβουτανίου.

3-18 Σχεδιάστε την προβολή Newman κατά μήκος του δεσμού C2—C3 για την ακόλουθη διαμόρφωση του 2,3-διμεθυλοβουτανίου και υπολογίστε τη συνολική ενέργεια τάσης:

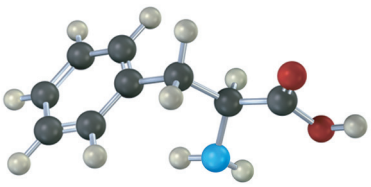


www.cup.gr

ΟΠΤΙΚΟΠΟΙΗΜΕΝΗ ΧΗΜΕΙΑ

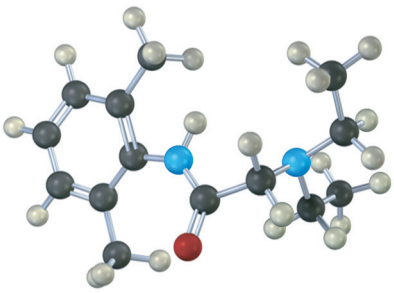
3-19 Αναγνωρίστε τις λειτουργικές ομάδες των ακόλουθων ενώσεων και μετατρέψτε τα μοριακά μοντέλα σε μοριακούς τύπους (κόκκινο = O, γαλάζιο = N).

(α)



Φαινυλαλανίνη

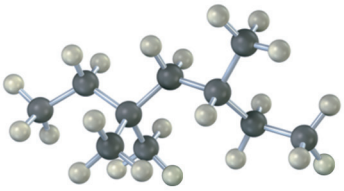
(β)



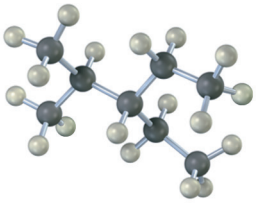
Λιδοκαΐνη

3-20 Δώστε την κατά IUPAC ονομασία των παρακάτω αλκανίων και μετατρέψτε τα μοριακά μοντέλα σε σκελετικές δομές.

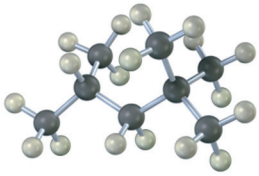
(α)



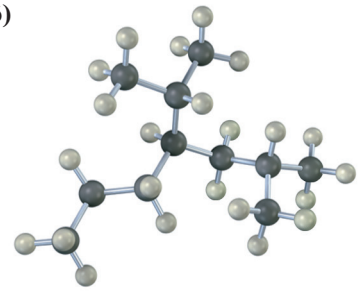
(β)



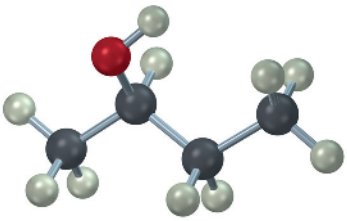
(γ)



(δ)



3-21 Σχεδιάστε την προβολή Newman κατά μήκος του δεσμού C2—C3 στην ακόλουθη διαμόρφωση της 2-βουτανόλης.

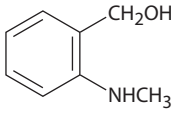


ΠΡΟΣΘΕΤΑ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ

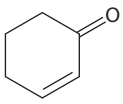
Λειτουργικές ομάδες

3-22 Εντοπίστε και αναγνωρίστε τις λειτουργικές ομάδες στα παρακάτω μόρια.

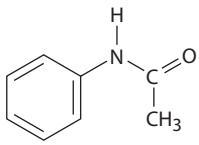
(α)



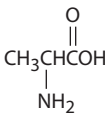
(β)



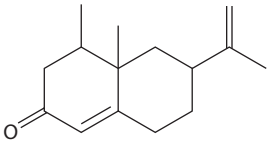
(γ)



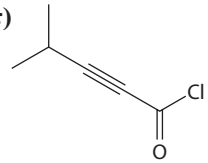
(δ)



(ε)



(στ)



www.[illegible].gr

3-23 Προτείνετε δομές που συμφωνούν με τις παρακάτω περιγραφές:

(α) Μια κετόνη με πέντε άτομα άνθρακα **(β)** Ένα αμίδιο με τέσσερα άτομα άνθρακα
(γ) Έναν εστέρα με πέντε άτομα άνθρακα **(δ)** Μια αρωματική αλδεΰδη
(ε) Έναν κετο εστέρα **(στ)** Μια αμινο αλκοόλη

3-24 Προτείνετε δομές για τα παρακάτω:

(α) Μια κετόνη, C_4H_8O **(β)** Ένα νιτρίλιο, C_5H_9N
(γ) Μια διαλδεΰδη, $C_4H_6O_2$ **(δ)** Ένα βρωμοαλκένιο, $C_6H_{11}Br$
(ε) Ένα αλκάνιο, C_6H_{14} **(στ)** Ένα κυκλοαλκάνιο, C_6H_{12}
(ζ) Ένα διένιο, C_5H_8 **(η)** Ένα κετο αλκένιο, C_5H_8O

3-25 Προβλέψτε το είδος υβριδισμού των ατόμων άνθρακα σε κάθε μία από τις παρακάτω λειτουργικές ομάδες:

(α) Κετόνη **(β)** Νιτρίλιο **(γ)** Καρβοξυλικό οξύ

3-26 Σχεδιάστε τις δομές των παρακάτω μορίων:

(α) *Διακετύλιο*, $C_4H_6O_2$ (ουσία με οσμή βουτύρου). Δεν περιέχει δακτυλίους ούτε πολλαπλούς δεσμούς άνθρακα–άνθρακα.
(β) *Αιθυλενιμίνη*, C_2H_5N (ουσία που χρησιμοποιείται κατά τη σύνθεση πολυμερών μελαμίνης). Δεν περιέχει πολλαπλούς δεσμούς.
(γ) *Γλυκερόλη*, $C_3H_8O_3$ (ουσία που απομονώνεται από το λίπος και χρησιμοποιείται στα καλλυντικά). Διαθέτει από μία ομάδα –OH σε κάθε άτομο άνθρακα.

Ισομερή

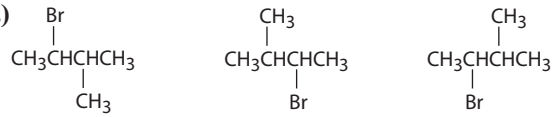
3-27 Σχεδιάστε δομές που συμφωνούν με τις παρακάτω περιγραφές (υπάρχουν πολλές εναλλακτικές λύσεις):

(α) Τρία ισομερή με μοριακό τύπο C_8H_{18} **(β)** Δύο ισομερή με μοριακό τύπο $C_4H_8O_2$

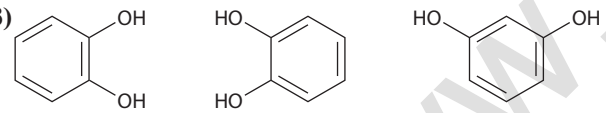
3-28 Σχεδιάστε τις δομές των εννέα ισομερών του C_7H_{16}.

3-29 Σε κάθε ένα από τα παρακάτω σύνολα ενώσεων, ποιες δομές αντιπροσωπεύουν την ίδια ένωση και ποιες αντιπροσωπεύουν διαφορετικές ενώσεις;

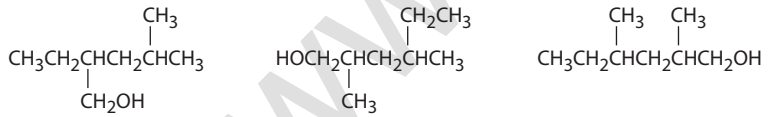
(α)



(β)



(γ)



3-30 Υπάρχουν επτά συντακτικά ισομερή με μοριακό τύπο $C_4H_{10}O$. Σχεδιάστε όσα περισσότερα μπορείτε.

3-31 Σχεδιάστε όσο το δυνατόν περισσότερες ενώσεις που συμφωνούν με τις παρακάτω περιγραφές:

(α) Αλκοόλες με μοριακό τύπο $C_4H_{10}O$ **(β)** Αμίνες με μοριακό τύπο $C_5H_{13}N$
(γ) Κετόνες με μοριακό τύπο $C_5H_{10}O$ **(δ)** Αλδεΰδες με μοριακό τύπο $C_5H_{10}O$
(ε) Εστέρες με μοριακό τύπο $C_4H_8O_2$ **(στ)** Αιθέρες με μοριακό τύπο $C_4H_{10}O$

3-32 Σχεδιάστε ενώσεις που να περιέχουν τα παρακάτω:

(α) Μια πρωτοταγή αλκοόλη **(β)** Ένα τριτοταγές νιτρίλιο
(γ) Μια δευτεροταγή θειόλη **(δ)** Μια πρωτοταγή και μια δευτεροταγή υδροξυλομάδα
(ε) Μια ισοπροπυλο ομάδα **(στ)** Έναν τεταρτοταγή άνθρακα

Ονοματολογία ενώσεων

3-33 Σχεδιάστε και ονοματίστε όλα τα μονοβρωμο παράγωγα του πεντανίου, $C_5H_{11}Br$.

3-34 Σχεδιάστε και ονοματίστε όλα τα μονοχλώρο παράγωγα του 2,5-διμεθυλοεξανίου, $C_8H_{17}Cl$.

3-35 Σχεδιάστε τις δομές των παρακάτω μορίων:

(α) 2-Μεθυλοεπτάνιο **(β)** 4-Αιθυλο-2,2-διμεθυλοεξάνιο
(γ) 4-Αιθυλο-3,4-διμεθυλοοκτάνιο **(δ)** 2,4,4-Τριμεθυλοεπτάνιο
(ε) 3,3-Διαιθυλο-2,5-διμεθυλοεννεάνιο **(στ)** 4-Ισοπροπυλο-3-μεθυλοεπτάνιο

www.cup.gr

3-36 Σχεδιάστε μια ένωση η οποία:

(α) Έχει μόνο πρωτοταγείς και τριτοταγείς άνθρακες **(β)** Δεν έχει δευτεροταγείς ή τριτοταγείς άνθρακες

(γ) Έχει τέσσερις δευτεροταγείς άνθρακες

3-37 Σχεδιάστε μια ένωση η οποία:

(α) Έχει εννέα πρωτοταγή υδρογόνα **(β)** Έχει μόνο πρωτοταγή υδρογόνα

3-38 Δώστε την ονομασία κατά IUPAC των παρακάτω ενώσεων:

(α) $CH_3CH(CH_3)CH_2CH_2CH_3$ **(β)** $CH_3CH_2C(CH_3)_2CH_3$ **(γ)** $CH_3CH(CH_3)C(CH_3)_2CH_2CH_3$

(δ) $CH_3CH_2CH(CH_2CH_3)CH_2CH_2CH(CH_3)CH_3$ **(ε)** $CH_3CH_2CH_2CH(CH_3)CH_2C(CH_3)_3CH_3$ **(στ)** $(H_3C)_3C-C(CH_3)_2CH_2CH_2CH_3$

3-39 Ονοματίστε τα πέντε ισομερή του C_6H_{14}.

3-40 Εξηγήστε για ποιον λόγο οι ακόλουθες ονομασίες είναι λανθασμένες:

(α) 2,2-Διμεθυλο-6-αιθυλοεπτάνιο **(β)** 4-Αιθυλο-5,5-διμεθυλοπεντάνιο

(γ) 3-Αιθυλο-4,4-διμεθυλοεξάνιο **(δ)** 5,5,6-Τριμεθυλοοκτάνιο

(ε) 2-Ισοπροπυλο-4-μεθυλοεπτάνιο

3-41 Προτείνετε δομές και δώστε τις ονομασίες κατά IUPAC για τα παρακάτω:

(α) Ένα διαιθυλοδιμεθυλοεξάνιο

(β) Ένα αλκάνιο με υποκαταστάτη το 3-μεθυλοβουτύλιο

Διαμορφώσεις

3-42 Παρατηρήστε κατά μήκος του δεσμού C2—C3 στο 2-μεθυλοβουτάνιο (ισοπεντάνιο):

(α) Σχεδιάστε την προβολή Newman της πιο σταθερής διαμόρφωσης.

(β) Σχεδιάστε την προβολή Newman της λιγότερο σταθερής διαμόρφωσης.

(γ) Αφού η εκλειπτική αλληλεπίδραση $CH_3 \leftrightarrow CH_3$ έχει ενεργειακό κόστος 11 kJ/mol (2,5 kcal/mol) και η αλληλεπίδραση gauche $CH_3 \leftrightarrow CH_3$ 3,8 kJ/mol (0,9 kcal/mol), σχεδιάστε ένα ποσοτικό διάγραμμα μεταβολής της δυναμικής ενέργειας σε συνάρτηση με την περιστροφή γύρω από τον δεσμό C2—C3.

3-43 Θεωρήστε τον δεσμό C2—C3 στο 2,3-διμεθυλοβουτάνιο. Ποιες είναι οι σχετικές ενέργειες των τριών πιθανών διαβαθμισμένων διαμορφώσεων; (βλ. Πρόβλημα 3-42)

3-44 Κατασκευάστε ένα ποιοτικό διάγραμμα μεταβολής της δυναμικής ενέργειας για την περιστροφή γύρω από τον δεσμό C—C του 1,2-διβρωμοαιθανίου. Ποια διαμόρφωση θα αναμένατε να είναι η σταθερότερη; Υποδείξτε τις διαμορφώσεις anti και gauche του 1,2-διβρωμοαιθανίου.

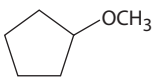
3-45 Ποια διαμόρφωση του 1,2-διβρωμοαιθανίου (Πρόβλημα 3-44) θα αναμένατε να εμφανίζει τη μεγαλύτερη διπολική ροπή; Η παρατηρούμενη διπολική ροπή του 1,2-διβρωμοαιθανίου είναι $\mu = 1{,}0$ D. Τι φανερώνει η τιμή αυτή για την πραγματική διαμόρφωση του μορίου;

3-46 Σχεδιάστε την πιο σταθερή διαμόρφωση του πεντανίου χρησιμοποιώντας σφηνοειδείς και διακεκομμένες γραμμές για να αναπαραστήσετε τους δεσμούς που εξέρχονται και εισέρχονται στο επίπεδο της σελίδας, αντίστοιχα.

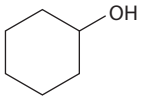
3-47 Σχεδιάστε την πιο σταθερή διαμόρφωση του 1,4-διχλωροβουτανίου χρησιμοποιώντας σφηνοειδείς και διακεκομμένες γραμμές για να αναπαραστήσετε τους δεσμούς που εξέρχονται και εισέρχονται στο επίπεδο της σελίδας, αντίστοιχα.

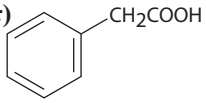
Γενικά προβλήματα

3-48 Για κάθε μία από τις παρακάτω ενώσεις σχεδιάστε ένα ισομερές με τις ίδιες λειτουργικές ομάδες.

(α) $CH_3CH(CH_3)CH_2CH_2Br$ **(β)** 

(γ) $CH_3CH_2CH_2C{\equiv}N$

(δ) 

(ε) CH_3CH_2CHO **(στ)** 

www.cup.gr

3-49 Το μηλικό οξύ, $C_4H_6O_5$, απομονώνεται από τα μήλα. Επειδή η συγκεκριμένη ένωση αντιδρά με 2 ισοδύναμα βάσης, είναι ένα δικαρβοξυλικό οξύ.

(α) Σχεδιάστε τουλάχιστον πέντε πιθανές δομές.

(β) Εάν το μηλικό οξύ είναι μια δευτεροταγής αλκοόλη, ποια είναι η δομή του;

3-50 Η φορμαλδεΰδη, $H_2C{=}O$, είναι γνωστή σε όλους τους βιολόγους, επειδή χρησιμεύει στη συντήρηση των ιστών. Όταν βρίσκεται σε καθαρή κατάσταση, η φορμαλδεΰδη *τριμερίζεται* και μετατρέπεται σε τριοξάνιο, $C_3H_6O_3$, το οποίο παραδόξως δεν φέρει καμιά καρβονυλομάδα. Μόνον ένα μονοβρωμιωμένο παράγωγο ($C_3H_5BrO_3$) του τριοξανίου είναι δυνατόν να υπάρξει. Προτείνετε μια δομή για το τριοξάνιο.

3-51 Το φράγμα περιστροφής γύρω από τον δεσμό C—C του βρωμοαιθανίου είναι 15 kJ/mol (3,6 kcal/mol).

(α) Ποια τιμή μπορεί να αποδοθεί στην ενέργεια της εκλειπτικής αλληλεπίδρασης H ↔ Br;

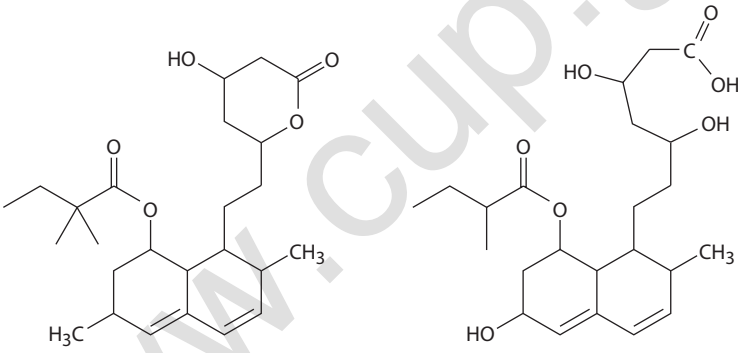
(β) Κατασκευάστε ένα ποσοτικό διάγραμμα μεταβολής της δυναμικής ενέργειας ως προς την περιστροφή του δεσμού C—C.

3-52 Η αυξημένη υποκατάσταση γύρω από έναν δεσμό οδηγεί γενικά σε αυξημένη τάση. Θεωρήστε τα παρακάτω τέσσερα υποκατεστημένα βουτάνια. Για κάθε ένωση παρατηρήστε κατά μήκος του δεσμού C2—C3 και σχεδιάστε τις προβολές Newman των σταθερότερων και ασταθέστερων διαμορφώσεων. Με τη βοήθεια των δεδομένων του Πίνακα 3-5, να αποδώσετε τιμές ενέργειας για τις τάσεις σε κάθε διαμόρφωση. Ποια από τις οκτώ διαμορφώσεις εμφανίζει τη μεγαλύτερη τάση και ποια τη μικρότερη;

(α) 2-Μεθυλοβουτάνιο **(β)** 2,2-Διμεθυλοβουτάνιο

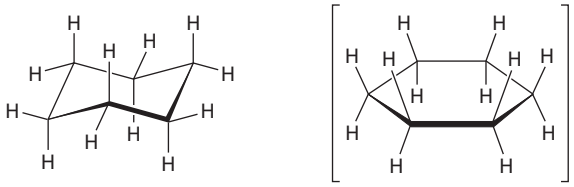
(γ) 2,3-Διμεθυλοβουτάνιο **(δ)** 2,2,3-Τριμεθυλοβουτάνιο

3-53 Ανάμεσα στα πλέον συνταγογραφούμενα φάρμακα παγκοσμίως είναι οι υπολιπιδαιμικοί παράγοντες με την ονομασία *στατίνες*, όπως η σιμβαστατίνη (Zocor) και η πραβαστατίνη (Pravachol). Ταυτοποιήστε τις λειτουργικές ομάδες στα δύο μόρια και εξηγήστε σε τι διαφέρουν.



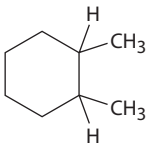
Σιμβαστατίνη (Zocor) **Πραβαστατίνη (Pravachol)**

3-54 Στο επόμενο κεφάλαιο θα μελετήσουμε τα *κυκλοαλκάνια*, τα οποία είναι κορεσμένοι κυκλικοί υδρογονάνθρακες, και θα δούμε ότι, γενικά, τα μόρια αυτά υιοθετούν μια «πτυχωμένη», μη επίπεδη διαμόρφωση. Το κυκλοεξάνιο, παραδείγματος χάριν, υιοθετεί μια «πτυχωμένη» δομή που ονομάζεται ανάκλιντρο και δεν υφίσταται ως ένα επίπεδο εξάγωνο. Γιατί;



Μη επίπεδο κυκλοεξάνιο **Επίπεδο κυκλοεξάνιο**

3-55 Στο επόμενο κεφάλαιο θα δούμε ότι υπάρχουν δύο ισομερείς ενώσεις για το 1,2-διμεθυλοκυκλοεξάνιο. Εξηγήστε γιατί.

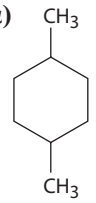


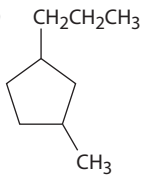
1,2-Διμεθυλοκυκλοεξάνιο

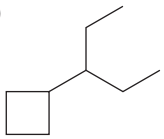
www.cup.gr

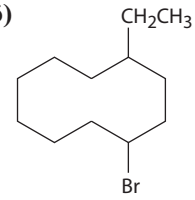
4 Οργανικές ενώσεις: τα κυκλοαλκάνια και η στερεοχημεία τους

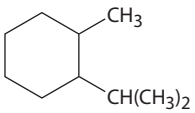
4-1 Ονοματίστε κατά IUPAC τα παρακάτω κυκλοαλκάνια:

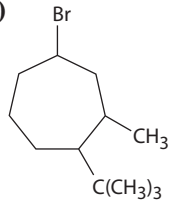
(α)


(β)


(γ)


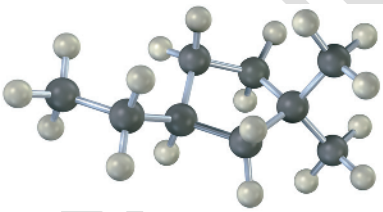
(δ)


(ε)


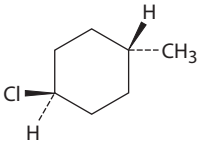
(στ)


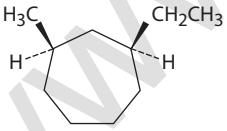
4-2 Σχεδιάστε τις δομές που αντιστοιχούν στις παρακάτω ονομασίες κατά IUPAC:
(α) 1,1-Διμεθυλοκυκλοοκτάνιο **(β)** 3-Κυκλοβουτυλοεξάνιο
(γ) 1,2-Διχλωροκυκλοπεντάνιο **(δ)** 1,3-Διβρωμο-5-μεθυλοκυκλοεξάνιο

4-3 Ονοματίστε το ακόλουθο κυκλοαλκάνιο:



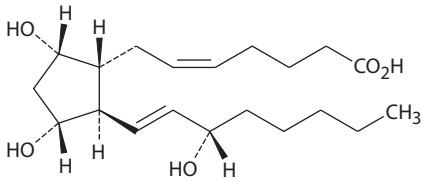
4-4 Ονοματίστε τις παρακάτω ενώσεις χρησιμοποιώντας τα προθέματα *cis*- και *trans*-:

(α)


(β)


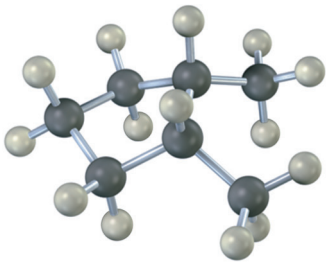
4-5 Σχεδιάστε τις δομές των παρακάτω μορίων:
(α) *trans*-1-Βρωμο-3-μεθυλοκυκλοεξάνιο **(β)** *cis*-1,2-Διμεθυλοκυκλοβουτάνιο
(γ) *trans*-1-*tert*-Βουτυλο-2-αιθυλοκυκλοεξάνιο

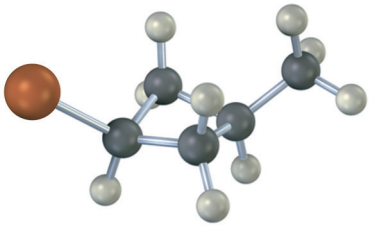
4-6 Η προσταγλανδίνη F_{2a}, μια ορμόνη που προκαλεί συσπάσεις στη μήτρα κατά τον τοκετό, έχει την παρακάτω δομή. Ο προσανατολισμός ανάμεσα στις δυο υδροξυλομάδες (—OH) στον κυκλοπεντανικό δακτύλιο είναι cis ή trans; Τι ισχύει για τις δύο ανθρακικές αλυσίδες που είναι συνδεδεμένες στον δακτύλιο;



Προσταγλανδίνη F_{2a}

4-7 Ονοματίστε τις ακόλουθες ενώσεις χρησιμοποιώντας τα προθέματα *cis*- και *trans*- (καστανοκόκκινο = Br):

(α)


(β)


www.io.gr

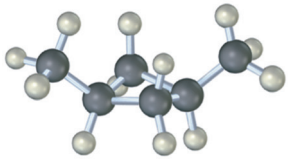
4-8 Κάθε εκλειπτική αλληλεπίδραση H↔H στο αιθάνιο έχει ενεργειακό κόστος περίπου 4,0 kJ/mol. Πόσες τέτοιου είδους αλληλεπιδράσεις ασκούνται στο κυκλοπροπάνιο; Τι ποσοστό % της συνολικής ενέργειας τάσης των 115 kJ/mol (27,5 kcal/mol) του κυκλοπροπανίου οφείλεται στην τάση στρέψης;

4-9 Το *cis*-1,2-διμεθυλοκυκλοπροπάνιο εμφανίζει μεγαλύτερη τάση από το *trans*-1,2-διμεθυλοκυκλοπροπάνιο. Για ποιον λόγο νομίζετε ότι υπάρχει αυτή η διαφορά; Ποια από τις δύο ενώσεις είναι σταθερότερη;

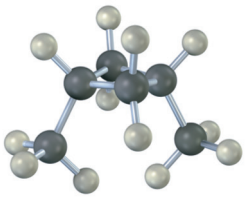
4-10 Πόσες εκλειπτικές αλληλεπιδράσεις H↔H θα υπήρχαν, εάν το κυκλοπεντάνιο ήταν επίπεδο; Θεωρώντας ότι υπάρχει ενεργειακό κόστος 4,0 kJ/mol για κάθε εκλειπτική αλληλεπίδραση, υπολογίστε τη συνολική τάση στρέψης στο επίπεδο κυκλοπεντάνιο.

4-11 Παρακάτω απεικονίζονται δύο διαμορφώσεις του *cis*-1,3-διμεθυλοκυκλοβουτανίου. Ποια είναι η διαφορά μεταξύ τους και ποια διαμόρφωση θεωρείτε ότι είναι σταθερότερη;

(α)



(β)



4-12 Σχεδιάστε τις δύο διαφορετικές διαμορφώσεις ανακλίντρου της κυκλοεξανόλης (υδροξυκυκλοεξάνιο) αναγράφοντας όλα τα άτομα υδρογόνου. Προσδιορίστε κάθε υποκαταστάτη ως αξονικό ή ισημερινό.

4-13 Σχεδιάστε τις δύο διαμορφώσεις ανακλίντρου για το *trans*-1,4-διμεθυλοκυκλοεξάνιο και προσδιορίστε όλες τις θέσεις ως αξονικές ή ισημερινές.

4-14 Προσδιορίστε όλες τις χρωματισμένες θέσεις στο παρακάτω μόριο –κόκκινη, γαλάζια και πράσινη– ως αξονικές ή ισημερινές. Στη συνέχεια πραγματοποιήστε αναστροφή δακτυλίου και υποδείξτε τις νέες θέσεις που θα καταλάβει κάθε χρωματισμένη σφαίρα.

4-15 Ποια είναι η ενεργειακή διαφορά μεταξύ των αξονικών και ισημερινών διαμορφωμερών της κυκλοεξανόλης (υδροξυκυκλοεξανίου);

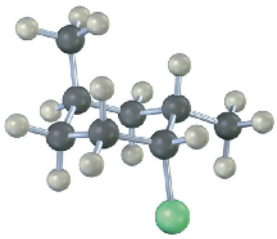
4-16 Εξηγήστε γιατί ένας αξονικός κυανο υποκαταστάτης (–CN) δεν προκαλεί παρά ελάχιστη 1,3-διαξονική στερεοχημική τάση (0,4 kJ/mol). Η χρήση μοριακών μοντέλων θα σας βοηθήσει.

4-17 Εκτιμήστε κατά προσέγγιση τα ποσοστά % των αξονικών και ισημερινών διαμορφωμερών που υπάρχουν σε ισορροπία στο βρωμοκυκλοεξάνιο, λαμβάνοντας υπόψη το διάγραμμα της Εικόνας 4-12.

4-18 Σχεδιάστε την πιο σταθερή διαμόρφωση ανακλίντρου για τα παρακάτω μόρια και υπολογίστε το μέγεθος της 1,3-διαξονικής τάσης για κάθε ένα από αυτά.

(α) *trans*-1-Χλωρο-3-μεθυλοκυκλοεξάνιο **(β)** *cis*-1-Αιθυλο-2-μεθυλοκυκλοεξάνιο
(γ) *cis*-1-Βρωμο-4-αιθυλοκυκλοεξάνιο **(δ)** *cis*-1-*tert*-Βουτυλο-4-αιθυλοκυκλοεξάνιο

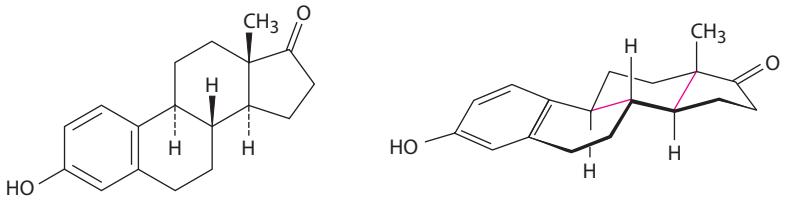
4-19 Υποδείξτε ποιοι υποκαταστάτες της ακόλουθης ένωσης είναι αξονικοί και ποιοι ισημερινοί, καθώς και αν η διαμόρφωση ανακλίντρου που απεικονίζεται είναι η σταθερότερη ή η ασταθέστερη (πράσινο = Cl):



4-20 Ποιο ισομερές είναι σταθερότερο, το *cis*-δεκαλίνιο ή το *trans*-δεκαλίνιο; Εξηγήστε.

www.

4-21 Παρατηρήστε τη δομή της γυναικείας ορμόνης οιστρόνη, και αναγνωρίστε τις δύο υποδεικνυόμενες με κόκκινο χρώμα συμπυκνώσεις δακτυλίων ως cis ή trans.

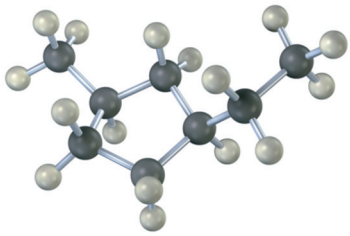


Οιστρόνη

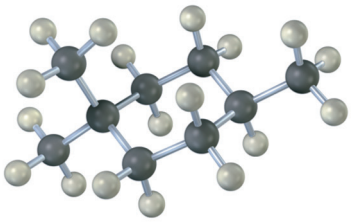
ΟΠΤΙΚΟΠΟΙΗΜΕΝΗ ΧΗΜΕΙΑ

4-22 Ονοματίστε τα παρακάτω κυκλοαλκάνια:

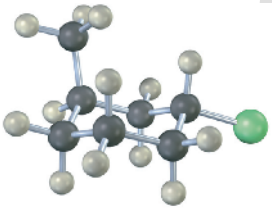
(α)



(β)

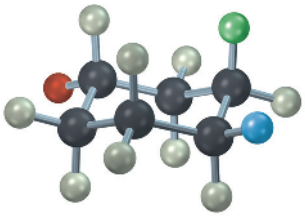


4-23 Ονοματίστε την παρακάτω ένωση, υποδείξτε τους αξονικούς και ισημερινούς υποκαταστάτες, καθώς και αν η διαμόρφωση ανακλίντρου που απεικονίζεται είναι η σταθερότερη ή η ασταθέστερη (πράσινο = Cl):

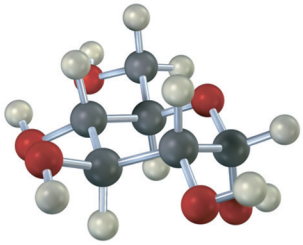


4-24 Ένα τριυποκατεστημένο κυκλοεξάνιο με τρεις υποκαταστάτες –κόκκινο, πράσινο και γαλάζιο– υφίσταται αναστροφή δακτυλίου, οπότε προκύπτει μια εναλλακτική διαμόρφωση ανακλίντρου. Υποδείξτε τους αξονικούς και ισημερινούς υποκαταστάτες, καθώς και τις θέσεις που καταλαμβάνονται από τους τρεις έγχρωμους υποκαταστάτες στην ανεστραμμένη δομή.

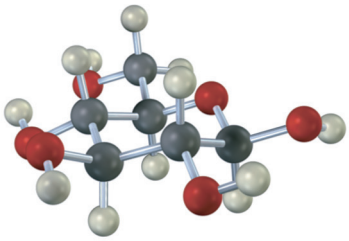
4-25 Το παρακάτω κυκλοεξανικό παράγωγο έχει τρεις υποκαταστάτες με κόκκινο, πράσινο και γαλάζιο χρώμα. Υποδείξτε τους αξονικούς και ισημερινούς υποκαταστάτες και προσδιορίστε το είδος της ισομέρειας για κάθε ζεύγος χρωμάτων (κόκκινο-γαλάζιο, κόκκινο-πράσινο και γαλάζιο-πράσινο) ως cis ή trans.



4-26 Η γλυκόζη απαντά σε δύο μορφές, των οποίων η αναλογία είναι 36:64 σε κατάσταση ισορροπίας. Σχεδιάστε τις σκελετικές τους δομές, περιγράψτε τις διαφορές μεταξύ των δύο μορίων και υποδείξτε ποια από τις δύο θεωρείτε ότι είναι η πιο σταθερή (κόκκινο = O).



***α*-Γλυκόζη**



***β*-Γλυκόζη**

ΠΡΟΣΘΕΤΑ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ

Ισομερή κυκλοαλκανίων

4-27 Σχεδιάστε τα πέντε κυκλοαλκάνια με μοριακό τύπο C_5H_{10}.

4-28 Σχεδιάστε δύο συντακτικά ισομερή του *cis*-1,2-διβρωμοκυκλοπεντανίου.

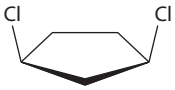
4-29 Σχεδιάστε ένα στερεοϊσομερές του *trans*-1,3-διμεθυλοκυκλοβουτανίου.

4-30 Αναφέρετε αν τα ακόλουθα ζεύγη ενώσεων είναι ταυτόσημα, συντακτικά ισομερή, στερεοϊσομερή ή δεν σχετίζονται μεταξύ τους.

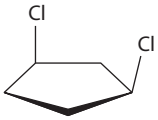
(α) *cis*-1,3-Διβρωμοκυκλοεξάνιο και *trans*-1,4-διβρωμοκυκλοεξάνιο

(β) 2,3-Διμεθυλοεξάνιο και 2,3,3-τριμεθυλοπεντάνιο

(γ)

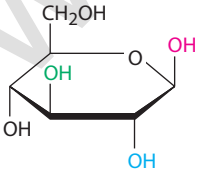


και



4-31 Σχεδιάστε τρία ισομερή του *trans*-1,2-διχλωροκυκλοβουτανίου και αναφέρετε αν πρόκειται για συντακτικά ισομερή ή στερεοϊσομερή.

4-32 Ταυτοποιήστε κάθε ζεύγος σχέσεων μεταξύ των υδροξυλομάδων του κυκλικού σκελετού της γλυκόζης (κόκκινο-γαλάζιο, κόκκινο-πράσινο, κόκκινο-μαύρο, γαλάζιο-πράσινο, γαλάζιο-μαύρο, πράσινο-μαύρο) ως cis ή trans.

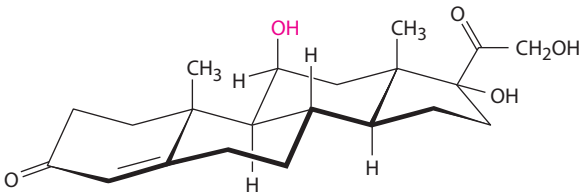


Γλυκόζη

4-33 Σχεδιάστε το 1,3,5-τριμεθυλοκυκλοεξάνιο, χρησιμοποιώντας ένα εξάγωνο για να αναπαραστήσετε τον δακτύλιο. Πόσα cis και trans στερεοϊσομερή υπάρχουν;

Διαμόρφωση και σταθερότητα κυκλοαλκανίων

4-34 Η υδροκορτιζόνη, μια ορμόνη που παράγεται από τα επινεφρίδια, χρησιμοποιείται συχνά για την αντιμετώπιση φλεγμονών, σοβαρών αλλεργικών αντιδράσεων και πολλών ακόμη κλινικών καταστάσεων. Είναι αξονική ή ισημερινή η ομάδα —OH με κόκκινο χρώμα;



Υδροκορτιζόνη

4-35 Ένα *cis*-1,2-διυποκατεστημένο κυκλοεξάνιο, όπως το *cis*-1,2-διχλωροκυκλοεξάνιο, έχει έναν υποκαταστάτη σε αξονική και έναν σε ισημερινή θέση. Εξηγήστε.

4-36 Ένα trans-1,2-διυποκατεστημένο κυκλοεξάνιο έχει είτε και τους δύο υποκαταστάτες αξονικούς είτε και τους δύο ισημερινούς. Εξηγήστε.

4-37 Γιατί ένα 1,3-cis διυποκατεστημένο κυκλοεξάνιο είναι σταθερότερο από το αντίστοιχο trans ισομερές;

4-38 Ποιο είναι σταθερότερο, ένα 1,4-trans διυποκατεστημένο κυκλοεξάνιο ή το αντίστοιχο cis ισομερές του;

www.cup.gr

4-39 Το *cis*-1,2-διμεθυλοκυκλοβουτάνιο είναι λιγότερο σταθερό από το αντίστοιχο trans ισομερές του, ενώ αντίθετα, το *cis*-1,3-διμεθυλοκυκλοβουτάνιο είναι σταθερότερο από το αντίστοιχο trans ισομερές του. Σχεδιάστε τα σταθερότερα διαμορφωμερή και στις δύο περιπτώσεις και δώστε μια εξήγηση.

4-40 Με βάση τα δεδομένα της Εικόνας 4-12 και του Πίνακα 4-1, εκτιμήστε το ποσοστό % κάθε παρακάτω ένωσης που έχει τον υποκαταστάτη σε αξονική θέση:

(α) Ισοπροπυλοκυκλοεξάνιο **(β)** Φθοροκυκλοεξάνιο

(γ) Κυκλοεξανοκαρβονιτρίλιο, $C_6H_{11}CN$

4-41 Υποθέστε ότι έχετε διάφορα κυκλοεξάνια υποκατεστημένα στις συγκεκριμένες θέσεις που αναφέρονται παρακάτω. Προσδιορίστε αν οι υποκαταστάτες είναι αξονικοί ή ισημερινοί. Παραδείγματος χάριν, ένα 1,2-cis διυποκατεστημένο κυκλοεξάνιο έχει έναν υποκαταστάτη αξονικό και έναν ισημερινό, ενώ ένα 1,2-trans διυποκατεστημένο έχει και τους δύο υποκαταστάτες είτε σε αξονική θέση είτε σε ισημερινή θέση.

(α) 1,3-Trans διυποκατεστημένο **(β)** 1,4-Cis διυποκατεστημένο

(γ) 1,3-Cis διυποκατεστημένο **(δ)** 1,5-Trans διυποκατεστημένο

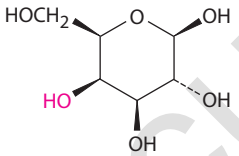
(ε) 1,5-Cis διυποκατεστημένο **(στ)** 1,6-Trans διυποκατεστημένο

Ανάλυση διαμορφώσεων κυκλοεξανίων

4-42 Σχεδιάστε τις δύο διαμορφώσεις ανακλίντρου για το *cis*-1-χλωρο-2-μεθυλοκυκλοεξάνιο. Ποια διαμόρφωση είναι σταθερότερη και κατά πόσο;

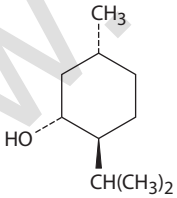
4-43 Σχεδιάστε τις δύο διαμορφώσεις ανακλίντρου για το *trans*-1-χλωρο-2-μεθυλοκυκλοεξάνιο. Ποια διαμόρφωση είναι σταθερότερη;

4-44 Η γαλακτόζη είναι ένα σάκχαρο που σχετίζεται δομικά με τη γλυκόζη. Περιέχει έναν εξαμελή δακτύλιο στον οποίο, εκτός από την ομάδα –OH που υποδεικνύεται με κόκκινο χρώμα, όλοι οι υποκαταστάτες είναι σε ισημερινή θέση. Σχεδιάστε την πιο σταθερή διαμόρφωση ανακλίντρου της γαλακτόζης.



Γαλακτόζη

4-45 Σχεδιάστε τις δύο διαμορφώσεις ανακλίντρου της μενθόλης και υποδείξτε τη σταθερότερη.



Μενθόλη

4-46 Υπάρχουν τέσσερα cis-trans ισομερή της μενθόλης συμπεριλαμβανομένου αυτού που φαίνεται στο Πρόβλημα 4-45. Σχεδιάστε τα υπόλοιπα τρία.

4-47 Η διαξονική διαμόρφωση του *cis*-1,3-διμεθυλοκυκλοεξανίου είναι λιγότερο σταθερή από τη διισημερινή κατά 23 kJ/mol (5,4 kcal/mol) περίπου. Σχεδιάστε τις δύο πιθανές δομές ανακλίντρου και αιτιολογήστε τη μεγάλη ενεργειακή διαφορά που παρατηρείται.

4-48 Πόση, κατά προσέγγιση, στερεοχημική τάση προκαλεί η αλληλεπίδραση μεταξύ των δύο μεθυλίων στην 1,3-διαξονική διαμόρφωση (βλ. Πρόβλημα 4-47);

4-49 Με βάση την απάντηση του Προβλήματος 4-48, σχεδιάστε τις δύο διαμορφώσεις ανακλίντρου για το 1,1,3-τριμεθυλοκυκλοεξάνιο και υπολογίστε το μέγεθος της στερεοχημικής τάσης στην κάθε μία. Ποια από τις δύο διαμορφώσεις ευνοείται περισσότερο;

4-50 Η μια από τις δύο διαμορφώσεις ανακλίντρου για το *cis*-1-χλωρο-3-μεθυλοκυκλοεξάνιο είναι σταθερότερη από την άλλη κατά 15,5 kJ/mol (3,7 kcal/mol). Ποια είναι αυτή; Ποιο είναι το ενεργειακό κόστος της 1,3-διαξονικής αλληλεπίδρασης ανάμεσα στο άτομο του χλωρίου και στο μεθύλιο;

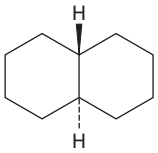
Γενικά προβλήματα

4-51 Είδαμε στο Πρόβλημα 4-20, ότι το *cis*-δεκαλίνιο είναι λιγότερο σταθερό από το *trans*-δεκαλίνιο. Υποθέστε ότι οι 1,3-διαξονικές αλληλεπιδράσεις στο *cis*-δεκαλίνιο είναι παρόμοιες με εκείνες στο αξονικό μεθυλοκυκλοεξάνιο (μια αλληλεπίδραση $CH_2 \leftrightarrow H$ έχει ενεργειακό κόστος 3,8 kJ/mol ή 0,9 kcal/mol) και υπολογίστε το μέγεθος της ενεργειακής διαφοράς ανάμεσα στο *cis*- και στο *trans*-δεκαλίνιο.

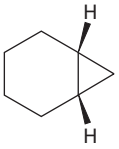
4-52 Χρησιμοποιώντας μοριακά μοντέλα, εξηγήστε γιατί το *trans*-δεκαλίνιο είναι ένα άκαμπτο μόριο, στο οποίο δεν μπορεί να πραγματοποιηθεί αναστροφή δακτυλίου, ενώ αντίθετα στο *cis*-δεκαλίνιο μπορεί εύκολα να πραγματοποιηθεί μια τέτοια αναστροφή.

www.cup.gr

4-53 Παρότι το *trans*-δεκαλίνιο είναι σταθερότερο από το αντίστοιχο cis ισομερές, το *cis*-δικυκλο[4.1.0]επτάνιο είναι σταθερότερο από το αντίστοιχο trans ισομερές. Εξηγήστε γιατί.

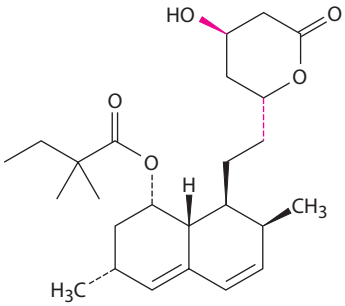


***trans*-Δεκαλίνιο**

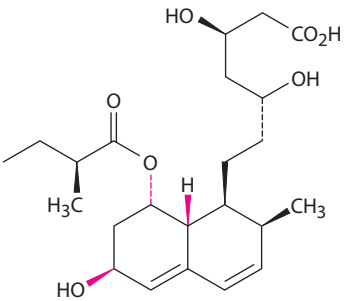


***cis*-Δικυκλο[4.1.0]επτάνιο**

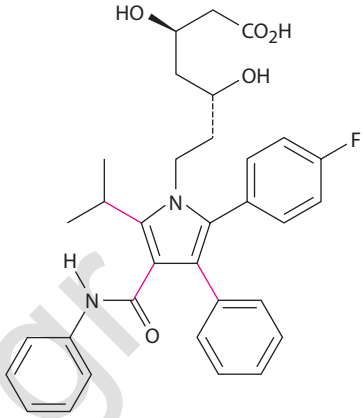
4-54 Όπως αναφέρθηκε στο Πρόβλημα 3-53, ουσίες που ανήκουν στις στατίνες, όπως η σιμβαστατίνη (Zocor), η πραβαστατίνη (Pravachol) και η ατορβαστατίνη (Lipitor), είναι τα πιο ευρέως συνταγογραφούμενα φάρμακα παγκοσμίως.



Σιμβαστατίνη (Zocor)



Πραβαστατίνη (Pravachol)



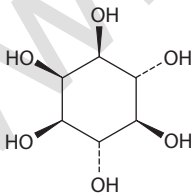
Ατορβαστατίνη (Lipitor)

(α) Οι δυο δεσμοί της σιμβαστατίνης που υποδεικνύονται με κόκκινο χρώμα είναι cis ή trans;

(β) Ποια είναι η cis/trans συσχέτιση των τριών υποδεικνυόμενων δεσμών στην πραβαστατίνη;

(γ) Γιατί δεν μπορούμε να χαρακτηρίσουμε ως cis ή trans τους υποδεικνυόμενους με χρώμα δεσμούς στο μόριο της ατορβαστατίνης;

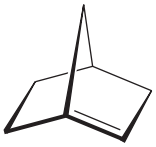
4-55 Η *myo*-ινοσιτόλη είναι ένα από τα ισομερή του 1,2,3,4,5,6-εξαϋδροξυκυκλοεξανίου και δρα ως αυξητικός παράγοντας τόσο σε ζώα όσο και σε μικροοργανισμούς. Σχεδιάστε την πιο σταθερή διαμόρφωση ανακλίντρου της *myo*-ινοσιτόλης.



***myo*-Ινοσιτόλη**

4-56 Πόσα cis-trans στερεοϊσομερή της *myo*-ινοσιτόλης υπάρχουν (Πρόβλημα 4-55); Σχεδιάστε τη δομή του σταθερότερου ισομερούς.

4-57 Ο Γερμανός χημικός J. Bredt διατύπωσε το 1935 την άποψη ότι τα δικυκλοαλκένια, όπως π.χ. το 1-νορβορνένιο, στα οποία υπάρχει ένας διπλός δεσμός συνδεδεμένος με τον άνθρακα της γέφυρας, εμφανίζουν τόσο μεγάλη τάση, ώστε να μην μπορούν να παρασκευαστούν. Κατασκευάστε ένα μοριακό μοντέλο για το 1-νορβορνένιο και εξηγήστε τον προβληματισμό του Bredt.

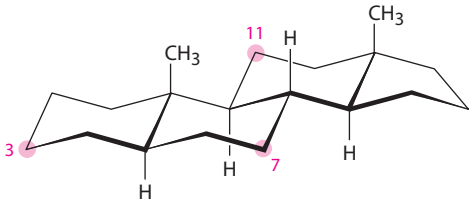


1-Νορβορνένιο

4-58 Προσδιορίστε εάν κάθε ένας από τους παρακάτω υποκαταστάτες ενός στεροειδούς βρίσκεται σε αξονική ή σε ισημερινή θέση. (Ένας υποκαταστάτης που σχεδιάζεται με φορά προς τα πάνω θεωρείται ότι βρίσκεται στην «πάνω» πλευρά του μορίου. Το αντίθετο ισχύει για τον υποκαταστάτη που σχεδιάζεται με φορά προς τα κάτω).

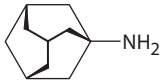
(α) Υποκαταστάτης προς τα πάνω στον C3 **(β)** Υποκαταστάτης προς τα κάτω στον C7

(γ) Υποκαταστάτης προς τα κάτω στον C11



www.cup.gr

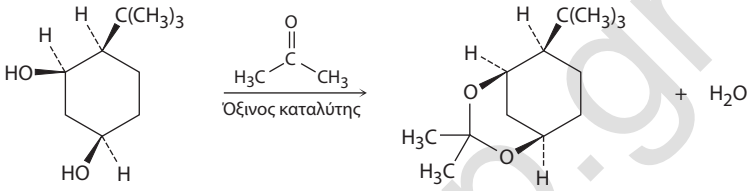
4-59 Η αμανταδίνη είναι ένα φάρμακο που χορηγείται στις ιώσεις και, ειδικότερα για την καταπολέμηση της μόλυνσης από τον ιό Α της γρίπης. Σχεδιάστε μια τριδιάστατη απεικόνιση της αμανταδίνης, στην οποία να φαίνονται όλοι οι κυκλοεξανικοί δακτύλιοι με διαμόρφωση ανακλίντρου.



Αμανταδίνη

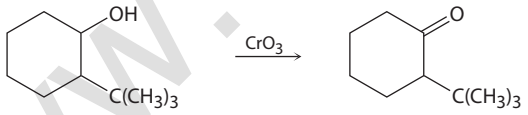
4-60 Ένα πρόβλημα αυξημένης δυσκολίας: Υπάρχουν δύο διαφορετικές ενώσεις με την ονομασία *trans*-1,2-διμεθυλοκυκλοπεντάνιο. Ποια είναι η μεταξύ τους συσχέτιση; (Θα εξετάσουμε αυτό το είδος ισομέρειας στο επόμενο κεφάλαιο.)

4-61 Οι κετόνες αντιδρούν με αλκοόλες και σχηματίζονται προϊόντα που ονομάζονται *ακετάλες*. Το ισομερές της 4-*tert*-βουτυλο-1,3-κυκλοεξανοδιόλης, στο οποίο όλοι οι υποκαταστάτες είναι cis, αντιδρά ταχύτατα με την ακετόνη παρουσία κάποιου όξινου καταλύτη και σχηματίζεται μια ακετάλη. Αντίθετα, τα άλλα στερεοϊσομερή της δεν αντιδρούν καθόλου. Εξηγήστε γιατί. Θα σας βοηθήσει ο σχεδιασμός των πιο σταθερών διαμορφώσεων ανακλίντρου για τα τέσσερα στερεοϊσομερή και της ακετάλης που προκύπτει κάθε φορά.



Μια ακετάλη

4-62 Οι αλκοόλες υφίστανται οξείδωση από το CrO_3 και μετατρέπονται σε καρβονυλικές ενώσεις. Για παράδειγμα, από την 2-*tert*-βουτυλοκυκλοεξανόλη προκύπτει η 2-*tert*-βουτυλοκυκλοεξανόνη. Αν οι αξονικές ομάδες —OH είναι γενικά πιο δραστικές από τις αντίστοιχες ισημερινές, ποιο ισομερές θεωρείτε ότι θα αντιδράσει ταχύτερα, η *cis*- ή η *trans*-2-*tert*-βουτυλοκυκλοεξανόλη; Εξηγήστε.



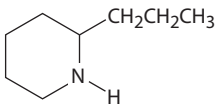
2-*tert*-Βουτυλοκυκλοεξανόλη **2-*tert*-Βουτυλοκυκλοεξανόνη**

www.oup.gr

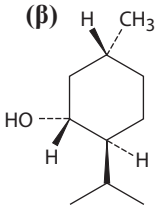
5 Στερεοχημεία στα τετραεδρικά κέντρα

5-1 Ποια από τα παρακάτω αντικείμενα είναι χειρόμορφα;
(α) Ένα κουτί αναψυκτικού **(β)** Ένα κατσαβίδι
(γ) Μια βίδα **(δ)** Ένα υπόδημα

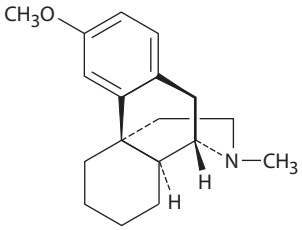
5-2 Ποια από τα παρακάτω μόρια είναι χειρόμορφα; Προσδιορίστε το/τα στερεογονικό(ά) κέντρο(α) σε κάθε ένα από αυτά.

(α)


Κωνειίνη (κώνειο)

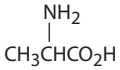
(β)


Μενθόλη (βελτιωτικό γεύσης)

(γ)


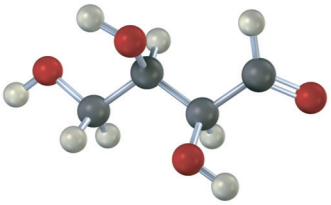
Δεξτρομεθορφάνη (αντιβηχικό)

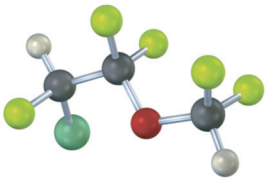
5-3 Η αλανίνη, ένα αμινοξύ που απαντά στις πρωτεΐνες, είναι χειρόμορφη ένωση. Σχεδιάστε τα δύο εναντιομερή της αλανίνης, κατά τον καθιερωμένο τρόπο στερεοαπεικόνισης, με κανονικές, σφηνοειδείς και διακεκομμένες γραμμές.



Αλανίνη

5-4 Υποδείξτε τα στερεογονικά κέντρα στα παρακάτω μόρια (πράσινο = Cl, κιτρινοπράσινο = F):

(α)

Θρεόζη (ένα σάκχαρο)

(β)

Ενφλουράνη (αναισθητικό)

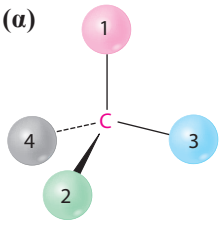
5-5 Είναι η κοκαΐνη (Λυμένο παράδειγμα 5-2) δεξιόστροφη ή αριστερόστροφη;

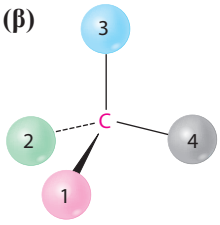
5-6 Ένα δείγμα 1,50 g κωνειίνης, που αποτελεί το τοξικό εκχύλισμα του δηλητηριώδους φυτού κώνειο, διαλύθηκε σε 10,0 mL αιθανόλης και τοποθετήθηκε σε κυψελίδα μήκους 5,00 cm. Η στροφή που μετρήθηκε στη γραμμή D του νατρίου, ήταν +1,21°. Υπολογίστε την ειδική στροφή $[\alpha]_D$ της κωνειίνης.

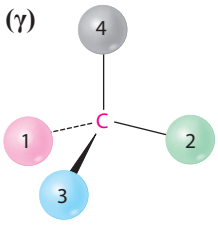
5-7 Ποια ομάδα έχει την υψηλότερη προτεραιότητα σε κάθε ένα από τα παρακάτω ζεύγη;
(α) —H ή —Br **(β)** —Cl ή —Br
(γ) $—CH_3$ ή $—CH_2CH_3$ **(δ)** $—NH_2$ ή —OH
(ε) $—CH_2OH$ ή $—CH_3$ **(στ)** $—CH_2OH$ ή —CH=O

5-8 Κατατάξτε τις παρακάτω ομάδες υποκαταστατών κατά σειρά προτεραιότητας:
(α) —H, —OH, $—CH_2CH_3$, $—CH_2CH_2OH$ **(β)** $—CO_2H$, $—CO_2CH_3$, $—CH_2OH$, —OH
(γ) —CN, $—CH_2NH_2$, $—CH_2NHCH_3$, $—NH_2$ **(δ)** —SH, $—CH_2SCH_3$, $—CH_3$, $—SSCH_3$

5-9 Προσανατολίστε κάθε ένα από τα παρακάτω μόρια έτσι ώστε η ομάδα με τη χαμηλότερη προτεραιότητα να κατευθύνεται πίσω από το επίπεδο της σελίδας και στη συνέχεια προσδιορίστε την απεικόνιση ως *R* ή *S*:

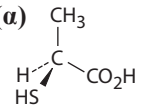
(α)


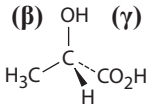
(β)


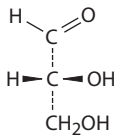
(γ)


www.jp.gr

5-10 Προσδιορίστε την απεικόνιση ως *R* ή *S* στα στερεογονικά κέντρα για κάθε ένα από τα παρακάτω μόρια:

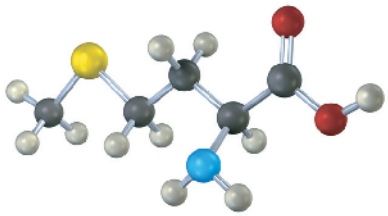
(α) 

(β) 

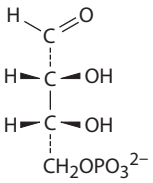
(γ) 

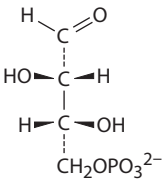
5-11 Σχεδιάστε μια τετραεδρική αναπαράσταση της (*S*)-2-πεντανόλης (2-υδροξυπεντάνιο).

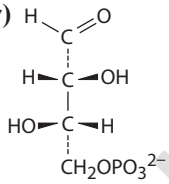
5-12 Προσδιορίστε την απεικόνιση *R* ή *S* στο στερεογονικό κέντρο για το παρακάτω μοριακό μοντέλο του αμινοξέος μεθειονίνη (γαλάζιο = N, κίτρινο = S):

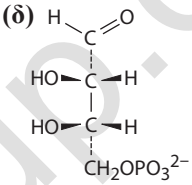


5-13 Ένα από τα παρακάτω μόρια **(α)–(δ)** είναι η 4-φωσφορική D-ερυθρόζη, ένα ενδιάμεσο προϊόν στον φωτοσυνθετικό κύκλο του Calvin, μέσω του οποίου τα φυτά μετασχηματίζουν το CO_2 σε μόρια υδατανθράκων. Εάν η 4-φωσφορική D-ερυθρόζη έχει στερεοχημική απεικόνιση *R* και στα δύο στερεογονικά κέντρα, ποια είναι η δομή της; Ποια από τις υπόλοιπες τρεις δομές είναι το εναντιομερές της 4-φωσφορικής D-ερυθρόζης και ποιες είναι διαστερεομερή;

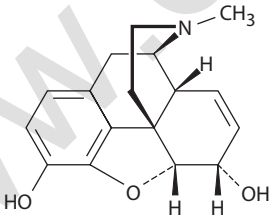
(α) 

(β) 

(γ) 

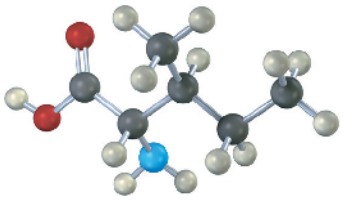
(δ) 

5-14 Πόσα στερεογονικά κέντρα διαθέτει το μόριο της μορφίνης; Πόσα στερεοϊσομερή της μορφίνης είναι, από θεωρητική άποψη, πιθανά;

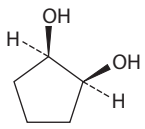


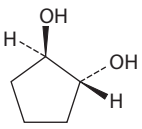
Μορφίνη

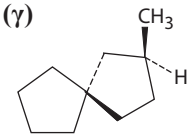
5-15 Προσδιορίστε την απεικόνιση ως *R* ή *S* σε κάθε στερεογονικό κέντρο του παρακάτω μοριακού μοντέλου για το αμινοξύ ισολευκίνη (γαλάζιο = N):

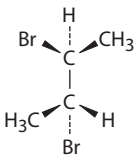


5-16 Ποιες από τις παρακάτω δομές αντιπροσωπεύουν μεσο-ενώσεις;

(α) 

(β) 

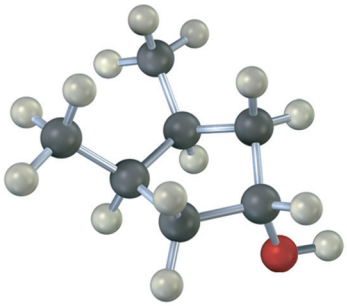
(γ) 

(δ) 

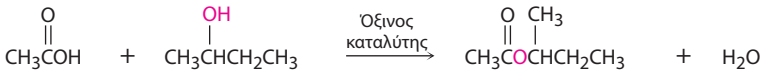
5-17 Ποιες από τις παρακάτω ενώσεις διαθέτουν μεσο-μορφή;
(α) 2,3-Βουτανοδιόλη **(β)** 2,3-Πεντανοδιόλη **(γ)** 2,4-Πεντανοδιόλη

www.cup.gr

5-18 Αντιπροσωπεύει η παρακάτω δομή μια μεσο-ένωση; Εάν ναι, υποδείξτε το επίπεδο συμμετρίας.



5-19 Έστω ότι το οξικό οξύ (CH_3CO_2H) αντιδρά με την (*S*)-2-βουτανόλη και σχηματίζεται ένας εστέρας (Λυμένο παράδειγμα 5-6). Τι είδους στερεοχημεία αναμένετε για τα προϊόντα και ποια είναι η στερεοχημική τους σχέση;



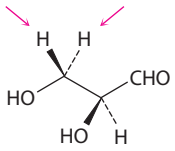
Οξικό οξύ **2-Βουτανόλη** **Οξικός *sec*-βουτυλεστέρας**

5-20 Ποια στερεοϊσομερή προκύπτουν από την αντίδραση του (±)-γαλακτικού οξέος με την (*S*)-1-φαινυλαιθυλαμίνη, και ποια στερεοχημική σχέση υπάρχει ανάμεσά τους;

5-21 Τι είδους ισομερή αποτελούν τα παρακάτω ζεύγη;
(α) (*S*)-5-Χλωρο-2-εξένιο και χλωροκυκλοεξάνιο **(β)** (2*R*,3*R*)-Διβρωμοπεντάνιο και (2*S*,3*R*)-διβρωμοπεντάνιο

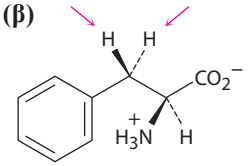
5-22 Προσδιορίστε τα άτομα υδρογόνου που επισημαίνονται στα παρακάτω μόρια ως *pro-R* ή *pro-S:*

(α)



(*S*)-Γλυκεραλδεΰδη

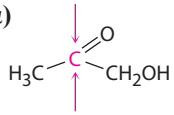
(β)



Φαινυλαλανίνη

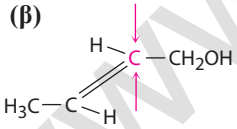
5-23 Προσδιορίστε τις επιφάνειες των ατόμων άνθρακα που επισημαίνονται στα παρακάτω μόρια ως *Re* ή *Si:*

(α)



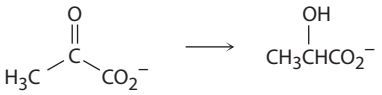
Υδροξυακετόνη

(β)



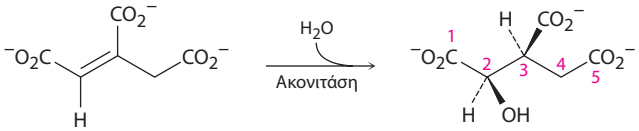
Κροτυλική αλκοόλη

5-24 Το γαλακτικό οξύ που συσσωρεύεται στους μυς μετά από σωματική καταπόνηση είναι παράγωγο του πυροσταφυλικού οξέος. Εάν η αντίδραση σχηματισμού του πραγματοποιείται με προσθήκη υδρογόνου στην επιφάνεια *Re* του πυροσταφυλικού, ποια είναι η στερεοχημεία του προϊόντος;



Πυροσταφυλικό ιόν **Γαλακτικό ιόν**

5-25 Η καταλυόμενη από το ένζυμο ακονιτάση αντίδραση προσθήκης H_2O στο *cis*-ακονιτικό ιόν, που αποτελεί ένα από τα στάδια του κύκλου του κιτρικού οξέος, έχει την παρακάτω στερεοχημεία. Η προσθήκη της ομάδας OH γίνεται στη *Re* ή στη *Si* επιφάνεια του υποστρώματος; Τι συμβαίνει αντίστοιχα με την προσθήκη του H; Η προσθήκη των ομάδων H και OH γίνεται στην ίδια ή σε αντίθετες επιφάνειες του διπλού δεσμού;



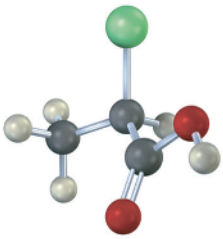
***cis*-Ακονιτικό ιόν** **(2*R*,3*S*)-Ισοκιτρικό ιόν**

www.cup.gr

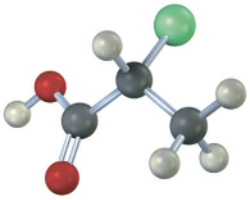
ΟΠΤΙΚΟΠΟΙΗΜΕΝΗ ΧΗΜΕΙΑ

5-26 Ποιες από τις παρακάτω δομές είναι ταυτόσημες ενώσεις; (Πράσινο = Cl)

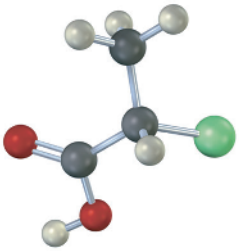
(α)



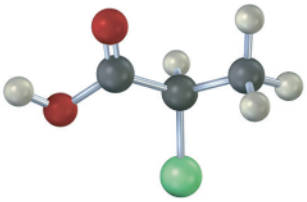
(β)



(γ)

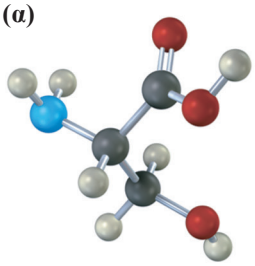


(δ)



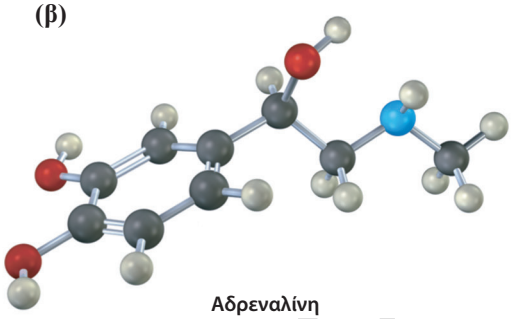
5-27 Προσδιορίστε τις απεικονίσεις στα στερεογονικά κέντρα των παρακάτω μορίων ως *R* ή *S* (γαλάζιο = N):

(α)



Σερίνη

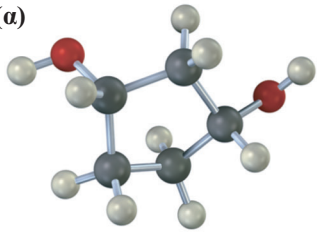
(β)



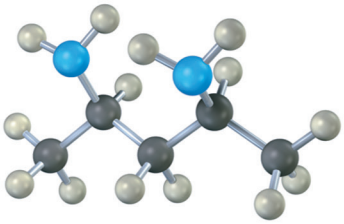
Αδρεναλίνη

5-28 Ποιες (εάν υπάρχουν) από τις παρακάτω δομές αντιπροσωπεύουν μεσο-ενώσεις; (γαλάζιο = N, πράσινο = Cl)

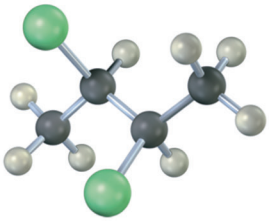
(α)



(β)



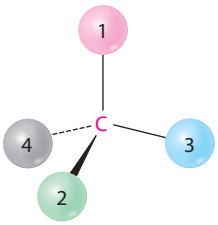
(γ)



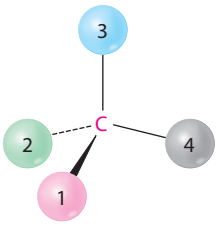
5-29 Προσδιορίστε την απεικόνιση σε κάθε στερεογονικό κέντρο της ψευδοεφεδρίνης ως *R* ή *S*, ενός ρινικού αποσυμφορητικού που περιέχεται σε πολλά σκευάσματα για το κρυολόγημα (γαλάζιο = N).

5-30 Προσανατολίστε κάθε ένα από τα παρακάτω μόρια έτσι ώστε η ομάδα με τη χαμηλότερη προτεραιότητα να έχει κατεύθυνση πίσω από το επίπεδο της σελίδας και στη συνέχεια προσδιορίστε την απεικόνιση ως *R* ή *S*:

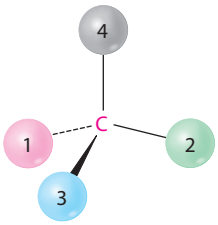
(α)



(β)



(γ)



ΠΡΟΣΘΕΤΑ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ

Χειρομορφία και οπτική ενεργότητα

5-31 Ποια από τα παρακάτω αντικείμενα είναι χειρόμορφα;

(α) Μια μπάλα του μπάσκετ
(β) Ένα πιρούνι
(γ) Ένα ποτήρι του κρασιού
(δ) Ένα μπαστούνι του γκολφ
(ε) Μια σπειροειδής σκάλα
(στ) Μια νιφάδα χιονιού

5-32 Ποιες από τις παρακάτω ενώσεις είναι χειρόμορφες; Σχεδιάστε τις και υποδείξτε τα στερεογονικά κέντρα.

(α) 2,4-Διμεθυλοεπτάνιο **(β)** 5-Αιθυλο-3,3-διμεθυλοεπτάνιο

(γ) *cis*-1,4-Διχλωροκυκλοεξάνιο

5-33 Σχεδιάστε χειρόμορφα μόρια που να πληρούν τις παρακάτω περιγραφές:

(α) Ένα χλωροαλκάνιο, $C_5H_{11}Cl$ **(β)** Μια αλκοόλη, $C_6H_{14}O$

(γ) Ένα αλκένιο, C_6H_{12} **(δ)** Ένα αλκάνιο, C_8H_{18}

5-34 Υπάρχουν οκτώ αλκοόλες με μοριακό τύπο $C_5H_{12}O$. Σχεδιάστε τις. Ποιες από αυτές είναι χειρόμορφες;

5-35 Σχεδιάστε ενώσεις που να συμφωνούν με τις παρακάτω περιγραφές:

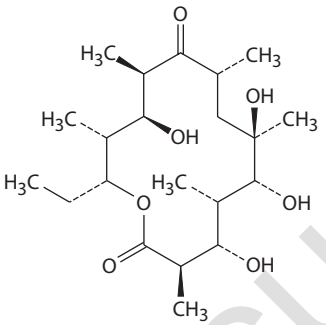
(α) Μια χειρόμορφη αλκοόλη με τέσσερα άτομα άνθρακα

(β) Ένα χειρόμορφο καρβοξυλικό οξύ με μοριακό τύπο $C_5H_{10}O_2$

(γ) Μια ένωση με δύο στερεογονικά κέντρα

(δ) Μια χειρόμορφη αλδεΰδη με μοριακό τύπο C_3H_5BrO

5-36 Το ερυθρονολίδιο Β είναι η βιολογικά πρόδρομη ένωση της ερυθρομυκίνης, ενός αντιβιοτικού ευρέος φάσματος. Πόσα στερεογονικά κέντρα διαθέτει το μόριο του ερυθρονολιδίου Β; Αναγνωρίστε τα.

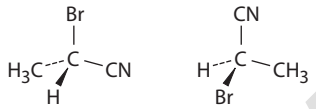


Ερυθρονολίδιο Β

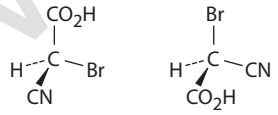
Προσδιορισμός της στερεοαπεικόνισης σε στερεογονικά κέντρα

5-37 Ποια από τα παρακάτω ζεύγη δομών αναπαριστούν το ίδιο εναντιομερές και ποια αναπαριστούν διαφορετικά εναντιομερή;

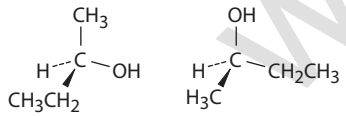
(α)



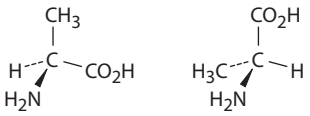
(β)



(γ)



(δ)



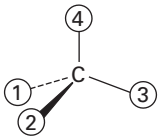
5-38 Ποια είναι η σχέση μεταξύ των ειδικών στροφών των (2*R*,3*R*)-διχλωροπεντανίου και (2*S*,3*S*)-διχλωροπεντανίου και ποια μεταξύ των (2*R*,3*S*)-διχλωροπεντανίου και (2*R*,3*R*)-διχλωροπεντανίου;

5-39 Ποια είναι η στερεοχημική απεικόνιση του εναντιομερούς της (2*S*,4*R*)-2,4-οκτανοδιόλης;

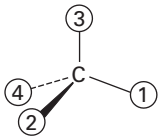
5-40 Ποιες είναι οι στερεοχημικές απεικονίσεις των δύο διαστερεομερών της (2*S*,4*R*)-2,4-οκτανοδιόλης;

5-41 Προσανατολίστε κάθε ένα από τα παρακάτω μόρια έτσι ώστε η ομάδα με τη χαμηλότερη προτεραιότητα να έχει κατεύθυνση πίσω από το επίπεδο της σελίδας και στη συνέχεια προσδιορίστε την απεικόνιση ως *R* ή *S*:

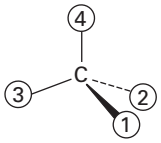
(α)



(β)



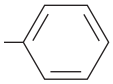
(γ)



www.cup.gr

5-42 Κατατάξτε τις παρακάτω ομάδες υποκαταστατών κατά τη σειρά προτεραιότητας Cahn-Ingold-Prelog:

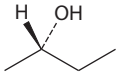
(α) $-CH=CH_2$, $-CH(CH_3)_2$, $-C(CH_3)_3$, $-CH_2CH_3$

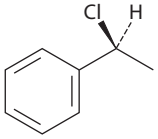
(β) $-C\equiv CH$, $-CH=CH_2$, $-C(CH_3)_3$, 

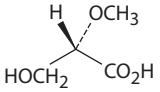
(γ) $-CO_2CH_3$, $-COCH_3$, $-CH_2OCH_3$, $-CH_2CH_3$

(δ) $-C\equiv N$, $-CH_2Br$, $-CH_2CH_2Br$, $-Br$

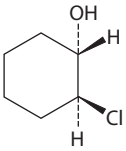
5-43 Προσδιορίστε τις απεικονίσεις σε κάθε στερεογονικό κέντρο των παρακάτω μορίων ως *R* ή *S*:

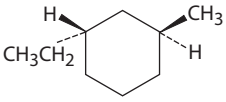
(α) 

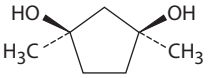
(β) 

(γ) 

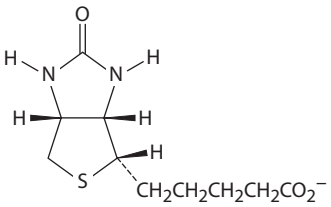
5-44 Προσδιορίστε τις απεικονίσεις σε κάθε στερεογονικό κέντρο των παρακάτω μορίων ως *R* ή *S*:

(α) 

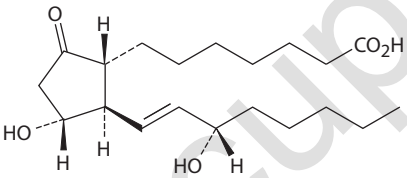
(β) 

(γ) 

5-45 Προσδιορίστε τις απεικονίσεις σε κάθε στερεογονικό κέντρο των παρακάτω βιομορίων ως *R* ή *S*:

(α) 

Βιοτίνη

(β) 

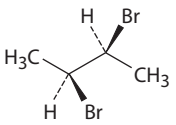
Προσταγλανδίνη E_1

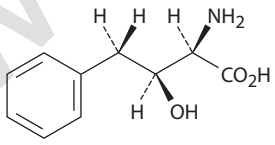
5-46 Σχεδιάστε τις τετραεδρικές αναπαραστάσεις των παρακάτω μορίων:

(α) (*S*)-2-Χλωροβουτάνιο

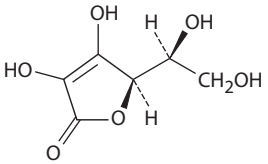
(β) (*R*)-3-Χλωρο-1-πεντένιο [$H_2C{=}CHCH(Cl)CH_2CH_3$)]

5-47 Προσδιορίστε τις απεικονίσεις σε κάθε στερεογονικό κέντρο των παρακάτω μορίων ως *R* ή *S*:

(α) 

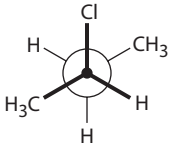
(β) 

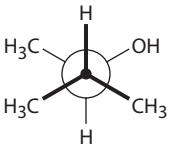
5-48 Προσδιορίστε τις απεικονίσεις σε κάθε στερεογονικό κέντρο του ασκορβικού οξέος (βιταμίνη C) ως *R* ή *S*:



Ασκορβικό οξύ

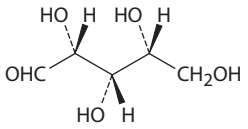
5-49 Προσδιορίστε τις απεικονίσεις σε κάθε στερεογονικό κέντρο των παρακάτω προβολών Newman ως *R* ή *S*:

(α) 

(β) 

www.cup.gr

5-50 Η ξυλόζη είναι ένα συνηθισμένο σάκχαρο που απαντά στον ξυλώδη ιστό πολλών φυτών. Επειδή προκαλεί λιγότερη τερηδόνα από τη σακχαρόζη, η ξυλόζη χρησιμοποιείται στη ζαχαροπλαστική και στις τσίχλες. Προσδιορίστε τις στερεοαπεικονίσεις των στερεογονικών κέντρων της ξυλόζης ως *R* ή *S*.

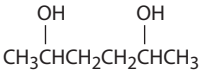


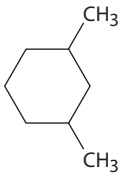
(+)-Ξυλόζη

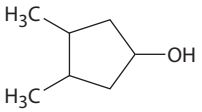
Μεσο-ενώσεις

5-51 Σχεδιάστε δομές για τα παρακάτω μόρια:
(α) Μια μεσο-ένωση με μοριακό τύπο C_8H_{18}
(β) Μια μεσο-ένωση με μοριακό τύπο C_9H_{20}
(γ) Μια ένωση με δύο στερεογονικά κέντρα, το ένα *R* και το άλλο *S*

5-52 Σχεδιάστε τη μεσο-μορφή για κάθε ένα από τα παρακάτω μόρια και υποδείξτε το επίπεδο συμμετρίας σε κάθε περίπτωση:

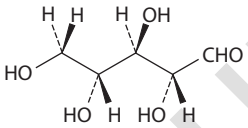
(α) 

(β) 

(γ) 

5-53 Σχεδιάστε τη δομή μιας μεσο-ένωσης που διαθέτει πέντε άτομα άνθρακα και τρία στερεογονικά κέντρα.

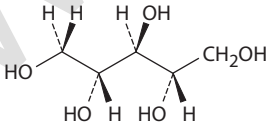
5-54 Η ριβόζη, ένα σημαντικό δομικό συστατικό του ριβονουκλεϊκού οξέος (RNA), έχει την παρακάτω δομή:



Ριβόζη

(α) Πόσα στερεογονικά κέντρα έχει το μόριο της ριβόζης; Αναγνωρίστε τα.
(β) Πόσα στερεοϊσομερή της ριβόζης μπορούν να υπάρξουν;
(γ) Σχεδιάστε τη δομή του εναντιομερούς της ριβόζης.
(δ) Σχεδιάστε τη δομή ενός διαστερεομερούς της ριβόζης.

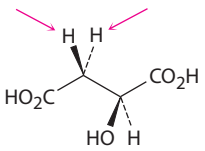
5-55 Όταν αντιδράσει με αέριο υδρογόνο, παρουσία ενός καταλύτη του λευκόχρυσου, η ριβόζη (Πρόβλημα 5-54) μετατρέπεται σε ριβιτόλη. Είναι η ριβιτόλη οπτικά ενεργή ή όχι; Αιτιολογήστε την απάντησή σας.



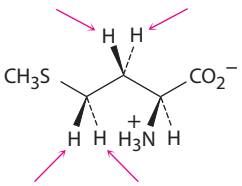
Ριβιτόλη

Προχειρομορφία

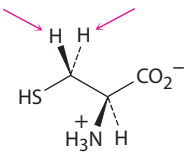
5-56 Ποια από τα υδρογόνα που επισημαίνονται στα παρακάτω μόρια είναι *pro-R* και ποια *pro-S*;

(α) 

Μηλικό οξύ

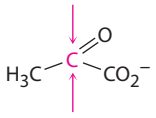
(β) 

Μεθειονίνη

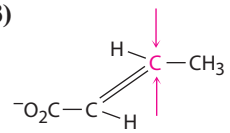
(γ) 

Κυστεΐνη

5-57 Προσδιορίστε τις επιφάνειες που επισημαίνονται στα παρακάτω μόρια ως *Re* ή *Si*:

(α) 

Πυροσταφιλικό ιόν

(β) 

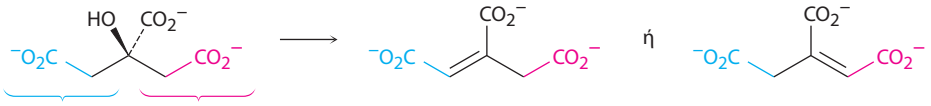
Κροτονικό ιόν

www.eup.gr

5-58 Ένα από τα στάδια του μεταβολισμού των λιπών είναι η ενυδάτωση του κροτονικού προς 3-υδροξυβουτυρικό ιόν. Η αντίδραση αυτή πραγματοποιείται με προσθήκη της ομάδας –OH στον C3 από την επιφάνεια *Si*, και ακολουθεί πρωτονίωση της θέσης C2, επίσης από την επιφάνεια *Si*. Σχεδιάστε το προϊόν της αντίδρασης, υποδεικνύοντας τη στερεοχημεία κάθε σταδίου.

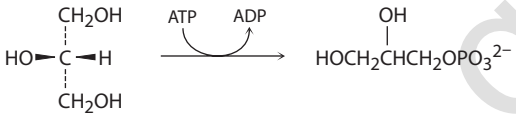
Κροτονικό ιόν **3-Υδροξυβουτυρικό ιόν**

5-59 Κατά την αφυδάτωση του κιτρικού ιόντος προς σχηματισμό *cis*-ακονιτικού ιόντος (ένα στάδιο του κύκλου του κιτρικού οξέος) συμμετέχει η *pro-R* πλευρική ομάδα $–CH_2COO^-$ του κιτρικού, και όχι η *pro-S*. Ποιο από τα παρακάτω δύο προϊόντα σχηματίζεται;



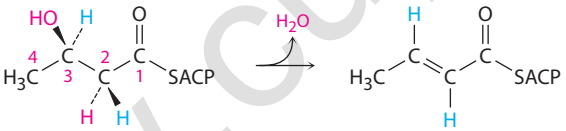
Κιτρικό ιόν ***cis*-Ακονιτικό ιόν**

5-60 Το πρώτο στάδιο στον μεταβολισμό της γλυκερόλης, ενός προϊόντος της πέψης των λιπών, είναι η φωσφορυλίωση της *pro-R* ομάδας, $–CH_2OH$, μέσω αντίδρασης με την τριφωσφορική αδενοσίνη (ATP), οπότε σχηματίζονται φωσφορική γλυκερόλη και διφωσφορική αδενοσίνη (ADP). Υποδείξτε τη στερεοχημεία του προϊόντος.



Γλυκερόλη **Φωσφορική γλυκερόλη**

5-61 Ένα από τα στάδια της βιοσύνθεσης των λιπαρών οξέων είναι η αφυδάτωση της (*R*)-3-υδροξυβουτυρυλο ACP, οπότε σχηματίζεται *trans*-κροτονυλο ACP. Ποιο υδρογόνο απομακρύνεται κατά την αντίδραση αυτή από τον άνθρακα C2, το *pro-R* ή το *pro-S*;



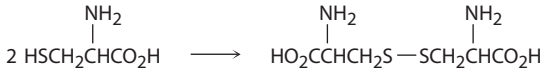
(*R*)-3-Υδροξυβουτυρυλο ACP ***trans*-Κροτονυλο ACP**

Γενικά προβλήματα

5-62 Σχεδιάστε όλα τα πιθανά στερεοϊσομερή του 1,2-κυκλοβουτανοδικαρβοξυλικού οξέος και προσδιορίστε τις μεταξύ τους σχέσεις. Ποια από αυτά, εάν υπάρχουν, είναι οπτικώς ενεργά; Επαναλάβετε το ίδιο για το 1,3-κυκλοβουτανοδικαρβοξυλικό οξύ.

5-63 Σχεδιάστε τις τετραεδρικές αναπαραστάσεις των δύο εναντιομερών του αμινοξέος κυστεΐνη, $HSCH_2CH(NH_2)CO_2H$, και προσδιορίστε το κάθε ένα ως *R* ή *S*.

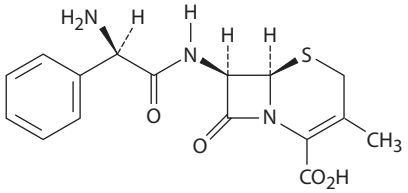
5-64 Η κυστεΐνη (Πρόβλημα 5-63) απαντά στη φύση ως ένα εναντιομερές με στερεοαπεικόνιση *S*. Υπό την επίδραση ενός ήπιου οξειδωτικού μέσου, δύο μόρια κυστεΐνης ενώνονται και σχηματίζουν το δισουλφίδιο κυστίνη. Θεωρώντας ότι το στερεογονικό κέντρο δεν επηρεάζεται από την αντίδραση, είναι η κυστίνη οπτικώς ενεργή; Αιτιολογήστε την απάντησή σας.



Κυστεΐνη **Κυστίνη**

5-65 Σχεδιάστε τετραεδρικές αναπαραστάσεις για τα παρακάτω μόρια:
(α) Το 2*S*,3*R* εναντιομερές του 2,3-διβρωμοπεντανίου
(β) Τη μεσο-μορφή της 3,5-επτανοδιόλης

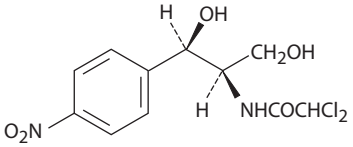
5-66 Προσδιορίστε τις απεικονίσεις σε κάθε στερεογονικό κέντρο του αντιβιοτικού κεφαλεξίνη ως *R* ή *S*.



Κεφαλεξίνη

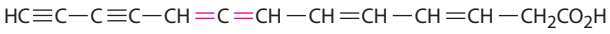
www.cup.gr

5-67 Η χλωραμφαινικόλη, ένα ισχυρό αντιβιοτικό που απομονώθηκε το 1947 από το βακτήριο *Streptomyces venezuelae*, είναι δραστική απέναντι σε ένα ευρύ φάσμα βακτηριακών λοιμώξεων, ιδιαίτερα κατά του τυφοειδούς πυρετού. Προσδιορίστε τις απεικονίσεις σε κάθε στερεογονικό κέντρο της χλωραμφαινικόλης ως *R* ή *S*.



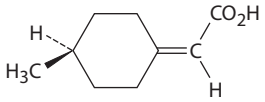
Χλωραμφαινικόλη

5-68 Τα *αλλένια* είναι ενώσεις με γειτονικούς διπλούς δεσμούς άνθρακα–άνθρακα. Πολλά αλλένια είναι χειρόμορφα, παρόλο που δεν περιέχουν στερεογονικά κέντρα. Η μυκομυκίνη, παραδείγματος χάριν, ένα φυσικό αντιβιοτικό που απομονώθηκε από το βακτήριο *Nocardia acidophilus*, είναι ένα χειρόμορφο μόριο με $[\alpha]_D = -130$. Γιατί είναι χειρόμορφη η μυκομυκίνη;



Μυκομυκίνη

5-69 Πολύ πριν από την ανακάλυψη των χειρόμορφων αλλενίων (Πρόβλημα 5-68), είχε επιτευχθεί ο διαχωρισμός του 4-μεθυλοκυκλοεξυλιδενοξικού οξέος στα δύο εναντιομερή του. Γιατί είναι χειρόμορφο το μόριο αυτό; Ποια γεωμετρική ομοιότητα παρουσιάζει με τα αλλένια;



4-Μεθυλοκυκλοεξυλιδενοξικό οξύ

5-70 Το (*S*)-1-χλωρο-2-μεθυλοβουτάνιο αντιδρά με το Cl_2, όταν ακτινοβοληθεί με φως, και σχηματίζεται ένα μείγμα προϊόντων, στα οποία συγκαταλέγονται το 1,4-διχλωρο-2-μεθυλοβουτάνιο και το 1,2-διχλωρο-2-μεθυλοβουτάνιο.

(α) Γράψτε την αντίδραση, υποδεικνύοντας την ορθή στερεοχημεία του αντιδρώντος.

(β) Το ένα από τα δύο προϊόντα είναι οπτικώς ενεργό, ενώ το άλλο δεν είναι. Ποιο είναι ποιο;

5-71 Πόσα στερεοϊσομερή του 2,4-διβρωμο-3-χλωροπεντανίου υπάρχουν; Σχεδιάστε τα και υποδείξτε εκείνα που είναι οπτικώς ενεργά.

5-72 Σχεδιάστε τις πιο σταθερές διαμορφώσεις ανακλίντρου για το *cis*- και το *trans*-1,4-διμεθυλοκυκλοεξάνιο.

(α) Πόσα είναι τα στερεοϊσομερή του *cis*-1,4-διμεθυλοκυκλοεξανίου και πόσα του *trans*-1,4-διμεθυλοκυκλοεξανίου;

(β) Είναι κάποια από αυτά χειρόμορφα;

(γ) Ποιες είναι οι στερεοχημικές συσχετίσεις μεταξύ των διαφόρων στερεοϊσομερών του 1,4-διμεθυλοκυκλοεξανίου;

5-73 Σχεδιάστε τις πιο σταθερές διαμορφώσεις ανακλίντρου για το *cis*- και το *trans*-1,3-διμεθυλοκυκλοεξάνιο.

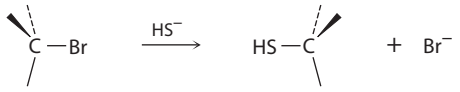
(α) Πόσα είναι τα στερεοϊσομερή του *cis*-1,3-διμεθυλοκυκλοεξανίου και πόσα του *trans*-1,3-διμεθυλοκυκλοεξανίου;

(β) Είναι κάποια από αυτά χειρόμορφα;

(γ) Ποιες είναι οι στερεοχημικές συσχετίσεις μεταξύ των διαφόρων στερεοϊσομερών του 1,3-διμεθυλοκυκλοεξανίου;

5-74 Το *cis*-1,2-διμεθυλοκυκλοεξάνιο είναι οπτικά ανενεργό, παρόλο που διαθέτει δύο στερεογονικά κέντρα. Εξηγήστε για ποιον λόγο.

5-75 Στο Κεφάλαιο 11 θα δούμε ότι, όταν τα αλκυλαλογονίδια αντιδράσουν με όξινο θειούχο ιόν (HS^-), η στερεοχημεία του προϊόντος που προκύπτει είναι *αντεστραμμένη* σε σχέση με εκείνη του αντιδρώντος.

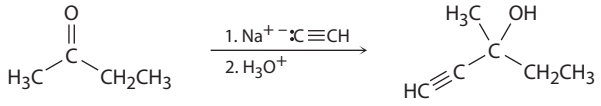


Ένα αλκυλο βρωμίδιο

Σχεδιάστε την αντίδραση του (*S*)-2-βρωμοβουτανίου με το HS^-, από την οποία σχηματίζεται 2-βουτανοθειόλη, $CH_3CH_2CH(SH)CH_3$. Είναι η στερεοχημική απεικόνιση του προϊόντος *R* ή *S*;

www.cup.gr

5-76 Οι κετόνες αντιδρούν με το ακετυλίδιο του νατρίου (το μετά νατρίου άλας του ακετυλενίου, Na^{+-}:C≡CH), και σχηματίζονται αλκοόλες. Παραδείγματος χάριν, από την αντίδραση του ακετυλιδίου του νατρίου με τη 2-βουτανόνη σχηματίζεται 3-μεθυλο-1-πεντυν-3-όλη:

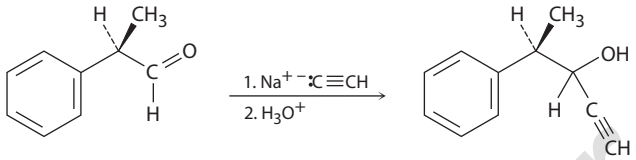


2-Βουτανόνη **3-Μεθυλο-1-πεντυν-3-όλη**

(α) Είναι το προϊόν χειρόμορφο;

(β) Θεωρώντας ότι η αντίδραση είναι εξίσου πιθανό να πραγματοποιηθεί από τις επιφάνειες *Re* και *Si* της καρβονυλομάδας, είναι το προϊόν οπτικά ενεργό; Αιτιολογήστε την απάντησή σας.

5-77 Φανταστείτε ότι μια αντίδραση παρόμοια με εκείνη του Προβλήματος 5-76 πραγματοποιείται ανάμεσα στο ακετυλίδιο του νατρίου και στην (*R*)-2-φαινυλοπροπανάλη, οπότε σχηματίζεται 4-φαινυλο-1-πεντυν-3-όλη:



(*R*)-2-Φαινυλοπροπανάλη **4-Φαινυλο-1-πεντυν-3-όλη**

(α) Είναι το προϊόν χειρόμορφο;

(β) Σχεδιάστε το κύριο και το δευτερεύον προϊόν της αντίδρασης, θεωρώντας ότι αυτή πραγματοποιείται κυρίως από την επιφάνεια *Re* της καρβονυλομάδας. Είναι το μείγμα των προϊόντων οπτικώς ενεργό; Αιτιολογήστε την απάντησή σας.

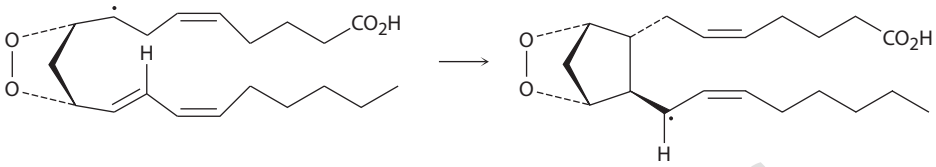
www.cup.gr

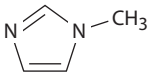
6 Επισκόπηση των οργανικών αντιδράσεων

6-1 Ταξινομήστε κάθε μία από τις παρακάτω αντιδράσεις ως προσθήκη, απόσπαση, υποκατάσταση ή αναδιάταξη:
(α) $CH_3Br + KOH \rightarrow CH_3OH + KBr$ **(β)** $CH_3CH_2Br \rightarrow H_2C{=}CH_2 + HBr$ **(γ)** $H_2C{=}CH_2 + H_2 \rightarrow CH_3CH_3$

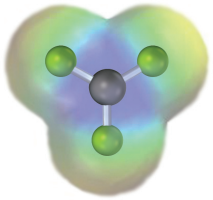
6-2 Η χλωρίωση των αλκανίων μέσω ριζών δεν είναι γενικά μια χρήσιμη αντίδραση, επειδή παράγονται μείγματα χλωριωμένων προϊόντων, όταν στο υπόστρωμα περιέχονται περισσότερα του ενός είδη δεσμού C—H. Σχεδιάστε και ονοματίστε όλα τα μονοχλωριωμένα προϊόντα υποκατάστασης $C_6H_{13}Cl$ που θεωρητικά μπορούν να παραχθούν από την αντίδραση του 2-μεθυλοπεντανίου με το Cl_2.

6-3 Χρησιμοποιώντας αγκιστροειδή βέλη, προτείνετε τον μηχανισμό σχηματισμού του κυκλοπεντανικού δακτυλίου της προσταγλανδίνης H_2.

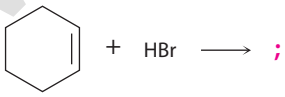


6-4 Ποια από τα παρακάτω είναι πυρηνόφιλα και ποια ηλεκτρονιόφιλα; Ποια μπορεί να είναι και τα δύο;
(α) CH_3Cl **(β)** CH_3S^- **(γ)**  **(δ)** $CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}H$

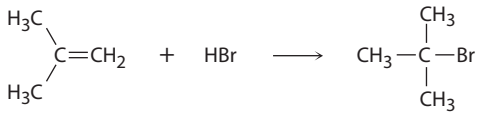
6-5 Στην εικόνα απεικονίζεται ένας χάρτης ηλεκτροστατικού δυναμικού του τριφθοριούχου βορίου. Θα αναμένατε το BF_3 να είναι πυρηνόφιλο ή ηλεκτρονιόφιλο; Σχεδιάστε τη δομή Lewis για το BF_3 και αιτιολογήστε την απάντησή σας.



6-6 Ποιο προϊόν θα αναμένατε να σχηματιστεί από την αντίδραση του κυκλοεξενίου με το HBr και ποιο με το HCl;



6-7 Από την αντίδραση του HBr με το 2-μεθυλοπροπένιο προκύπτει το 2-βρωμο-2-μεθυλοπροπάνιο. Ποια είναι η δομή του καρβοκατιόντος που σχηματίζεται κατά τη διάρκεια της αντίδρασης; Υποδείξτε τον μηχανισμό της αντίδρασης.

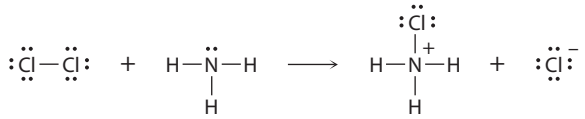


2-Μεθυλοπροπένιο **2-Βρωμο-2-μεθυλοπροπάνιο**

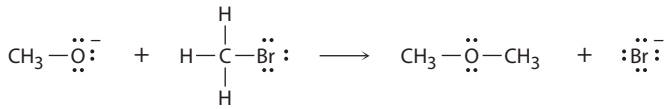
www.ep.gr

6-8 Προσθέστε καμπύλα βέλη στις παρακάτω πολικές αντιδράσεις, έτσι ώστε να φαίνεται η ροή των ηλεκτρονίων σε κάθε περίπτωση:

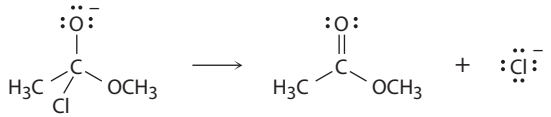
(α)



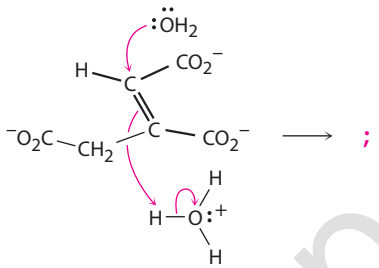
(β)



(γ)



6-9 Η παρακάτω πολική αντίδραση αποτελεί ένα από τα στάδια του κύκλου του κιτρικού οξέος, μέσω του οποίου μεταβολίζεται η τροφή. Προσδιορίστε τα προϊόντα, βασιζόμενοι στη ροή των ηλεκτρονίων που υποδεικνύεται από τα καμπύλα βέλη:



6-10 Ποια αντίδραση ευνοείται από ενεργειακή άποψη, εκείνη που έχει $\Delta G° = -44$ kJ/mol ή κάποια που έχει $\Delta G° = +44$ kJ/mol;

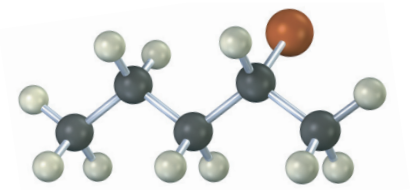
6-11 Ποια αντίδραση είναι περισσότερο εξεργονική, εκείνη που έχει $K_{eq} = 1.000$ ή κάποια που έχει $K_{eq} = 0{,}001$;

6-12 Ποια αντίδραση είναι ταχύτερη, μία με $\Delta G^{\ddagger} = +45$ kJ/mol ή μία με $\Delta G^{\ddagger} = +70$ kJ/mol;

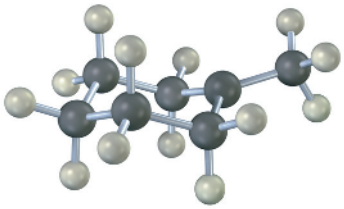
6-13 Σχεδιάστε το ενεργειακό διάγραμμα μιας αντίδρασης δύο σταδίων, όπου και τα δύο στάδια είναι εξεργονικά και η μεταβατική κατάσταση του δεύτερου σταδίου είναι υψηλότερης ενέργειας από εκείνη του πρώτου. Υποδείξτε τα τμήματα του διαγράμματος που αντιστοιχούν στο αντιδρών, στο προϊόν, στο ενδιάμεσο, στη συνολική $\Delta G^{\ddagger}$ και στη συνολική $\Delta G°$.

ΟΠΤΙΚΟΠΟΙΗΜΕΝΗ ΧΗΜΕΙΑ

6-14 Το παρακάτω αλκυλαλογονίδιο μπορεί να παρασκευαστεί με προσθήκη HBr σε δύο διαφορετικά αλκένια. Σχεδιάστε τις δομές τους (καστανέρυθρο = Br).



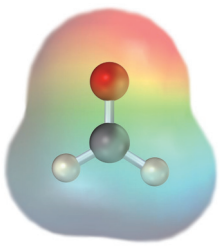
6-15 Η παρακάτω δομή αντιπροσωπεύει το ενδιάμεσο καρβοκατιόν που σχηματίζεται κατά την αντίδραση προσθήκης HBr σε δύο διαφορετικά αλκένια. Σχεδιάστε τις δομές τους.



www.cup.gr

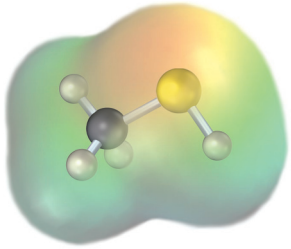
6-16 Παρακάτω απεικονίζονται οι χάρτες ηλεκτροστατικού δυναμικού **(α)** της φορμαλδεΰδης (CH_2O) και **(β)** της μεθανοθειόλης (CH_3SH). Είναι το άτομο άνθρακα της φορμαλδεΰδης, ηλεκτρονιόφιλο ή πυρηνόφιλο; Τι ισχύει για το άτομο θείου της μεθανοθειόλης; Εξηγήστε.

(α)



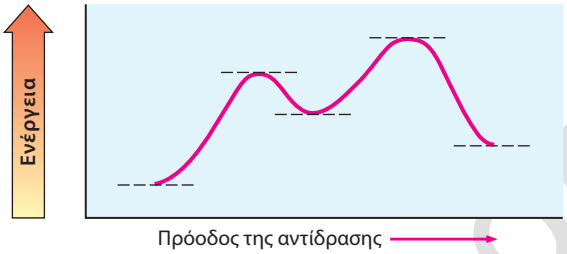
Φορμαλδεΰδη

(β)



Μεθανοθειόλη

6-17 Παρατηρήστε το παρακάτω ενεργειακό διάγραμμα:

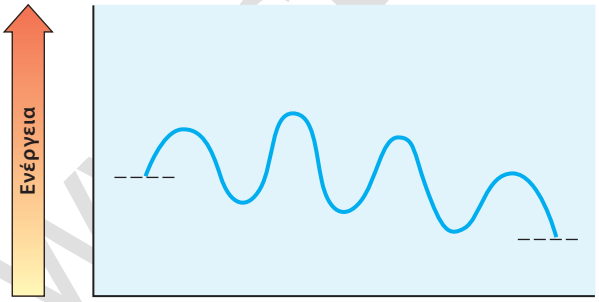


(α) Είναι η $\Delta G°$ της αντίδρασης θετική ή αρνητική; Υποδείξτε την στο διάγραμμα.

(β) Πόσα στάδια έχει η αντίδραση;

(γ) Πόσες μεταβατικές καταστάσεις υπάρχουν; Υποδείξτε τις στο διάγραμμα.

6-18 Παρατηρήστε το παρακάτω ενεργειακό διάγραμμα για μια ενζυμικά-καταλυόμενη αντίδραση:



(α) Πόσα είναι τα στάδια της αντίδρασης;

(β) Ποιο στάδιο είναι το πιο εξεργονικό;

(γ) Ποιο στάδιο είναι το πιο αργό;

ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΑ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ

6-19 Ποια είναι η διαφορά μεταξύ μιας μεταβατικής κατάστασης και του ενδιάμεσου μιας αντίδρασης;

6-20 Σχεδιάστε ένα ενεργειακό διάγραμμα για μια αντίδραση ενός σταδίου με $K_{eq} < 1$. Υποδείξτε τα τμήματα του διαγράμματος που αντιστοιχούν στα αντιδρώντα, τα προϊόντα, τη μεταβατική κατάσταση, τη συνολική $\Delta G°$ και τη $\Delta G^{\ddagger}$. Είναι η $\Delta G°$ θετική ή αρνητική;

6-21 Σχεδιάστε ένα ενεργειακό διάγραμμα για μια αντίδραση δύο σταδίων με $K_{eq} > 1$. Υποδείξτε τη συνολική $\Delta G°$, τις μεταβατικές καταστάσεις και τα ενδιάμεσα. Είναι η $\Delta G°$ θετική ή αρνητική;

6-22 Σχεδιάστε ένα ενεργειακό διάγραμμα μιας εξεργονικής αντίδρασης δύο σταδίων, στην οποία το δεύτερο στάδιο είναι ταχύτερο από το πρώτο.

6-23 Σχεδιάστε ένα ενεργειακό διάγραμμα για μια αντίδραση με $K_{eq} = 1$. Ποια τιμή έχει η $\Delta G°$ αυτής της αντίδρασης;

www.sup.gr

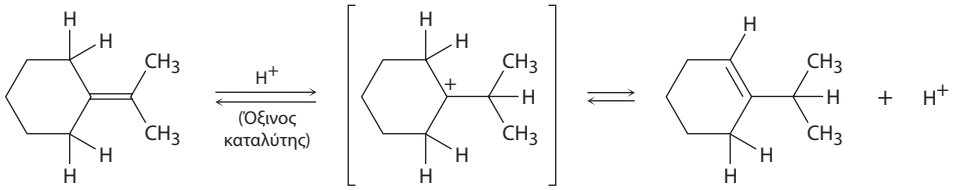
6-24 Η προσθήκη νερού στο αιθυλένιο, προς σχηματισμό αιθανόλης, έχει τις παρακάτω θερμοδυναμικές παραμέτρους:

$$H_2C{=}CH_2 + H_2O \rightleftharpoons CH_3CH_2OH \quad \begin{cases} \Delta H° = -44\ \text{kJ/mol} \\ \Delta S° = -0{,}12\ \text{kJ/(K}\cdot\text{mol)} \\ K_{eq} = 24 \end{cases}$$

(**α**) Είναι η αντίδραση αυτή εξώθερμη ή ενδόθερμη;

(**β**) Πραγματοποιείται αυτή η αντίδραση αυθόρμητα ή όχι σε θερμοκρασία δωματίου (298 K);

6-25 Όταν το ισοπροπυλιδενοκυκλοεξάνιο αντιδράσει με ισχυρό οξύ σε θερμοκρασία δωματίου, λαμβάνει χώρα ισομερείωση προς σχηματισμό του 1-ισοπροπυλοκυκλοεξενίου, σύμφωνα με τον παρακάτω μηχανισμό:



Ισοπροπυλιδενοκυκλοεξάνιο **1-Ισοπροπυλοκυκλοεξένιο**

Στη θέση ισορροπίας, το μείγμα των προϊόντων αποτελείται κατά 30% από ισοπροπυλιδενοκυκλοεξάνιο και κατά 70% από 1-ισοπροπυλοκυκλοεξένιο.

(**α**) Ποια είναι κατά προσέγγιση η K_{eq} της αντίδρασης;

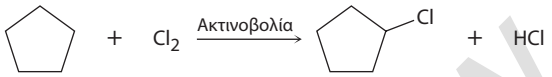
(**β**) Αφού η αντίδραση πραγματοποιείται αργά σε θερμοκρασία δωματίου, ποια είναι κατά προσέγγιση η τιμή της $\Delta G^{\ddagger}$;

(**γ**) Σχεδιάστε ένα ενεργειακό διάγραμμα για την αντίδραση.

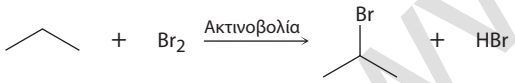
6-26 Στον μηχανισμό του Προβλήματος 6-25 προσθέστε καμπύλα βέλη για να υποδείξετε τη μετακίνηση των ηλεκτρονίων σε κάθε στάδιο.

6-27 Γράψτε τον μηχανισμό κάθε μιας από τις παρακάτω αντιδράσεις μέσω ριζών, χρησιμοποιώντας αγκιστροειδή βέλη. Προσδιορίστε τα επιμέρους στάδια, ως *έναρξη, διάδοση* ή *τερματισμό*.

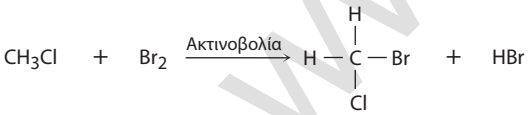
(**α**)



(**β**)

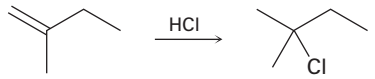


(**γ**)

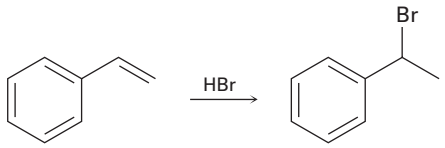


6-28 Γράψτε τον πλήρη μηχανισμό για κάθε μία από τις παρακάτω πολικές αντιδράσεις.

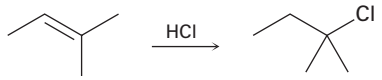
(**α**)



(**β**)

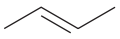


(**γ**)



www.cup.gr

6-29 Χρησιμοποιήστε αγκιστροειδή βέλη για να υποδείξετε τη ροή των ηλεκτρονίων και σχεδιάστε τις ρίζες άνθρακα που προκύπτουν από την προσθήκη κάθε ρίζας αλογόνου στο αντίστοιχο αλκένιο.

(α) Cl· +  ⟶

(β) Br· + ⟶

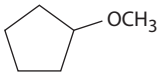
(γ) Cl· + ⟶

ΠΡΟΣΘΕΤΑ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ

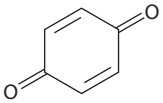
Πολικές αντιδράσεις

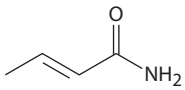
6-30 Προσδιορίστε τις λειτουργικές ομάδες στα παρακάτω μόρια και υποδείξτε την πόλωση σε κάθε μία:

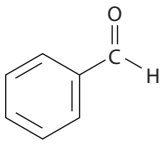
(α) $CH_3CH_2C{\equiv}N$

(β) 

(γ) $CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}OCH_3$

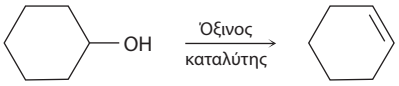
(δ) 

(ε) 

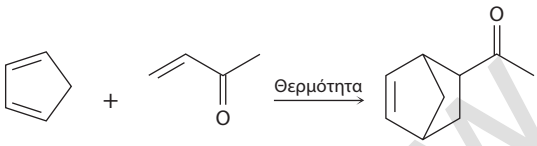
(στ) 

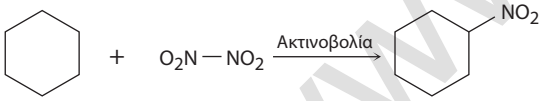
6-31 Προσδιορίστε κάθε μία από τις παρακάτω αντιδράσεις ως προσθήκη, απόσπαση, υποκατάσταση ή αναδιάταξη:

(α) $CH_3CH_2Br + NaCN \longrightarrow CH_3CH_2CN\ (+\ NaBr)$

(β) 

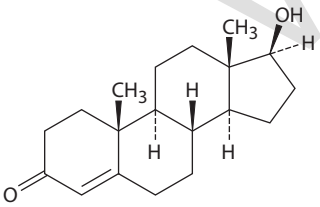
$(+\ H_2O)$

(γ) 

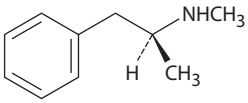
(δ) 

$(+\ HNO_2)$

6-32 Προσδιορίστε τα πιθανά ηλεκτρονιόφιλα και πυρηνόφιλα κέντρα σε κάθε ένα από τα παρακάτω μόρια:

(α) 

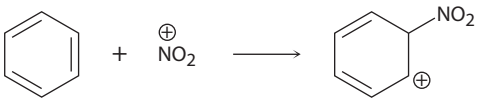
Τεστοστερόνη

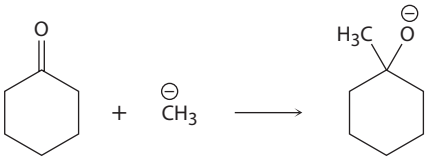
(β) 

Μεθαμφεταμίνη

6-33 Σε κάθε μία από τις παρακάτω αντιδράσεις προσδιορίστε το *ηλεκτρονιόφιλο* και το *πυρηνόφιλο*.

(α) $N_3^{\ominus} + CH_3Cl \longrightarrow CH_3N_3 + Cl^{\ominus}$

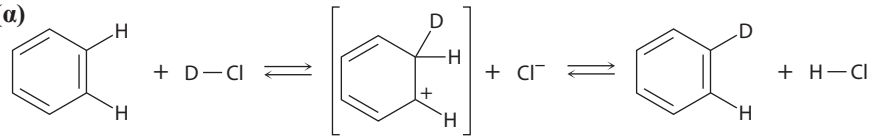
(β) 

(γ) 

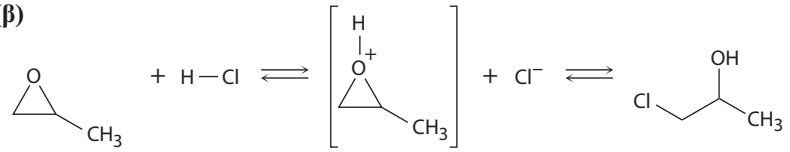
www.cup.gr

6-34 Προσθέστε καμπύλα βέλη στις παρακάτω πολικές αντιδράσεις, έτσι ώστε να φαίνεται η ροή των ηλεκτρονίων σε κάθε περίπτωση:

(α)

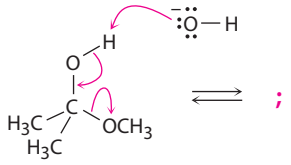


(β)

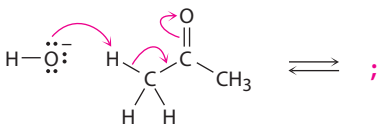


6-35 Ακολουθήστε τη ροή των ηλεκτρονίων που υποδεικνύεται από τα καμπύλα βέλη σε κάθε μία από τις παρακάτω πολικές αντιδράσεις και προβλέψτε τα προϊόντα που σχηματίζονται:

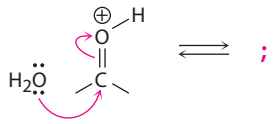
(α)



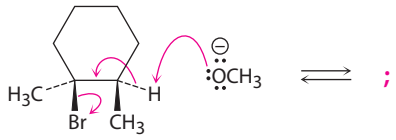
(β)



(γ)



(δ)



Αντιδράσεις ριζών

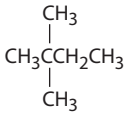
6-36 Όταν ακτινοβοληθεί ένα μείγμα μεθανίου και χλωρίου, η αντίδραση ξεκινά αμέσως. Όταν διακοπεί η ακτινοβόληση, η αντίδραση δεν σταματά αμέσως αλλά επιβραδύνεται σταδιακά. Εξηγήστε.

6-37 Η χλωρίωση του πεντανίου μέσω ριζών δεν είναι μια ιδιαίτερα χρήσιμη μέθοδος παρασκευής του 1-χλωροπεντανίου, ενώ η χλωρίωση του νεοπεντανίου, $(CH_3)_4C$, μέσω ριζών αποτελεί μια καλή μέθοδο παρασκευής του νεοπεντυλο χλωριδίου, $(CH_3)_3CCH_2Cl$. Εξηγήστε.

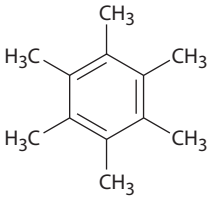
6-38 Παρά τους περιορισμούς που υπάρχουν στην αντίδραση χλωρίωσης των αλκανίων μέσω ριζών, η μέθοδος εξακολουθεί να είναι χρήσιμη στη σύνθεση ορισμένων αλογονωμένων ενώσεων. Για ποιες από τις παρακάτω ενώσεις η χλωρίωση μέσω ριζών οδηγεί σε ένα μόνο μονοχλωριωμένο προϊόν;

(α) CH_3CH_3 **(β)** $CH_3CH_2CH_3$ **(γ)**

(δ)



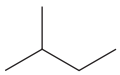
(ε) $CH_3C{\equiv}CCH_3$ **(στ)**



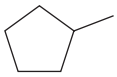
6-39 Σχεδιάστε όλα τα διαφορετικά μονοχλωριωμένα προϊόντα που είναι δυνατόν να παραχθούν κατά τη χλωρίωση των παρακάτω ενώσεων μέσω ριζών. (Μη λάβετε υπόψη τη στερεοχημεία των προϊόντων στην απάντησή σας.)

(α)

(β)



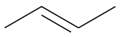
(γ)



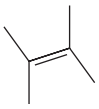
6-40 Απαντήστε ξανά στο Πρόβλημα 6-39, λαμβάνοντας υπόψη όλα τα πιθανά στερεοϊσομερή.

www.cup.gr

6-41 Για κάθε ένα από τα παρακάτω αλκένια, χρησιμοποιήστε καμπύλα βέλη για να υποδείξετε πώς θα αντιδράσει με ένα πρωτόνιο. Σχεδιάστε το καρβοκατιόν που θα σχηματιστεί σε κάθε περίπτωση.

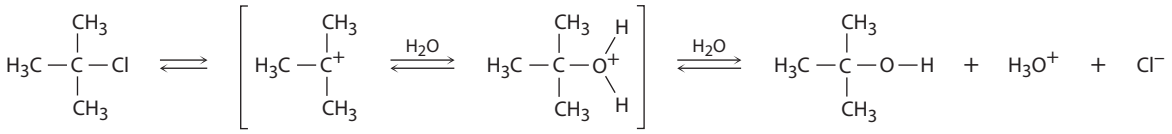
(α) 

(β)

(γ) 

Γενικά προβλήματα

6-42 Το 2-χλωρο-2-μεθυλοπροπάνιο αντιδρά με το νερό σε μιαν αντίδραση τριών σταδίων και σχηματίζεται η 2-μεθυλο-2-προπανόλη. Το πρώτο στάδιο είναι πιο αργό από το δεύτερο και το δεύτερο είναι πολύ πιο αργό από το τρίτο. Η αντίδραση πραγματοποιείται αργά σε θερμοκρασία δωματίου, και η σταθερά ισορροπίας είναι περίπου μονάδα.



2-Χλωρο-2-μεθυλοπροπάνιο **2-Μεθυλο-2-προπανόλη**

(α) Δώστε προσεγγιστικές τιμές για τις $\Delta G^{\ddagger}$ και $\Delta G°$, που να συμφωνούν με τις παραπάνω πληροφορίες.

(β) Σχεδιάστε ένα ενεργειακό διάγραμμα για την αντίδραση, σημειώνοντας όλα τα σημεία που μας ενδιαφέρουν, φροντίζοντας ώστε τα σχετικά ενεργειακά επίπεδα να αντιστοιχούν στα δεδομένα αυτά.

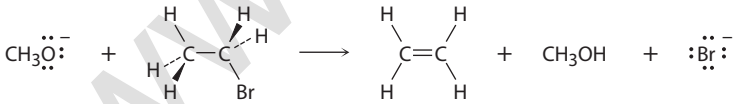
6-43 Στον μηχανισμό του Προβλήματος 6-42 προσθέστε καμπύλα βέλη για να υποδείξετε τη μετακίνηση των ηλεκτρονίων σε κάθε στάδιο.

6-44 Η αντίδραση του ιόντος υδροξειδίου με το χλωρομεθάνιο προς σχηματισμό μεθανόλης και ιόντος χλωρίου αποτελεί παράδειγμα μιας γενικής κατηγορίας αντιδράσεων που ονομάζονται *αντιδράσεις πυρηνόφιλης υποκατάστασης*:

$$HO^- + CH_3Cl \rightleftharpoons CH_3OH + Cl^-$$

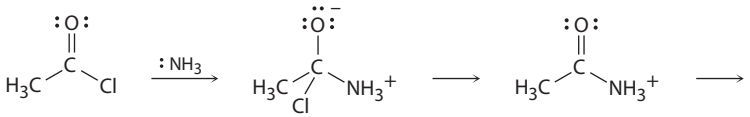
Η τιμή $\Delta H°$ της αντίδρασης είναι –75 kJ/mol, και η τιμή της $\Delta S°$ είναι +54 J/(K·mol). Ποια είναι η τιμή της $\Delta G°$ (σε kJ/mol) στους 298 K; Είναι η αντίδραση εξώθερμη ή ενδόθερμη; Είναι εξεργονική ή ενδεργονική;

6-45 Το ιόν του μεθοξειδίου (CH_3O^-) αντιδρά με το βρωμοαιθάνιο σε ένα στάδιο, σύμφωνα με την παρακάτω εξίσωση:

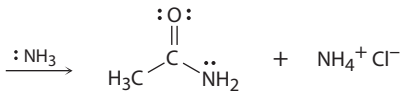


Προσδιορίστε τους δεσμούς που διασπώνται και σχηματίζονται και χρησιμοποιήστε καμπύλα βέλη για να υποδείξετε τη μετακίνηση των ηλεκτρονίων κατά τη διάρκεια της αντίδρασης.

6-46 Η αμμωνία αντιδρά με ακετυλο χλωρίδιο (CH_3COCl), οπότε σχηματίζεται ακεταμίδιο (CH_3CONH_2). Προσδιορίστε τους δεσμούς που διασπώνται και σχηματίζονται σε κάθε στάδιο της αντίδρασης και χρησιμοποιήστε καμπύλα βέλη για να υποδείξετε τη ροή των ηλεκτρονίων σε κάθε στάδιο.



Ακετυλο χλωρίδιο



Ακεταμίδιο

www.cup.gr

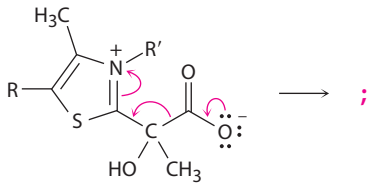
6-47 Η βιοσύνθεση του φυσικού προϊόντος *α*-τερπινεόλη περιλαμβάνει το παρακάτω στάδιο:

(α) Προτείνετε τη δομή για το ενδιάμεσο ισομερές καρβοκατιόν.

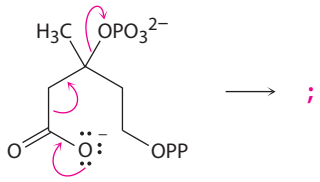
(β) Υποδείξτε τον μηχανισμό για κάθε βήμα του βιοσυνθετικού μονοπατιού, χρησιμοποιώντας καμπύλα βέλη για να επισημάνετε τη μετακίνηση των ηλεκτρονίων.

6-48 Προβλέψτε το προϊόν (ή τα προϊόντα) για κάθε μία από τις παρακάτω βιολογικές αντιδράσεις, λαμβάνοντας υπόψη τη μετακίνηση ηλεκτρονίων που υποδεικνύεται από τα καμπύλα βέλη:

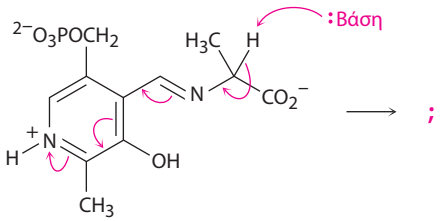
(α)



(β)



(γ)



6-49 Η αντίδραση του 2-μεθυλοπροπενίου με το HBr μπορεί να οδηγήσει σε δύο αλκυλο βρωμίδια ως προϊόντα προσθήκης. Σχεδιάστε τις δομές τους και ονοματίστε τα.

6-50 Σχεδιάστε τις δομές των δύο ενδιάμεσων καρβοκατιόντων που μπορεί να σχηματιστούν κατά την αντίδραση του 2-μεθυλοπροπενίου με το HBr (Πρόβλημα 6-49). Στο επόμενο κεφάλαιο, θα δούμε ότι η σταθερότητα των καρβοκατιόντων εξαρτάται από τον αριθμό των αλκυλο υποκαταστατών που είναι συνδεδεμένοι με τον θετικά φορτισμένο άνθρακα. Όσο περισσότεροι αλκυλο υποκαταστάτες υπάρχουν, τόσο σταθερότερο είναι το καρβοκατιόν. Ποιο από τα δύο ενδιάμεσα καρβοκατιόντα που σχεδιάσατε είναι σταθερότερο;

www.cup.gr

7 Αλκένια: δομή και δραστικότητα

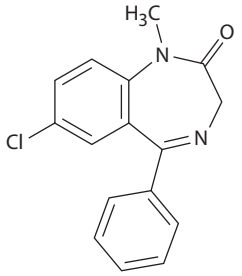
7-1 Υπολογίστε τον βαθμό ακορεστότητας για τους παρακάτω μοριακούς τύπους και κατόπιν σχεδιάστε όσο περισσότερες δομές μπορείτε για κάθε έναν από αυτούς:

(α) C_4H_8 **(β)** C_4H_6 **(γ)** C_3H_4

7-2 Υπολογίστε τον βαθμό ακορεστότητας για κάθε έναν από τους παρακάτω μοριακούς τύπους:

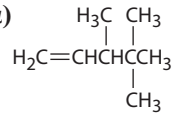
(α) C_6H_5N **(β)** $C_6H_5NO_2$ **(γ)** $C_8H_9Cl_3$
(δ) $C_9H_{16}Br_2$ **(ε)** $C_{10}H_{12}N_2O_3$ **(στ)** $C_{20}H_{32}ClN$

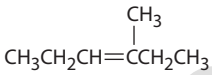
7-3 Το μόριο της διαζεπάμης (αγχολυτικού φαρμάκου με την εμπορική ονομασία Valium) περιέχει τρεις δακτυλίους και οκτώ διπλούς δεσμούς, και έχει τον μοριακό τύπο $C_{16}H_xClN_2O$. Πόσα άτομα υδρογόνου έχει το μόριο της διαζεπάμης; (Βασίστε την απάντησή σας σε υπολογισμούς και όχι σε απλή καταμέτρηση των υδρογόνων στη δομή.)

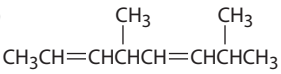


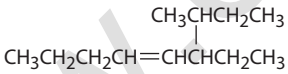
Διαζεπάμη

7-4 Ονοματίστε κατά IUPAC τις παρακάτω ενώσεις:

(α)


(β)


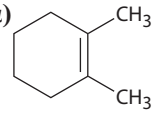
(γ)


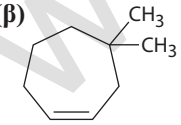
(δ)


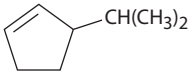
7-5 Σχεδιάστε δομές που να αντιστοιχούν στις παρακάτω ονομασίες κατά IUPAC:

(α) 2-Μεθυλο-1,5-εξαδιένιο **(β)** 3-Αιθυλο-2,2-διμεθυλο-3-επτένιο
(γ) 2,3,3-Τριμεθυλο-1,4,6-οκτατριένιο **(δ)** 3,4-Διισοπροπυλο-2,5-διμεθυλο-3-εξένιο

7-6 Ονοματίστε τα παρακάτω κυκλοαλκένια:

(α)


(β)


(γ)


7-7 Αντικαταστήστε τις παλιές ονομασίες με τις νέες, σύμφωνα με τη νεότερη ονοματολογία της IUPAC και σχεδιάστε τη δομή κάθε ένωσης:

(α) 2,5,5-Τριμεθυλο-2-εξένιο **(β)** 2,3-Διμεθυλο-1,3-κυκλοεξαδιένιο

7-8 Η φερομόνη της κοινής μύγας είναι ένα αλκένιο που ονομάζεται *cis*-9-τριεικοσένιο. Σχεδιάστε τη δομή του. (Το τριεικοσάνιο είναι το αλκάνιο ευθείας αλυσίδας με μοριακό τύπο $C_{23}H_{48}$.)

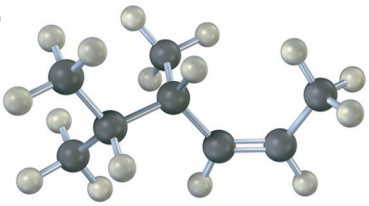
7-9 Ποιες από τις παρακάτω ενώσεις μπορούν να υπάρξουν ως ζεύγη cis–trans ισομερών; Σχεδιάστε κάθε ζεύγος cis-trans και υποδείξτε τη γεωμετρία του κάθε ισομερούς.

(α) $CH_3CH{=}CH_2$ **(β)** $(CH_3)_2C{=}CHCH_3$ **(γ)** $CH_3CH_2CH{=}CHCH_3$ **(δ)** $(CH_3)_2C{=}C(CH_3)CH_2CH_3$
(ε) $ClCH{=}CHCl$ **(στ)** $BrCH{=}CHCl$

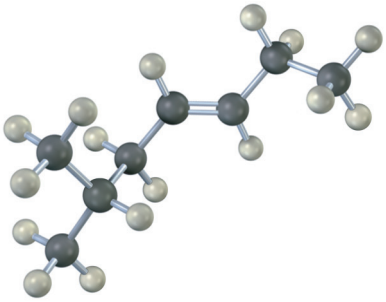
www.cup.gr

7-10 Ονοματίστε τα παρακάτω αλκένια, αναγράφοντας στην ονομασία αν πρόκειται για cis ή trans:

(α)



(β)



7-11 Ποια ομάδα έχει την υψηλότερη προτεραιότητα σε κάθε ένα από τα παρακάτω ζεύγη;

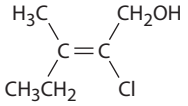
(α) $-H$ ή $-CH_3$ **(β)** $-Cl$ ή $-CH_2Cl$
(γ) $-CH_2CH_2Br$ ή $-CH{=}CH_2$ **(δ)** $-NHCH_3$ ή $-OCH_3$
(ε) $-CH_2OH$ ή $-CH{=}O$ **(στ)** $-CH_2OCH_3$ ή $-CH{=}O$

7-12 Κατατάξτε τους υποκαταστάτες σε κάθε μία από τις παρακάτω ομάδες σύμφωνα με τους κανόνες προτεραιότητας:

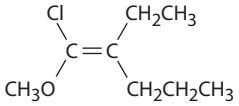
(α) $-CH_3$, $-OH$, $-H$, $-Cl$ **(β)** $-CH_3$, $-CH_2CH_3$, $-CH{=}CH_2$, $-CH_2OH$
(γ) $-CO_2H$, $-CH_2OH$, $-C{\equiv}N$, $-CH_2NH_2$ **(δ)** $-CH_2CH_3$, $-C{\equiv}CH$ $-C{\equiv}N$, $-CH_2OCH_3$

7-13 Προσδιορίστε την απεικόνιση στα παρακάτω αλκένια ως *E* ή *Z*:

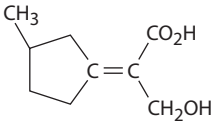
(α)



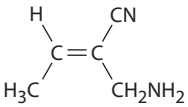
(β)



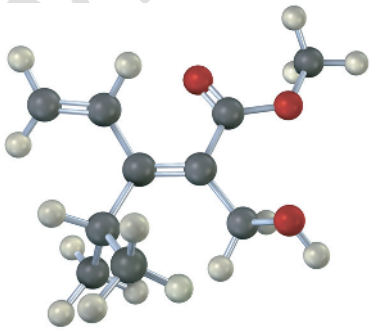
(γ)



(δ)



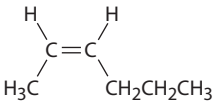
7-14 Προσδιορίστε τη στερεοχημεία (*E* ή *Z*) του διπλού δεσμού στην παρακάτω ένωση και μετατρέψτε το μοριακό μοντέλο σε σκελετική δομή (κόκκινο = O):



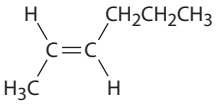
7-15 Ονοματίστε τα παρακάτω αλκένια και υποδείξτε τη σταθερότερη ένωση κάθε ζεύγους:

(α) $H_2C{=}CHCH_2CH_3$ ή $H_2C{=}C(CH_3)CH_3$

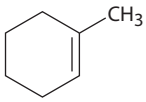
(β)



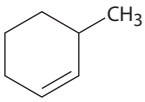
ή



(γ)

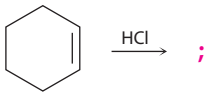


ή



www.cup.gr

7-16 Προσδιορίστε τα προϊόντα των παρακάτω αντιδράσεων:

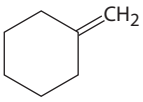
(α) 

;

(β) $CH_3CH_3C{=}CHCH_2CH_3$ $\xrightarrow{HBr}$;

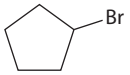
(γ) $CH_3CH_3CHCH_2CH{=}CH_2$ $\xrightarrow[H_2SO_4]{H_2O}$;

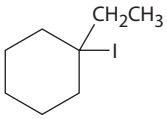
(Λαμβάνει χώρα προσθήκη H_2O.)

(δ) 

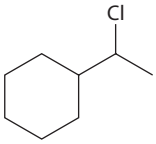
;

7-17 Με ποια αλκένια θα ξεκινούσατε για να παρασκευάσετε τα παρακάτω προϊόντα;

(α) 

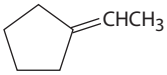
(β) 

(γ) $CH_3CH_2CHBrCH_2CH_2CH_3$

(δ) 

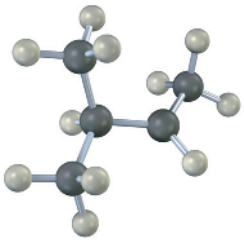
7-18 Γράψτε τις δομές των ενδιάμεσων καρβοκατιόντων που αναμένετε να σχηματιστούν στις παρακάτω αντιδράσεις:

(α) $CH_3CH_2C(CH_3){=}CHCHCH_3$ $\xrightarrow{HBr}$;

(β) 

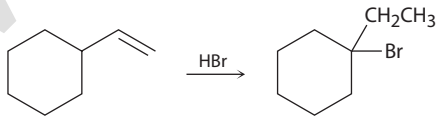
;

7-19 Σχεδιάστε μια σκελετική δομή για το παρακάτω καρβοκατιόν. Προσδιορίστε το ως πρωτοταγές, δευτεροταγές ή τριτοταγές και υποδείξτε, στη διαμόρφωση που απεικονίζεται, τα άτομα υδρογόνου, που έχουν τον κατάλληλο προσανατολισμό για να αλληλεπιδράσουν υπερσυζυγιακά με το καρβοκατιόν.



7-20 Ποια είναι η γνώμη σας για το δεύτερο στάδιο της ηλεκτρονιόφιλης προσθήκης του HCl σε ένα αλκένιο – την αντίδραση δηλαδή του ιόντος χλωρίου με το ενδιάμεσο καρβοκατιόν; Είναι το στάδιο αυτό εξεργονικό ή ενδεργονικό; Η μεταβατική κατάσταση γι' αυτό το δεύτερο στάδιο μοιάζει με το αντιδρών (καρβοκατιόν) ή με το προϊόν (αλκυλο χλωρίδιο); Σχεδιάστε μια πιθανή δομή για τη μεταβατική κατάσταση.

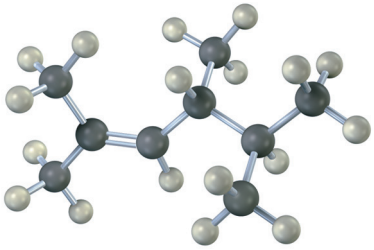
7-21 Με επίδραση HBr, το βινυλοκυκλοεξάνιο υφίσταται προσθήκη και αναδιάταξη, οπότε σχηματίζεται 1-βρωμο-1-αιθυλοκυκλοεξάνιο. Χρησιμοποιώντας καμπύλα βέλη, προτείνετε έναν μηχανισμό που να εξηγεί αυτό το αποτέλεσμα.

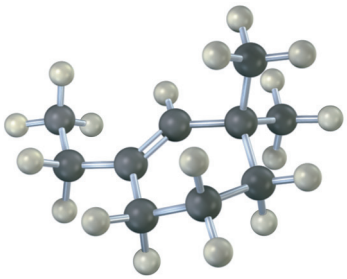


Βινυλοκυκλοεξάνιο **1-Βρωμο-1-αιθυλοκυκλοεξάνιο**

ΟΠΤΙΚΟΠΟΙΗΜΕΝΗ ΧΗΜΕΙΑ

7-22 Ονοματίστε τα παρακάτω αλκένια και μετατρέψτε το κάθε μοριακό μοντέλο σε σκελετική δομή:

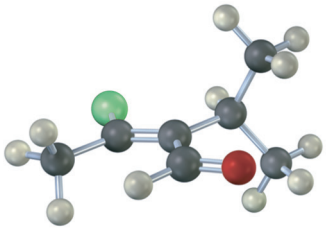
(α) 

(β) 

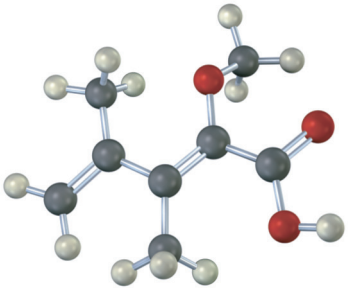
www.ΔΙΟΦΑΝΤΟΣ.gr

7-23 Προσδιορίστε τη στερεοχημεία των διπλών δεσμών ως *E* ή *Z* σε κάθε ένα από τα παρακάτω αλκένια, και μετατρέψτε το κάθε μοριακό μοντέλο σε σκελετική δομή (κόκκινο = O, πράσινο = Cl):

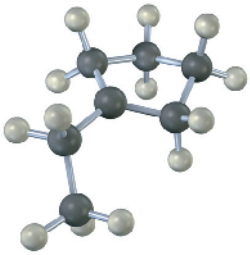
(α)



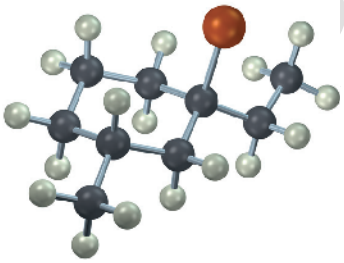
(β)



7-24 Το παρακάτω καρβοκατιόν είναι ενδιάμεσο στην αντίδραση ηλεκτρονιόφιλης προσθήκης του HCl σε δύο διαφορετικά αλκένια. Προσδιορίστε τα και υποδείξτε τους δεσμούς C—H του καρβοκατιόντος που ευθυγραμμίζονται λόγω υπερσυζυγιακού φαινομένου με το κενό τροχιακό *p* του θετικά φορτισμένου άνθρακα.



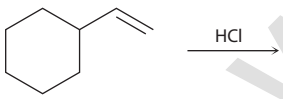
7-25 Το παρακάτω αλκυλο βρωμίδιο μπορεί να παραχθεί με προσθήκη HBr σε τρία διαφορετικά αλκένια. Γράψτε τις δομές τους.



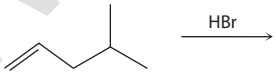
ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ ΜΗΧΑΝΙΣΜΩΝ

7-26 Προβλέψτε το κύριο προϊόν για κάθε μία από τις παρακάτω αντιδράσεις ηλεκτρονιόφιλης προσθήκης και υποδείξτε τον πλήρη μηχανισμό τους.

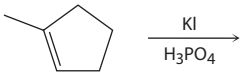
(α)



(β)

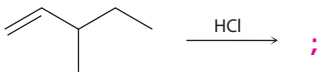


(γ)

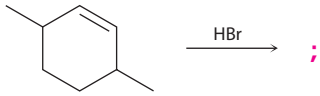


7-27 Κάθε μία από τις παρακάτω αντιδράσεις ηλεκτρονιόφιλης προσθήκης περιλαμβάνει αναδιάταξη καρβοκατιόντος. Προβλέψτε ποιο θα είναι το προϊόν σε κάθε περίπτωση και σχεδιάστε τον πλήρη μηχανισμό, δείχνοντας τη ροή των ηλεκτρονίων με καμπύλα βέλη.

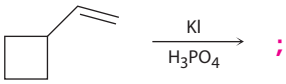
(α)



(β)

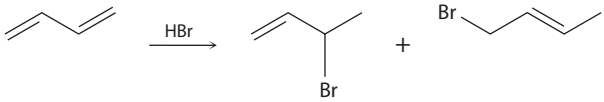


(γ)



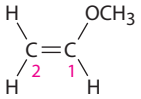
δύο διαφορετικά προϊόντα αναδιάταξης

7-28 Όταν το 1,3-βουταδιένιο αντιδράσει με 1 mol HBr, σχηματίζονται δύο προϊόντα. Προτείνετε έναν μηχανισμό που να εξηγεί αυτό το γεγονός.



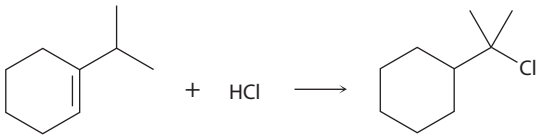
www.sch.gr

7-29 Όταν ο μεθυλο βινυλο αιθέρας αντιδράσει με ένα ισχυρό οξύ, το πρωτόνιο προστίθεται αποκλειστικά στον άνθρακα C2, και όχι στον C1 ή στο άτομο του οξυγόνου. Σχεδιάστε τις τρεις πρωτονιωμένες μορφές του μεθυλο βινυλο αιθέρα και ερμηνεύστε αυτή την παρατήρηση.

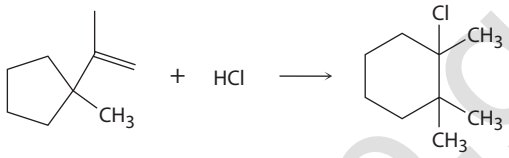


Μεθυλο βινυλο αιθέρας

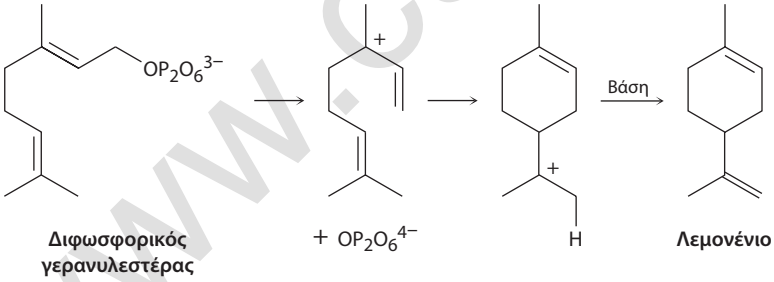
7-30 Η προσθήκη HCl στο 1-ισοπροπυλοκυκλοεξένιο οδηγεί στον σχηματισμό ενός προϊόντος αναδιάταξης. Προτείνετε τον μηχανισμό, υποδεικνύοντας τη δομή των ενδιάμεσων προϊόντων και, χρησιμοποιώντας καμπύλα βέλη, υποδείξτε τη ροή των ηλεκτρονίων σε κάθε στάδιο.



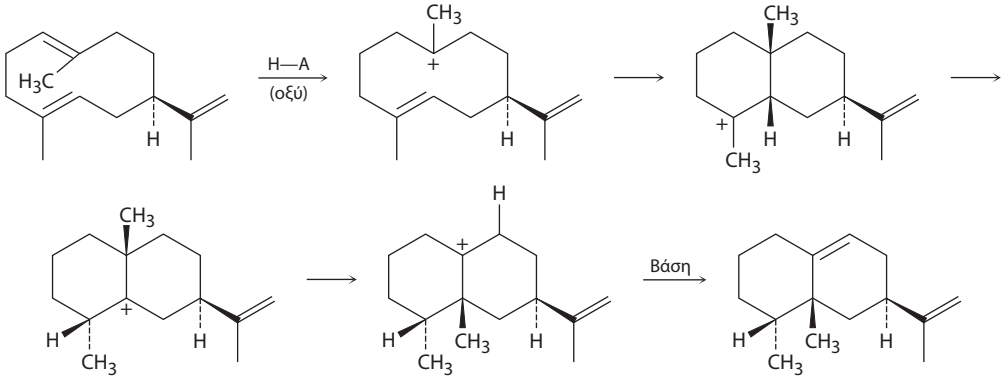
7-31 Η προσθήκη HCl στο 1-ισοπροπενυλο-1-μεθυλοκυκλοπεντάνιο οδηγεί στον σχηματισμό 1-χλωρο-1,2,2-τριμεθυλοκυκλοεξανίου. Προτείνετε τον μηχανισμό, υποδεικνύοντας τη δομή των ενδιάμεσων προϊόντων και, χρησιμοποιώντας καμπύλα βέλη, υποδείξτε τη ροή των ηλεκτρονίων σε κάθε στάδιο.



7-32 Το λεμονένιο, ένας υδρογονάνθρακας με έντονο άρωμα που απαντά στο αιθέριο έλαιο των εσπεριδοειδών, βιοσυντίθεται από το διφωσφορικό γερανυλεστέρα μέσω της παρακάτω πορείας. Προσθέστε καμπύλα βέλη, έτσι ώστε να φαίνεται ο μηχανισμός του κάθε σταδίου. Ποιο στάδιο αποτελεί αντίδραση ηλεκτρονιόφιλης προσθήκης σε αλκένιο; (Το ιόν $OP_2O_6^{4-}$ είναι το διφωσφορικό ιόν και ως «Βάση» θεωρήστε κάποιο βασικό αμινοξύ του ενζύμου που καταλύει την αντίδραση.)



7-33 Το *epi*-αριστολοχένιο, ένας υδρογονάνθρακας που απαντά στα φυτά της πιπεριάς και του καπνού, βιοσυντίθεται μέσω της παρακάτω πορείας. Προσθέστε καμπύλα βέλη, έτσι ώστε να φαίνεται ο μηχανισμός του κάθε σταδίου. Ποιο ή ποια στάδια περιλαμβάνουν αντίδραση ηλεκτρονιόφιλης προσθήκης σε αλκένιο και ποιο ή ποια προχωρούν με αναδιάταξη καρβοκατιόντος; (Οι συντομογραφίες H–A και «Βάση» υποδηλώνουν κάποιο όξινο και κάποιο βασικό αμινοξύ του ενζύμου, αντίστοιχα).



***epi*-Αριστολοχένιο**

www.cup.gr

ΠΡΟΣΘΕΤΑ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ

Υπολογισμός του βαθμού ακορεστότητας

7-34 Υπολογίστε τον βαθμό ακορεστότητας στους παρακάτω μοριακούς τύπους, και κατόπιν σχεδιάστε πέντε πιθανές δομές για κάθε έναν:

(α) $C_{10}H_{16}$ **(β)** C_8H_8O **(γ)** $C_7H_{10}Cl_2$

(δ) $C_{10}H_{16}O_2$ **(ε)** $C_5H_9NO_2$ **(στ)** $C_8H_{10}ClNO$

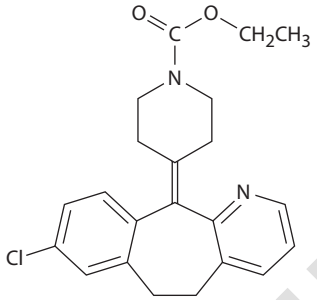
7-35 Πόσα άτομα υδρογόνου διαθέτει κάθε μία από τις παρακάτω ενώσεις;

(α) $C_8H_xO_2$, περιέχει δύο δακτυλίους και έναν διπλό δεσμό

(β) C_7H_xN, περιέχει δύο διπλούς δεσμούς

(γ) C_9H_xNO, περιέχει έναν δακτύλιο και τρεις διπλούς δεσμούς

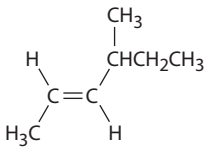
7-36 Η λοραταδίνη (Clarityne), ένα αντιαλλεργικό φάρμακο, που περιέχει τέσσερις δακτυλίους και οκτώ διπλούς δεσμούς, έχει μοριακό τύπο $C_{22}H_xClN_2O_2$. Πόσα άτομα υδρογόνου έχει το μόριο της λοραταδίνης; (Βασίστε την απάντησή σας σε υπολογισμούς και όχι σε απλή καταμέτρηση των ατόμων υδρογόνου της δομής).

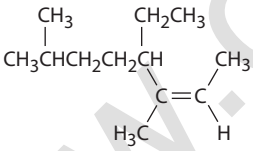


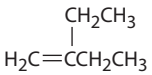
Λοραταδίνη

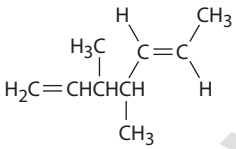
Ονοματολογία αλκενίων

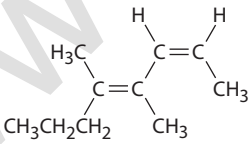
7-37 Ονοματίστε τα παρακάτω αλκένια:

(α)


(β)


(γ)


(δ)


(ε)


(στ) $H_2C{=}C{=}CHCH_3$

7-38 Σχεδιάστε δομές που αντιστοιχούν στις παρακάτω συστηματικές ονομασίες:

(α) (4*E*)-2,4-Διμεθυλο-1,4-εξαδιένιο

(β) *cis*-3,3-Διμεθυλο-4-προπυλο-1,5-οκταδιένιο

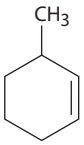
(γ) 4-Μεθυλο-1,2-πενταδιένιο

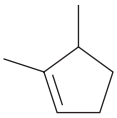
(δ) (3*E*,5*Z*)-2,6-Διμεθυλο-1,3,5,7-οκτατετραένιο

(ε) 3-Βουτυλο-2-επτένιο

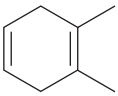
(στ) *trans*-2,2,5,5-Τετραμεθυλο-3-εξένιο

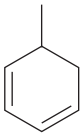
7-39 Ονοματίστε τα παρακάτω κυκλοαλκένια:

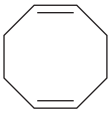
(α)


(β)


(γ)

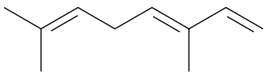
(δ)


(ε)


(στ)


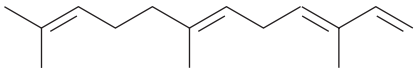
www.cup.gr

7-40 Το οκιμένιο είναι ένα τριένιο που απαντά στα αιθέρια έλαια πολλών φυτών. Ποια είναι η ονομασία του κατά IUPAC, λαμβάνοντας υπόψη και τη στερεοχημεία του;



Οκιμένιο

7-41 Το *α*-φαρνεσένιο αποτελεί συστατικό του φυσικού κηρού του φλοιού των μήλων. Ποια είναι η ονομασία του κατά IUPAC, λαμβάνοντας υπόψη και τη στερεοχημεία του;



***α*-Φαρνεσένιο**

7-42 Το μενθένιο, ένας υδρογονάνθρακας που απαντά στο φυτό της μέντας, έχει τη συστηματική ονομασία 1-ισοπροπυλο-4-μεθυλοκυκλοεξένιο. Σχεδιάστε τη δομή του.

7-43 Σχεδιάστε και ονοματίστε τα 6 ισομερή του αλκενίου με μοριακό τύπο C_5H_{10}, συμπεριλαμβάνοντας και τα *E,Z* ισομερή.

7-44 Σχεδιάστε και ονοματίστε τα 17 ισομερή του αλκενίου με μοριακό τύπο C_6H_{12}, συμπεριλαμβάνοντας και τα *E,Z* ισομερή.

Ισομερή αλκενίων και η σταθερότητά τους

7-45 Κατατάξτε τις παρακάτω ομάδες υποκαταστατών σύμφωνα με τους κανόνες προτεραιότητας Cahn-Ingold-Prelog:

(α) $-CH_3$, $-Br$, $-H$, $-I$

(β) $-OH$, $-OCH_3$, $-H$, $-CO_2H$

(γ) $-CO_2H$, $-CO_2CH_3$, $-CH_2OH$, $-CH_3$

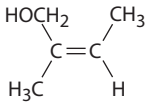
(δ) $-CH_3$, $-CH_2CH_3$, $-CH_2CH_2OH$, $-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}CH_3$

(ε) $-CH{=}CH_2$, $-CN$, $-CH_2NH_2$, $-CH_2Br$

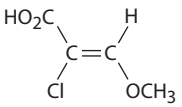
(στ) $-CH{=}CH_2$, $-CH_2CH_3$, $-CH_2OCH_3$, $-CH_2OH$

7-46 Προσδιορίστε την απεικόνιση σε κάθε μία από τις παρακάτω ενώσεις ως *E* ή *Z*:

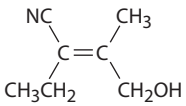
(α)



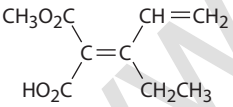
(β)



(γ)

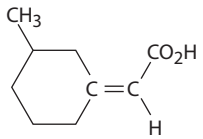


(δ)



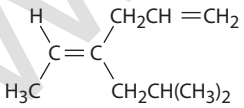
7-47 Ποιες από τις παρακάτω απεικονίσεις *E, Z* είναι σωστές και ποιες λανθασμένες;

(α)



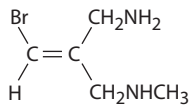
Z

(β)



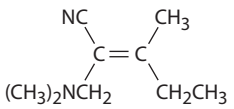
E

(γ)



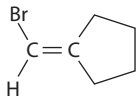
Z

(δ)



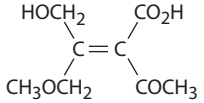
E

(ε)



Z

(στ)

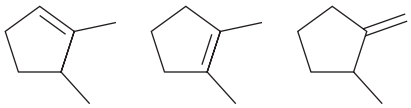


E

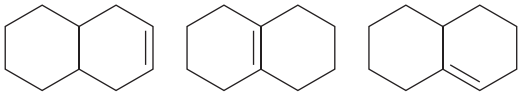
www.cup.gr

7-48 Κατατάξτε τους παρακάτω διπλούς δεσμούς κατά σειρά αυξανόμενης σταθερότητας.

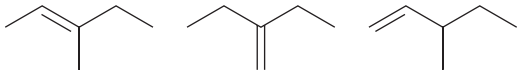
(α)



(β)



(γ)



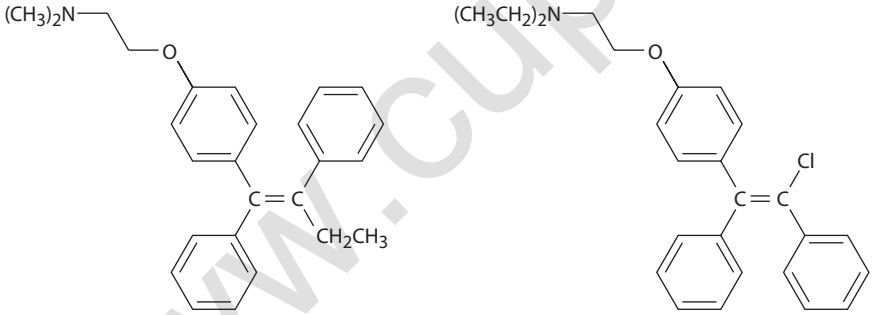
7-49 Το *trans*-2-βουτένιο είναι σταθερότερο σε σχέση με το *cis*-2-βουτένιο μόνο κατά 4 kJ/mol, ενώ το *trans*-2,2,5,5-τετραμεθυλο-3-εξένιο είναι σταθερότερο από το cis ισομερές του κατά 39 kJ/mol. Εξηγήστε.

7-50 Το κυκλοδεκένιο μπορεί να υπάρξει και στις δύο μορφές cis και trans, ενώ το κυκλοεξένιο δεν μπορεί. Εξηγήστε. (Για διευκόλυνση μπορείτε να χρησιμοποιήσετε μοριακά μοντέλα.)

7-51 Συνήθως, ένα trans αλκένιο είναι *σταθερότερο* από το cis ισομερές του. Ωστόσο, το *trans*-κυκλοοκτένιο είναι *ασταθέστερο* από το *cis*-κυκλοοκτένιο κατά 38,5 kJ/mol. Εξηγήστε.

7-52 Το *trans*-κυκλοοκτένιο είναι ασταθέστερο από το *cis*-κυκλοοκτένιο κατά 38,5 kJ/mol, αλλά το *trans*-κυκλοεννεένιο είναι ασταθέστερο από το *cis*-κυκλοεννεένιο κατά μόλις 12,2 kJ/mol. Εξηγήστε.

7-53 Η ταμοξιφαίνη, ένα φάρμακο που χρησιμοποιείται για τη θεραπεία του καρκίνου του μαστού, και η κλομιφαίνη, που χρησιμοποιείται στην αντιμετώπιση προβλημάτων υπογονιμότητας, έχουν παρόμοιες δομές αλλά εντελώς διαφορετικές δράσεις. Προσδιορίστε την απεικόνιση των διπλών δεσμών στις δύο ενώσεις ως *E* ή *Z*.



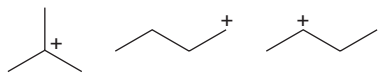
Ταμοξιφαίνη
(αντικαρκινικό φάρμακο)

Κλομιφαίνη
(θεραπεία υπογονιμότητας)

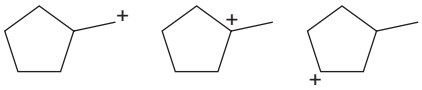
Καρβοκατιόντα και αντιδράσεις ηλεκτρονιόφιλης προσθήκης

7-54 Κατατάξτε τα παρακάτω καρβοκατιόντα κατά σειρά αυξανόμενης σταθερότητας.

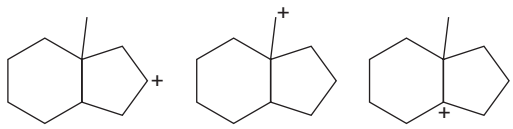
(α)



(β)



(γ)



7-55 Εφαρμόστε το αξίωμα του Hammond για να προσδιορίσετε ποιο αλκένιο από κάθε ζεύγος αναμένεται να σχηματίσει ταχύτερα ένα καρβοκατιόν σε μιαν αντίδραση ηλεκτρονιόφιλης προσθήκης.

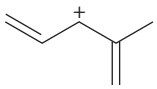
(α)

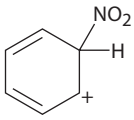
(β)

(γ)

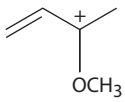
www.cup.gr

7-56 Τα καρβοκατιόντα σταθεροποιούνται μέσω συντονισμού. Σχεδιάστε όλες τις δομές συντονισμού που σταθεροποιούν κάθε καρβοκατιόν.

(α)  ⟷ ;

(β) 

⟷ ;

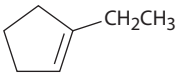
(γ) 

⟷ ;

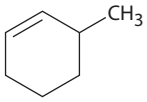
7-57 Προβλέψτε το κύριο προϊόν σε κάθε μία από τις παρακάτω αντιδράσεις:

(α) $CH_3CH_2CH{=}C(CH_3)CH_2CH_3 \xrightarrow[H_2SO_4]{H_2O}$;

(Λαμβάνει χώρα προσθήκη H_2O.)

(β) 

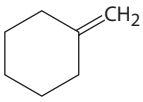
$\xrightarrow{HBr}$;

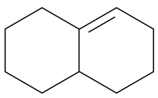
(γ) 

$\xrightarrow{HBr}$;

(δ) $H_2C{=}CHCH_2CH_2CH_2CH{=}CH_2 \xrightarrow{2\ HCl}$;

7-58 Προβλέψτε το κύριο προϊόν από την προσθήκη HBr σε κάθε ένα από τα παρακάτω αλκένια:

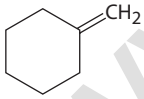
(α) 

(β) 

(γ) $CH_3CH{=}CH(CH_3)CH_3$

7-59 Τα αλκένια μπορούν να μετατραπούν σε αλκοόλες με προσθήκη H_2O, παρουσία ενός όξινου καταλύτη. Λαμβάνοντας υπόψη τον κανόνα του Markovnikov, προσδιορίστε την αλκοόλη που παράγεται ως κύριο προϊόν για κάθε ένα από τα παρακάτω αλκένια:

(α) $CH_3CH_2C(CH_3){=}CHCH_3$

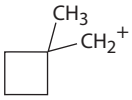
(β) 

(γ) $CH_3CH(CH_3)CH_2CH{=}CH_2$

7-60 Κάθε ένα από τα παρακάτω καρβοκατιόντα μπορεί να υποστεί αναδιάταξη προς ένα σταθερότερο κατιόν. Προτείνετε δομές για τα πιθανά προϊόντα αναδιάταξης.

(α) $CH_3CH_2CH_2CH_2^+$

(β) $CH_3CH^+CH(CH_3)CH_3$

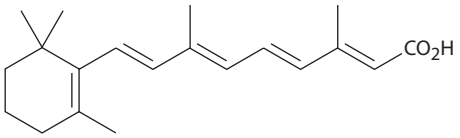
(γ) 

Γενικά προβλήματα

7-61 Το αλλένιο (1,2-προπαδιένιο), $H_2C{=}C{=}CH_2$, διαθέτει δύο γειτονικούς διπλούς δεσμούς. Τι είδους υβριδισμό θα πρέπει να έχει ο κεντρικός άνθρακας; Σχεδιάστε τα δεσμικά τροχιακά *π* του αλλενίου. Τι σχήμα προβλέπετε για την ένωση αυτή;

7-62 Η θερμότητα της αντίδρασης υδρογόνωσης του αλλενίου (Πρόβλημα 7-61), προς σχηματισμό προπανίου, είναι –295 kJ/mol, ενώ η θερμότητα υδρογόνωσης ενός τυπικού μονοϋποκατεστημένου αλκενίου, όπως π.χ. το προπένιο, είναι –125 kJ/mol. Είναι το αλλένιο σταθερότερο ή ασταθέστερο απ' ό,τι θα αναμένατε για ένα διένιο; Αιτιολογήστε την απάντησή σας.

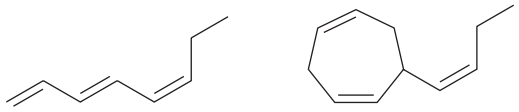
7-63 Η ρετίνη Α (ρετινοϊκό οξύ) είναι συστατικό σε αντιρρυτιδικά προϊόντα και χρησιμοποιείται στη θεραπεία της οξείας ακμής. Πόσα διαφορετικά ισομερή μπορεί να υπάρξουν, ως αποτέλεσμα της ισομέρειας των διπλών δεσμών;



Ρετίνη Α (ρετινοϊκό οξύ)

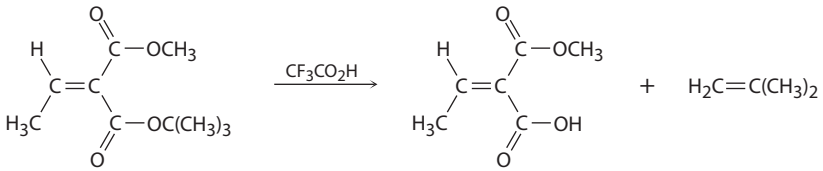
www.cup.gr

7-64 Το φουκοσερρατένιο και το εκτοκαρπένιο είναι φερομόνες που παράγονται από θαλάσσια φαιοφύκη. Ποιες είναι οι συστηματικές ονομασίες τους;



Φουκοσερρατένιο **Εκτοκαρπένιο**

7-65 Οι *tert*-βουτυλεστέρες [$RCO_2C(CH_3)_3$] μετατρέπονται σε καρβοξυλικά οξέα (RCO_2H) αντιδρώντας με τριφθοροξικό οξύ, σε μια αντίδραση που είναι χρήσιμη στη σύνθεση πρωτεϊνών **(Ενότητα 26-7)**. Προσδιορίστε την *E* ή *Z* απεικόνιση των διπλών δεσμών για τα αντιδρώντα και τα προϊόντα στο παρακάτω σχήμα και εξηγήστε γιατί υπάρχει διαφοροποίηση στη στερεοχημική απεικόνιση των διπλών δεσμών:



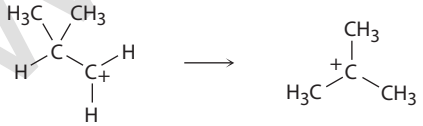
7-66 Το βινυλοκυκλοπροπάνιο αντιδρά με το HBr και σχηματίζεται ένα αλκυλο βρωμίδιο που αποτελεί προϊόν αναδιάταξης. Ακολουθήστε τη ροή των ηλεκτρονίων, όπως αναπαρίσταται με τα καμπύλα βέλη, και υποδείξτε τη δομή του ενδιάμεσου καρβοκατιόντος στις αγκύλες και τη δομή του τελικού προϊόντος.

Βινυλοκυκλοπροπάνιο

7-67 Υπολογίστε τον βαθμό ακορεστότητας για κάθε έναν από τους παρακάτω μοριακούς τύπους:

(α) Χοληστερόλη, $C_{27}H_{46}O$ **(β)** DDT, $C_{14}H_9Cl_5$
(γ) Προσταγλανδίνη E_1, $C_{20}H_{34}O_5$ **(δ)** Καφεΐνη, $C_8H_{10}N_4O_2$
(ε) Κορτιζόνη, $C_{21}H_{28}O_5$ **(στ)** Ατροπίνη, $C_{17}H_{23}NO_3$

7-68 Το ισοβουτυλο καρβοκατιόν υφίσταται αυθόρμητη αναδιάταξη προς *tert*-βουτυλο καρβοκατιόν μέσω μετατόπισης υδριδίου. Είναι αυτή η αναδιάταξη εξεργονική ή ενδεργονική; Σχεδιάστε τη μορφή της μεταβατικής κατάστασης για τη μετατόπιση υδριδίου σύμφωνα με το αξίωμα του Hammond.

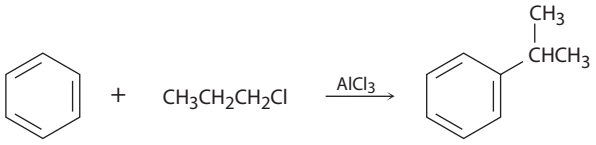


Ισοβουτυλο καρβοκατιόν ***tert*-Βουτυλο καρβοκατιόν**

7-69 Σχεδιάστε ένα ενεργειακό διάγραμμα για την προσθήκη HBr στο 1-πεντένιο. Μια καμπύλη στο διάγραμμά σας να δείχνει τον σχηματισμό του 1-βρωμοπεντανίου και μια άλλη καμπύλη στο ίδιο διάγραμμα να δείχνει τον σχηματισμό του 2-βρωμοπεντανίου. Υποδείξτε τις θέσεις για όλα τα αντιδρώντα, ενδιάμεσα και προϊόντα. Ποια καμπύλη περιλαμβάνει το ενδιάμεσο καρβοκατιόν με την υψηλότερη ενέργεια; Ποια καμπύλη περιλαμβάνει την πρώτη μεταβατική κατάσταση με την υψηλότερη ενέργεια;

7-70 Σχεδιάστε τις δομές όλων των μεταβατικών καταστάσεων στην αντίδραση του HBr με το 1-πεντένιο (Πρόβλημα 7-69). Αναφέρετε εάν οι μεταβατικές καταστάσεις αυτές μοιάζουν με το αντιδρών, με το ενδιάμεσο ή με το τελικό προϊόν.

7-71 Οι αρωματικές ενώσεις, όπως το βενζόλιο, αντιδρούν με αλκυλο χλωρίδια παρουσία του καταλύτη $AlCl_3$, και σχηματίζονται αλκυλοβενζόλια. Η αντίδραση προχωρά μέσω ενός ενδιάμεσου καρβοκατιόντος, το οποίο σχηματίζεται από αντίδραση του αλκυλο χλωριδίου με το $AlCl_3$ ($R–Cl + AlCl_3 \rightarrow R^+ + AlCl_4^-$). Πώς ερμηνεύετε την παρατήρηση ότι από την αντίδραση του βενζολίου με το 1-χλωροπροπάνιο σχηματίζεται ως κύριο προϊόν το ισοπροπυλοβενζόλιο;



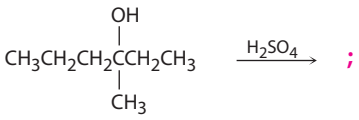
7-72 Η αντίδραση του 2,3-διμεθυλο-1-βουτενίου με το HBr οδηγεί στον σχηματισμό του αλκυλο βρωμιδίου $C_6H_{13}Br$. Κατεργασία αυτού του αλκυλο βρωμιδίου με KOH σε μεθανόλη, οδηγεί μέσω απόσπασης HBr στον σχηματισμό ενός υδρογονάνθρακα που είναι ισομερής με το αρχικό αλκένιο. Ποια είναι η δομή αυτού του υδρογονάνθρακα, και πώς πιστεύετε ότι σχηματίζεται από το αλκυλο βρωμίδιο;

www.eup.gr

8 Αλκένια: αντιδράσεις και σύνθεση

8-1 Ένα πρόβλημα στις αντιδράσεις απόσπασης είναι ότι συχνά σχηματίζονται μείγματα προϊόντων. Παραδείγματος χάριν, κατά την κατεργασία του 2-βρωμο-2-μεθυλοβουτανίου με KOH σε διαλύτη αιθανόλη προκύπτει μείγμα δύο αλκενίων. Ποιες είναι οι πιθανές δομές αυτών των προϊόντων;

8-2 Πόσα ολεφινικά προϊόντα, περιλαμβανομένων των *E,Z* ισομερών, θα προκύψουν από την αφυδάτωση της 3-μεθυλο-3-εξανόλης παρουσία θειικού οξέος;



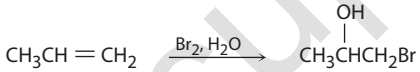
3-Μεθυλο-3-εξανόλη

8-3 Ποιο προϊόν αναμένετε να προκύψει από την προσθήκη του Cl_2 στο 1,2-διμεθυλοκυκλοεξένιο; Υποδείξτε τη στερεοχημεία του προϊόντος.

8-4 Η προσθήκη HCl στο 1,2-διμεθυλοκυκλοεξένιο οδηγεί στον σχηματισμό ενός μείγματος δύο προϊόντων. Υποδείξτε τη στερεοχημεία του καθενός και εξηγήστε γιατί σχηματίζεται μείγμα.

8-5 Ποιο προϊόν αναμένετε να σχηματιστεί από την αντίδραση του κυκλοπεντενίου με NBS και νερό; Δείξτε τη στερεοχημεία της αντίδρασης.

8-6 Όταν ένα μη συμμετρικό αλκένιο, όπως το προπένιο, υποστεί κατεργασία με *N*-βρωμοσουκινιμίδιο σε διαλύτη διμεθυλο σουλφοξείδιο που περιέχει H_2O, το κύριο προϊόν έχει το άτομο του βρωμίου συνδεδεμένο με το λιγότερο υποκατεστημένο άτομο άνθρακα. Είναι αυτός ο προσανατολισμός τύπου Markovnikov ή αντι-Markovnikov; Αιτιολογήστε την απάντησή σας.

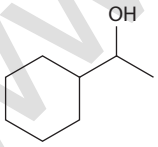


8-7 Ποια προϊόντα αναμένετε να σχηματιστούν από την οξυυδραργύρωση-αφυδραργύρωση των παρακάτω αλκενίων;

(α) $CH_3CH_2CH_2CH{=}CH_2$ **(β)** $CH_3CH_2C{=}CHCH_2CH_3$ (με CH_3 στο C)

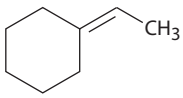
8-8 Από ποια αλκένια μπορεί να έχουν παρασκευαστεί οι παρακάτω αλκοόλες;

(α) $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$ (με OH και CH_3 στο C) **(β)**



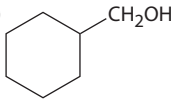
8-9 Υποδείξτε τη δομή των προϊόντων που προκύπτουν από την υδροβορίωση-οξείδωση των παρακάτω αλκενίων:

(α) $CH_3CH_2C{=}CHCH_2CH_3$ (με CH_3 στο C) **(β)**



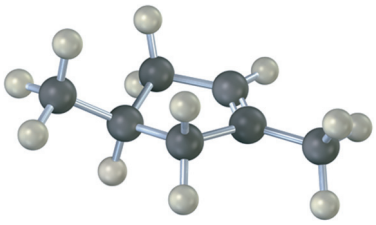
8-10 Ποια αλκένια θα χρησιμοποιήσετε για την παρασκευή των παρακάτω αλκοολών με τη μέθοδο υδροβορίωσης-οξείδωσης;

(α) $CH_3CH_2CHCH_2CH_2OH$ (με CH_3 στο C) **(β)** $CH_3CHCHCH_3$ (με H_3C και OH στα C) **(γ)**



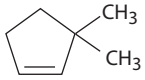
www.cup.gr

8-11 Το παρακάτω κυκλοαλκένιο οδηγεί σε μείγμα δύο αλκοολών όταν υποστεί υδροβορίωση ακολουθούμενη από οξείδωση. Σχεδιάστε τις δομές των δύο αυτών αλκοολών και εξηγήστε το αποτέλεσμα.

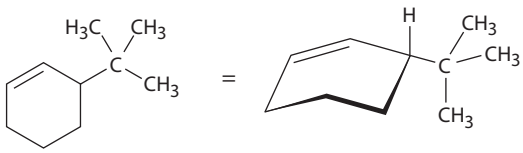


8-12 Ποιο προϊόν σχηματίζεται από την καταλυτική υδρογόνωση των παρακάτω αλκενίων;

(α) $CH_3C(CH_3)=CHCH_2CH_3$ **(β)**



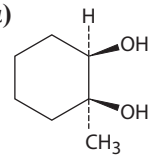
(γ)



8-13 Ποιο προϊόν θα αναμένατε να σχηματιστεί από την αντίδραση του *cis*-2-βουτενίου με *meta*-χλωροϋπεροξυβενζοϊκό οξύ; Υποδείξτε τη στερεοχημεία της αντίδρασης.

8-14 Πώς θα παρασκευάσετε κάθε μία από τις παρακάτω ενώσεις, ξεκινώντας από κάποιο αλκένιο;

(α)



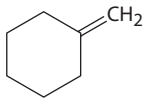
(β) $CH_3CH_2CH(OH)C(OH)CH_3$ **(γ)** $HOCH_2CH(OH)CH(OH)CH_2OH$

8-15 Ποια προϊόντα θα αναμένατε να σχηματιστούν από την αντίδραση του 1-μεθυλοκυκλοεξενίου με τα παρακάτω αντιδραστήρια;
(α) Όξινο υδατικό διάλυμα $KMnO_4$ **(β)** O_3 και στη συνέχεια Zn, CH_3CO_2H

8-16 Προτείνετε δομές για τα αλκένια που σχηματίζουν τα παρακάτω προϊόντα, όταν αντιδράσουν με όζον και στη συνέχεια υποστούν κατεργασία με Zn:
(α) $(CH_3)_2C{=}O + H_2C{=}O$ **(β)** 2 ισοδύναμα $CH_3CH_2CH{=}O$

8-17 Ποια προϊόντα θα αναμένατε να σχηματιστούν από τις παρακάτω αντιδράσεις;

(α)



$+ \; CHCl_3 \xrightarrow{KOH}$;

(β) $CH_3CH(CH_3)CH_2CH{=}CHCH_3 + CH_2I_2 \xrightarrow{Zn(Cu)}$;

8-18 Γράψτε τα μονομερή που απαιτούνται για την παρασκευή των παρακάτω πολυμερών:

(α) $\left(CH_2-CH(OCH_3)-CH_2-CH(OCH_3)-CH_2-CH(OCH_3) \right)$ **(β)** $\left(CH(Cl)-CH(Cl)-CH(Cl)-CH(Cl)-CH(Cl)-CH(Cl) \right)$

8-19 Μία από τις αντιδράσεις τερματισμού με τις οποίες διακόπτεται ο πολυμερισμός, είναι η παρακάτω αντίδραση ανάμεσα σε δύο ρίζες. Προτείνετε τον μηχανισμό της αντίδρασης, χρησιμοποιώντας αγκιστροειδή βέλη για να υποδείξετε τη ροή των ηλεκτρονίων.

$$2 \; \text{—}CH_2\dot{C}H_2 \longrightarrow \text{—}CH_2CH_3 + \text{—}CH{=}CH_2$$

8-20 Ποια προϊόντα προκύπτουν από την καταλυόμενη από οξέα ενυδάτωση του ρακεμικού (±)-4-μεθυλο-1-εξενίου; Τι μπορείτε να πείτε για τη σχετική αναλογία των προϊόντων; Είναι το μείγμα των προϊόντων οπτικώς ενεργό;

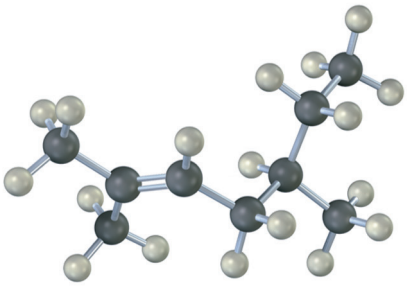
8-21 Ποια προϊόντα προκύπτουν από την ενυδάτωση του 4-μεθυλοκυκλοπεντενίου; Τι μπορείτε να πείτε για τη σχετική αναλογία των προϊόντων;

www.cup.gr

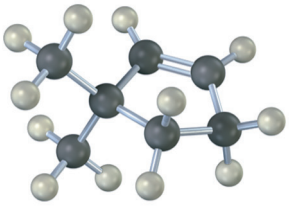
ΟΠΤΙΚΟΠΟΙΗΜΕΝΗ ΧΗΜΕΙΑ

8-22 Ονοματίστε τα παρακάτω αλκένια και προβλέψτε τα προϊόντα που θα προκύψουν από την αντίδρασή τους με (1) *meta*-χλωροϋπεροξυβενζοϊκό οξύ, (2) όξινο διάλυμα $KMnO_4$, και (3) O_3, και ακολούθως κατεργασία με Zn σε οξικό οξύ:

(α)

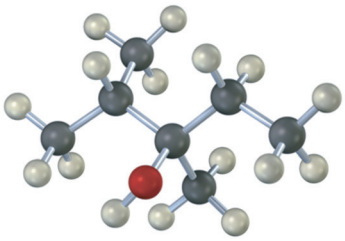


(β)

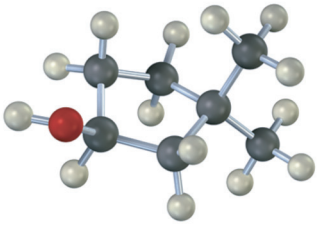


8-23 Σχεδιάστε τις δομές των αλκενίων κατά την ενυδάτωση των οποίων θα σχηματιστούν οι παρακάτω αλκοόλες (κόκκινο = O). Ποια διαδικασία θα ακολουθούσατε σε κάθε περίπτωση, της υδροβορίωσης-οξείδωσης ή της οξυυδραργύρωσης-αφυδραργύρωσης;

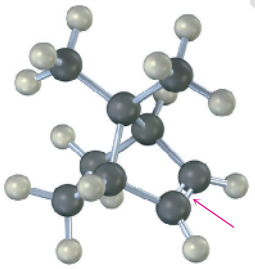
(α)



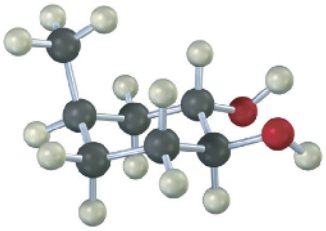
(β)



8-24 Το παρακάτω αλκένιο υποβάλλεται σε υδροβορίωση-οξείδωση και σχηματίζεται ένα μόνο προϊόν. Εξηγήστε το αποτέλεσμα και σχεδιάστε το προϊόν, υποδεικνύοντας τη στερεοχημεία του.

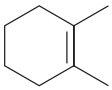


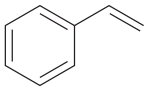
8-25 Από ποιο αλκένιο παρασκευάστηκε η παρακάτω 1,2-διόλη, και ποια μέθοδος χρησιμοποιήθηκε, υδρόλυση εποξειδίου ή αντίδραση με OsO_4;



ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ ΜΗΧΑΝΙΣΜΩΝ

8-26 Προσδιορίστε τα προϊόντα των παρακάτω αντιδράσεων και υποδείξτε τον πλήρη μηχανισμό και τη σωστή στερεοχημεία:

(α)  $\xrightarrow{Br_2}$;

(β)  $\xrightarrow{Cl_2}$;

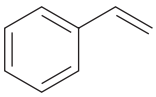
(γ) $\xrightarrow{Cl_2}$;

8-27 Προσδιορίστε ποια θα ήταν τα προϊόντα του Προβλήματος 8-26, αν οι αντιδράσεις πραγματοποιούνταν σε διαλύτη DMSO που περιέχει νερό. Σε κάθε περίπτωση υποδείξτε τον πλήρη μηχανισμό, καθώς και τη σωστή τοποχημεία και στερεοχημεία.

8-28 Σχεδιάστε τις δομές των οργανοβορανίων που σχηματίζονται όταν το βοράνιο αντιδράσει με κάθε ένα από τα παρακάτω αλκένια, και υποδείξτε την τοποχημεία και τη στερεοχημεία, όπου είναι απαραίτητο. Προτείνετε τον μηχανισμό για κάθε αντίδραση.

(α)

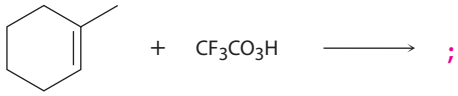
(β)

(γ) 

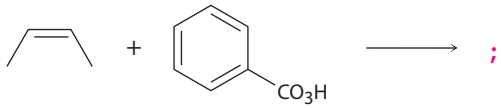
www.ip.gr

8-29 Το *m*-CPBA δεν είναι το μόνο υπεροξύ που χρησιμοποιείται για τον σχηματισμό εποξειδίων. Σε κάθε μία από τις παρακάτω αντιδράσεις, προβλέψτε τα προϊόντα και υποδείξτε τον μηχανισμό.

(α)

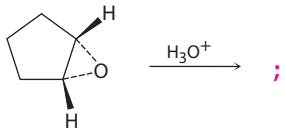


(β)

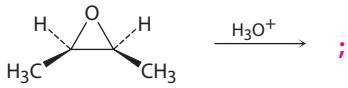


8-30 Υποδείξτε τον μηχανισμό και τα προϊόντα των παρακάτω όξινα καταλυόμενων αντιδράσεων διάνοιξης εποξειδίου, καθώς και τη σωστή στερεοχημεία των προϊόντων.

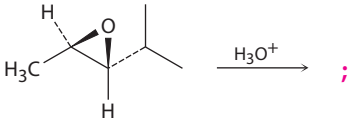
(α)



(β)



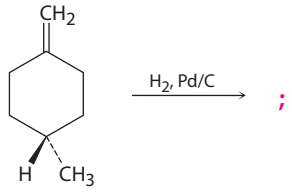
(γ)



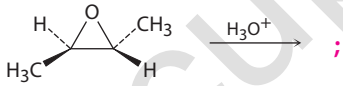
8-31 Χρησιμοποιώντας καμπύλα βέλη, δείξτε πώς το όζον (O_3) αντιδρά με έναν διπλό δεσμό άνθρακα–άνθρακα και σχηματίζεται ένα μολοζονίδιο, το πρώτο ενδιάμεσο προϊόν της οζονόλυσης.

8-32 Ποια από τις παρακάτω αντιδράσεις θα δώσει προϊόν ή μείγμα προϊόντων που στρέφει το πολωμένο στο επίπεδο φως;

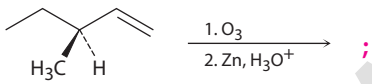
(α)



(β)

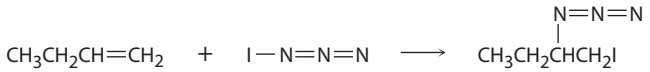


(γ)



8-33 Κατά την αντίδραση του 2-μεθυλοπροπενίου με CH_3OH παρουσία H_2SO_4 ως καταλύτη, σχηματίζεται μεθυλο *tert*-βουτυλο αιθέρας, $CH_3OC(CH_3)_3$, μέσω ενός μηχανισμού ανάλογου με εκείνον της όξινα καταλυόμενης ενυδάτωσης αλκενίων. Γράψτε τον μηχανισμό, χρησιμοποιώντας καμπύλα βέλη σε όλα τα στάδια.

8-34 Το αζιδικό ιώδιο, IN_3, προστίθεται στα αλκένια με έναν ηλεκτρονιόφιλο μηχανισμό παρόμοιο με εκείνον της προσθήκης βρωμίου. Εάν χρησιμοποιηθεί ένα μονοϋποκατεστημένο αλκένιο, όπως το 1-βουτένιο, σχηματίζεται ένα μόνο προϊόν:

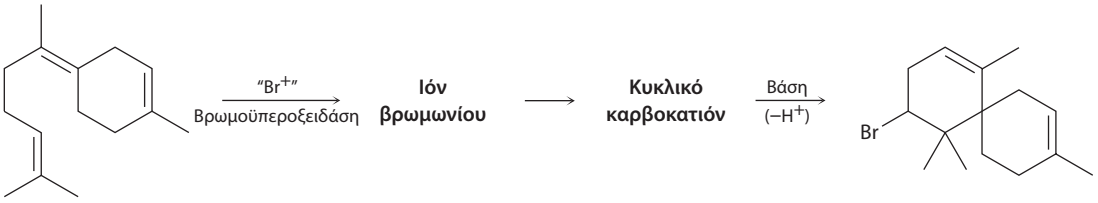


(α) Προσθέστε τα μονήρη ζεύγη ηλεκτρονίων στη δομή του IN_3 που απεικονίζεται, και σχεδιάστε μια δεύτερη δομή συντονισμού του μορίου.

(β) Υπολογίστε τα τυπικά φορτία των ατόμων για τις δύο δομές συντονισμού που σχεδιάσατε για το IN_3 στο ερώτημα **(α)**.

(γ) Δεδομένου του αποτελέσματος που παρατηρείται όταν το IN_3 προστεθεί στο 1-βουτένιο, ποια είναι η πολικότητα του δεσμού $I–N_3$; Προτείνετε έναν μηχανισμό για την αντίδραση, χρησιμοποιώντας καμπύλα βέλη σε κάθε στάδιο.

8-35 Το 10-βρωμο-*α*-χαμιγρένιο είναι μια ένωση που απομονώνεται από θαλάσσια φύκη. Η βιοσύνθεσή του πιστεύεται ότι πραγματοποιείται από το *γ*-βισαβολένιο, σύμφωνα με την ακόλουθη πορεία:

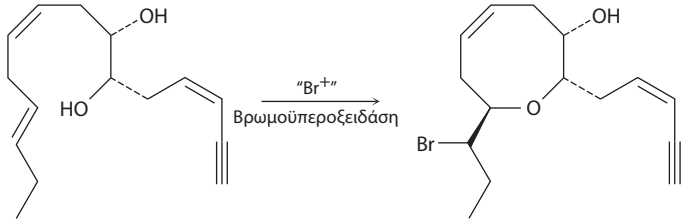


γ-Βισαβολένιο **10-Βρωμο-α-χαμιγρένιο**

Σχεδιάστε τις δομές του ενδιάμεσου βρωμωνίου και του κυκλικού καρβοκατιόντος και προτείνετε τον μηχανισμό κάθε σταδίου.

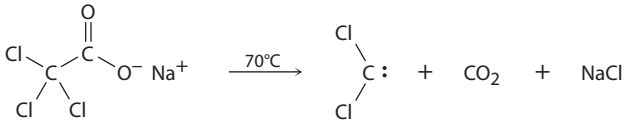
www.cup.gr

8-36 Η προλαυρεατίνη είναι μια ένωση που απομονώνεται από θαλάσσια φύκη. Η βιοσύνθεσή της πιστεύεται ότι πραγματοποιείται από τη λαυρεδιόλη, σύμφωνα με την παρακάτω πορεία. Προτείνετε έναν μηχανισμό.

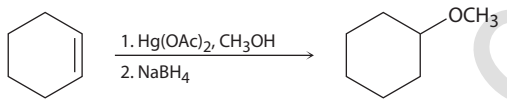


Λαυρεδιόλη **Προλαυρεατίνη**

8-37 Το διχλωροκαρβένιο μπορεί να σχηματιστεί με θέρμανση του τριχλωροξικού νατρίου. Προτείνετε έναν μηχανισμό για την αντίδραση χρησιμοποιώντας καμπύλα βέλη. Τι σχέση έχει ο μηχανισμός που προτείνετε με τον μηχανισμό απόσπασης HCl από το χλωροφόρμιο με επίδραση βάσης;

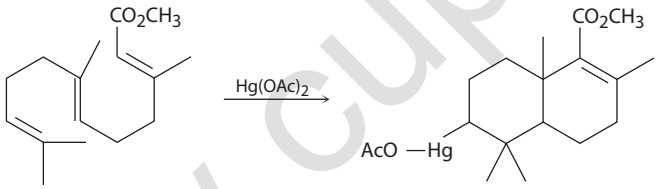


8-38 Η αντίδραση του κυκλοεξενίου με οξικό υδράργυρο(II) σε CH_3OH, αντί για H_2O, ακολουθούμενη από κατεργασία με $NaBH_4$, οδηγεί στον σχηματισμό κυκλοεξυλο μεθυλο αιθέρα αντί κυκλοεξανόλης. Προτείνετε τον μηχανισμό.

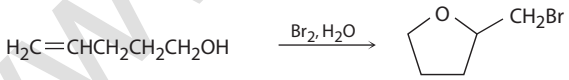


Κυκλοεξένιο **Κυκλοεξυλο μεθυλο αιθέρας**

8-39 Χρησιμοποιώντας τις γενικές σας γνώσεις για τη χημεία των αλκενίων, προτείνετε τον μηχανισμό της παρακάτω αντίδρασης.

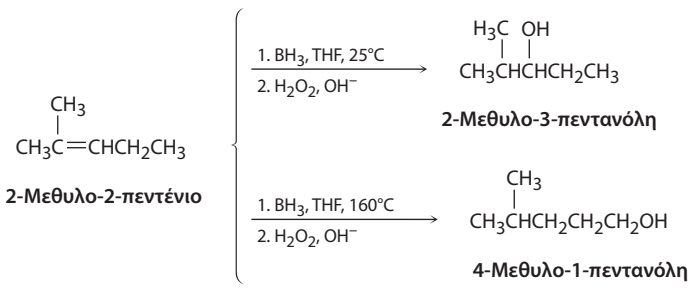


8-40 Όταν η 4-πεντεν-1-όλη αντιδράσει με υδατικό διάλυμα Br_2, σχηματίζεται ένας κυκλικός βρωμο αιθέρας, αντί για την αναμενόμενη βρωμοϋδρίνη. Προτείνετε τον μηχανισμό, χρησιμοποιώντας καμπύλα βέλη.



4-Πεντεν-1-όλη **2-(Βρωμομεθυλο)τετραϋδροφουράνιο**

8-41 Κατά την υδροβορίωση του 2-μεθυλο-2-πεντενίου στους 25°C και επακόλουθη οξείδωση με αλκαλικό διάλυμα H_2O_2, σχηματίζεται η 2-μεθυλο-3-πεντανόλη. Πραγματοποιώντας όμως την υδροβορίωση στους 160°C, ακολουθούμενη από οξείδωση, σχηματίζεται η 4-μεθυλο-1-πεντανόλη. Προτείνετε έναν μηχανισμό.



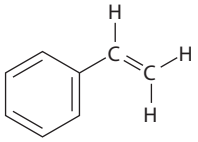
2-Μεθυλο-2-πεντένιο **2-Μεθυλο-3-πεντανόλη** **4-Μεθυλο-1-πεντανόλη**

www.cup.gr

ΠΡΟΣΘΕΤΑ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ

Αντιδράσεις αλκενίων

8-42 Προβλέψτε τα προϊόντα των παρακάτω αντιδράσεων (ο αρωματικός δακτύλιος παραμένει αδρανής σε όλες τις περιπτώσεις). Υποδείξτε την τοποχημεία όπου χρειάζεται.



(α) $\xrightarrow{H_2/Pd}$;

(β) $\xrightarrow{Br_2}$;

(γ) $\xrightarrow[NMO]{OsO_4}$;

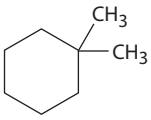
(δ) $\xrightarrow{Cl_2,\ H_2O}$;

(ε) $\xrightarrow{CH_2I_2,\ Zn/Cu}$;

(στ) $\xrightarrow{\textit{meta}\text{-Χλωροϋπεροξυβενζοϊκό οξύ}}$;

8-43 Προσδιορίστε δομές για τα αλκένια, από τα οποία σχηματίζονται τα παρακάτω προϊόντα. Σε ορισμένες περιπτώσεις μπορεί να υπάρχουν περισσότερες από μία απαντήσεις:

(α) ; $\xrightarrow{H_2/Pd}$ $CH_3CH(CH_3)CH_2CH_2CH_2CH_3$

(β) ; $\xrightarrow{H_2/Pd}$ 

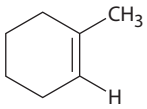
(γ) ; $\xrightarrow{Br_2}$ $CH_3CH(Br)CH(Br)CH_2CH(CH_3)CH_3$

(δ) ; $\xrightarrow{HCl}$ $CH_3CH(Cl)CH(CH_3)CH_2CH_2CH_2CH_3$

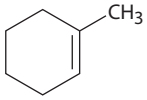
(ε) ; $\xrightarrow[2.\ NaBH_4]{1.\ Hg(OAc)_2,\ H_2O}$ $CH_3CH_2CH_2CH(OH)CH_3$

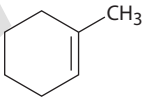
(στ) ; $\xrightarrow{CH_2I_2,\ Zn/Cu}$

8-44 Προβλέψτε τα προϊόντα των παρακάτω αντιδράσεων και υποδείξτε την τοποχημεία και τη στερεοχημεία όπου χρειάζεται:

(α)  $\xrightarrow[2.\ Zn,\ H_3O^+]{1.\ O_3}$;

(β) $\xrightarrow[H_3O^+]{KMnO_4}$;

(γ)  $\xrightarrow[2.\ H_2O_2,\ ^-OH]{1.\ BH_3}$;

(δ)  $\xrightarrow[2.\ NaBH_4]{1.\ Hg(OAc)_2,\ H_2O}$;

8-45 Ποια αντίδραση θα αναμένατε να είναι ταχύτερη, η προσθήκη HBr στο κυκλοεξένιο ή στο 1-μεθυλοκυκλοεξένιο; Αιτιολογήστε την απάντησή σας.

8-46 Ποιο προϊόν θα σχηματιστεί από την υδροβορίωση-οξείδωση του 1-μεθυλοκυκλοπεντενίου με δευτεριωμένο βοράνιο, BD_3; Υποδείξτε τη στερεοχημεία και την τοποχημεία του προϊόντος.

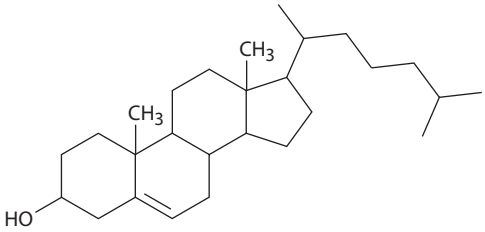
8-47 Τα cis και trans ισομερή του 2-βουτενίου δίνουν δύο διαφορετικά κυκλοπροπανικά προϊόντα κατά την αντίδραση Simmons–Smith. Υποδείξτε τις δομές των δύο αυτών προϊόντων και εξηγήστε τη διαφοροποίηση.

cis-$CH_3CH{=}CHCH_3$ $\xrightarrow{CH_2I_2,\ Zn(Cu)}$;

trans-$CH_3CH{=}CHCH_3$ $\xrightarrow{CH_2I_2,\ Zn(Cu)}$;

www.cup.gr

8-48 Προβλέψτε τα προϊόντα των παρακάτω αντιδράσεων. Μην σας προβληματίσει το μέγεθος του μορίου. Επικεντρωθείτε μόνο στις λειτουργικές ομάδες.



Χοληστερόλη

$\xrightarrow{Br_2}$ Α;

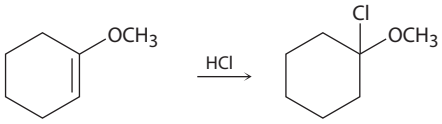
$\xrightarrow{HBr}$ Β;

$\xrightarrow[2.\ NaHSO_3]{1.\ OsO_4}$ Γ;

$\xrightarrow[2.\ H_2O_2,\ ^-OH]{1.\ BH_3,\ THF}$ Δ;

$\xrightarrow{CH_2I_2,\ Zn(Cu)}$ Ε;

8-49 Κατά την προσθήκη HCl στο 1-μεθοξυκυκλοεξένιο σχηματίζεται ως μοναδικό προϊόν 1-χλωρο-1-μεθοξυκυκλοεξάνιο. Χρησιμοποιώντας τις δομές συντονισμού του ενδιάμεσου καρβοκατιόντος, εξηγήστε γιατί δεν σχηματίζεται το άλλο τοποϊσομερές.

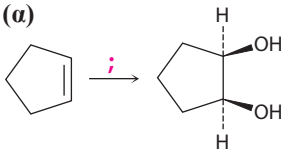


1-Μεθοξυκυκλοεξένιο **1-Χλωρο-1-μεθοξυ-κυκλοεξάνιο**

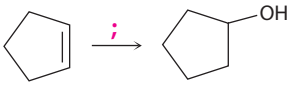
Συνθέσεις με χρήση αλκενίων

8-50 Πώς θα πραγματοποιήσετε τους ακόλουθους μετασχηματισμούς; Προσδιορίστε τα αντιδραστήρια σε κάθε περίπτωση.

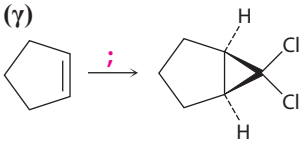
(α)



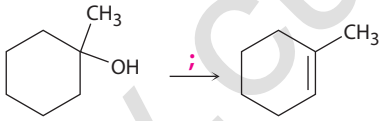
(β)



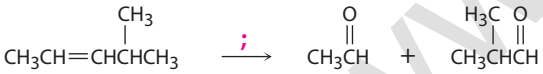
(γ)



(δ)



(ε)



(στ)

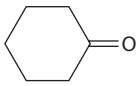
8-51 Σχεδιάστε τη δομή ενός αλκενίου, το οποίο με οζονόλυση και επακόλουθη κατεργασία με Zn μετατρέπεται αποκλειστικά σε ακετόνη, $(CH_3)_2C{=}O$.

8-52 Γράψτε τις δομές των αλκενίων που σχηματίζουν τα παρακάτω προϊόντα οξειδωτικής διάσπασης με όξινο διάλυμα $KMnO_4$:

(α) $CH_3CH_2CO_2H$ + CO_2

(β) $(CH_3)_2C{=}O$ + $CH_3CH_2CH_2CO_2H$

(γ)



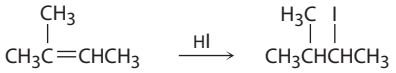
+ $(CH_3)_2C{=}O$

(δ) $CH_3CH_2\overset{\overset{O}{\|}}{C}CH_2CH_2CH_2CH_2CO_2H$

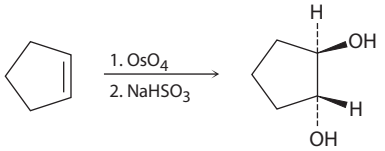
www.gup.gr

8-53 Κατά τον σχεδιασμό της σύνθεσης μιας ένωσης από μιαν άλλη, είναι απαραίτητο να γνωρίζουμε αφενός τι *δεν* πρέπει να κάνουμε και αφετέρου τι *πρέπει* να κάνουμε. Όλες οι παρακάτω αντιδράσεις έχουν σοβαρά μειονεκτήματα. Εξηγήστε τα προβλήματα σε κάθε περίπτωση.

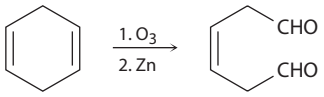
(α)



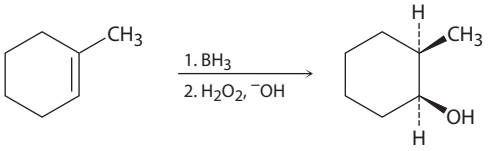
(β)



(γ)



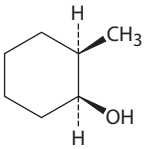
(δ)



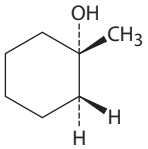
8-54 Ποια(ες) από τις παρακάτω αλκοόλες *δεν* μπορεί(ούν) να σχηματιστεί(ούν) εκλεκτικά με αντίδραση υδροβορίωσης–οξείδωσης ενός αλκενίου; Εξηγήστε.

(α) $CH_3CH_2CH_2\overset{OH}{\overset{|}{C}}HCH_3$ **(β)** $(CH_3)_2CH\overset{OH}{\overset{|}{C}}(CH_3)_2$

(γ)

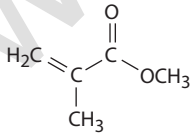


(δ)



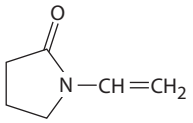
Πολυμερή

8-55 Το Plexiglas, ένα διαυγές πλαστικό με πολλές πρακτικές εφαρμογές, παρασκευάζεται με πολυμερισμό του μεθακρυλικού μεθυλεστέρα. Σχεδιάστε ένα αντιπροσωπευτικό τμήμα της πολυμερικής αλυσίδας του Plexiglas.



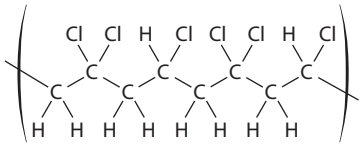
Μεθακρυλικός μεθυλεστέρας

8-56 Η πολυ(βινυλο πυρρολιδόνη) που παρασκευάζεται με πολυμερισμό της *N*-βινυλοπυρρολιδόνης, χρησιμοποιείται ως συστατικό σε καλλυντικά και σε συνθετικά υποκατάστατα του αίματος. Σχεδιάστε ένα αντιπροσωπευτικό τμήμα του πολυμερούς.



***N*-Βινυλοπυρρολιδόνη**

8-57 Όταν πολυμεριστεί ένα και μοναδικό ολεφινικό μονομερές, όπως π.χ. το αιθυλένιο, το προϊόν που προκύπτει είναι ένα *ομοπολυμερές*. Εάν, όμως, πολυμεριστεί ένα μείγμα δύο ολεφινικών μονομερών, μπορεί να προκύψει ένα *συμπολυμερές*. Η παρακάτω δομή απεικονίζει ένα τμήμα του συμπολυμερούς που ονομάζεται *Saran*. Ποια είναι τα δύο μονομερή που συμπολυμερίζονται για να σχηματιστεί το Saran;



Saran

www.cup.gr

Γενικά προβλήματα

8-58 Η ένωση **A** έχει μοριακό τύπο $C_{10}H_{16}$. Κατά την καταλυτική της υδρογόνωση παρουσία παλλαδίου, αντιδρά μόνο με 1 ισοδύναμο H_2. Όταν η ένωση **A** αντιδράσει με όζον και στη συνέχεια ακολουθήσει κατεργασία με ψευδάργυρο, σχηματίζεται η συμμετρική δικετόνη **B** ($C_{10}H_{16}O_2$).

(α) Πόσους δακτυλίους έχει η ένωση **A**;

(β) Ποια είναι η δομή των ενώσεων **A** και **B**;

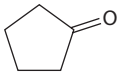
(γ) Γράψτε τις αντιδράσεις.

8-59 Ένας άγνωστος υδρογονάνθρακας **A** με μοριακό τύπο C_6H_{12} αντιδρά με 1 ισοδύναμο H_2 παρουσία παλλαδίου ως καταλύτη. Ο υδρογονάνθρακας **A** αντιδρά επίσης με OsO_4, σχηματίζοντας τη διόλη **B**. Όταν η ένωση **A** οξειδωθεί με όξινο διάλυμα $KMnO_4$, σχηματίζονται δύο ενώσεις. Η μία είναι το προπανοϊκό οξύ, $CH_3CH_2CO_2H$, και η άλλη είναι η κετόνη **Γ**. Ποια είναι η δομή των ενώσεων **A**, **B** και **Γ**; Γράψτε όλες τις αντιδράσεις και εξηγήστε το σκεπτικό σας.

8-60 Χρησιμοποιώντας μια αντίδραση οξειδωτικής διάσπασης, εξηγήστε πώς θα διακρίνετε τα παρακάτω δύο ισομερή διένια:

και

8-61 Η ένωση **A**, $C_{10}H_{18}O$, αντιδρά με αραιό διάλυμα H_2SO_4 στους 50°C, σχηματίζοντας ένα μείγμα δύο αλκενίων με μοριακό τύπο $C_{10}H_{16}$. Όταν το κύριο ολεφινικό προϊόν **B** αντιδράσει με όζον και ακολουθήσει αναγωγή με ψευδάργυρο σε οξικό οξύ, σχηματίζεται αποκλειστικά κυκλοπεντανόνη. Προσδιορίστε τις ενώσεις **A** και **B** και γράψτε τις σχετικές αντιδράσεις.



Κυκλοπεντανόνη

8-62 Σχεδιάστε τη δομή ενός υδρογονάνθρακα που απορροφά 2 ισοδύναμα H_2 κατά την καταλυτική του υδρογόνωση, ενώ από την οζονόλυσή του σχηματίζεται αποκλειστικά βουτανοδιάλη.

$$HC(=O)CH_2CH_2C(=O)H$$

Βουτανοδιάλη

8-63 Κατά την αντίδραση Simmons–Smith του κυκλοεξενίου με το διιωδομεθάνιο σχηματίζεται ένα μόνο κυκλοπροπανικό προϊόν, όμως, κατά την ανάλογη αντίδραση με το 1,1-διιωδοαιθάνιο προκύπτει (σε χαμηλή απόδοση) μείγμα δύο ισομερών μεθυλοκυκλοπροπανικών προϊόντων. Ποια είναι τα δύο προϊόντα και σε τι διαφέρουν;

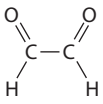
8-64 Η φυλετική φερομόνη της κοινής μύγας είναι ένας υδρογονάνθρακας με μοριακό τύπο $C_{23}H_{46}$. Κατά την αντίδραση αυτής της ένωσης με όξινο υδατικό διάλυμα $KMnO_4$ σχηματίζονται δύο προϊόντα, $CH_3(CH_2)_{12}CO_2H$ και $CH_3(CH_2)_7CO_2H$. Προτείνετε τη δομή της φερομόνης.

8-65 Η ένωση **A** έχει μοριακό τύπο C_8H_8. Αντιδρά ταχύτατα με $KMnO_4$ οπότε σχηματίζονται CO_2 και ένα καρβοξυλικό οξύ, **B** ($C_7H_6O_2$), ενώ αντιδρά με 1 μόνο ισοδύναμο H_2 κατά την καταλυτική της υδρογόνωση, παρουσία παλλαδίου. Με υδρογόνωση υπό συνθήκες που ανάγουν τους αρωματικούς δακτυλίους, απορροφά 4 ισοδύναμα H_2 και σχηματίζεται ο υδρογονάνθρακας **Γ** (C_8H_{16}). Ποια είναι η δομή των ενώσεων **A**, **B** και **Γ**; Γράψτε τις αντιδράσεις.

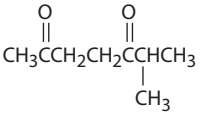
8-66 Πώς θα διακρίνετε τις ενώσεις στα παρακάτω ζεύγη, χρησιμοποιώντας απλές χημικές δοκιμασίες; Αναφέρετε τι πειράματα θα πραγματοποιήσετε και τι θα παρατηρήσετε.

(α) Κυκλοπεντένιο και κυκλοπεντάνιο **(β)** 2-Εξένιο και βενζόλιο

8-67 Το *α*-τερπινένιο, $C_{10}H_{16}$, είναι ένας υδρογονάνθρακας με ευχάριστη οσμή, που απομονώνεται από το αιθέριο έλαιο της μαντζουράνας. Κατά την υδρογόνωσή του, παρουσία καταλύτη παλλαδίου, 1 mol *α*-τερπινενίου αντιδρά με 2 mol H_2 και σχηματίζεται ο υδρογονάνθρακας $C_{10}H_{20}$. Με οζονόλυση, ακολουθούμενη από αναγωγή με ψευδάργυρο σε οξικό οξύ, το *α*-τερπινένιο μετατρέπεται σε δύο προϊόντα, τη γλυοξάλη και την 6-μεθυλο-2,5-επτανοδιόνη.



Γλυοξάλη



6-Μεθυλο-2,5-επτανοδιόνη

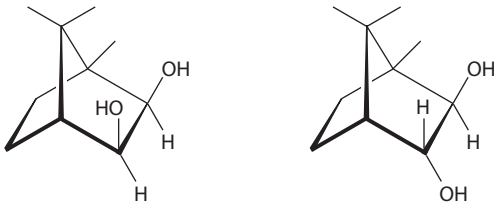
(α) Πόσους βαθμούς ακορεστότητας έχει το *α*-τερπινένιο;

(β) Πόσους διπλούς δεσμούς και πόσους δακτυλίους έχει το *α*-τερπινένιο;

(γ) Προτείνετε μια δομή για το *α*-τερπινένιο.

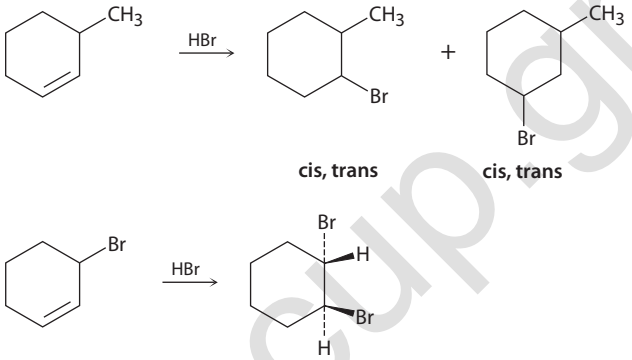
www.cup.gr

8-68 Η διάσπαση των 1,2-διολών με HIO_4 πραγματοποιείται μέσω ενός πενταμελούς κυκλικού υπεριωδικού ενδιαμέσου, όπως δείχνουν τα *κινητικά δεδομένα* (δηλαδή η μέτρηση των ταχυτήτων της αντίδρασης). Όταν παρασκευάστηκαν οι διόλες **A** και **B** και μετρήθηκαν οι ταχύτητες της αντίδρασής τους με HIO_4, βρέθηκε ότι η διόλη **A** διασπάται περίπου 1 εκατομμύριο φορές ταχύτερα από τη διόλη **B**. Κατασκευάστε μοριακά μοντέλα των **A** και **B**, καθώς και των πιθανών κυκλικών υπεριωδικών ενδιαμέσων, και κατόπιν εξηγήστε τα κινητικά αποτελέσματα.

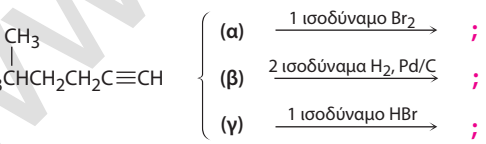


A (*cis* διόλη) **B** (*trans* διόλη)

8-69 Η αντίδραση του HBr με 3-μεθυλοκυκλοεξένιο οδηγεί στον σχηματισμό ενός μείγματος τεσσάρων προϊόντων: *cis*- και *trans*-1-βρωμο-3-μεθυλοκυκλοεξάνιο και *cis*- και *trans*-1-βρωμο-2-μεθυλοκυκλοεξάνιο. Στην ανάλογη αντίδραση του HBr με το 3-βρωμοκυκλοεξένιο σχηματίζεται ένα μόνον προϊόν, το *trans*-1,2-διβρωμοκυκλοεξάνιο. Σχεδιάστε τις δομές των πιθανών ενδιαμέσων και κατόπιν εξηγήστε γιατί σχηματίζεται μόνο ένα προϊόν κατά την αντίδραση αυτή.



8-70 Στο επόμενο κεφάλαιο θα δούμε ότι τα αλκύνια πραγματοποιούν πολλές από τις αντιδράσεις των αλκενίων. Ποιο προϊόν θα αναμένατε σε κάθε μία από τις παρακάτω αντιδράσεις;



8-71 Κατά τη διυδροξυλίωση του *cis*-2-βουτενίου με OsO_4 σχηματίζεται διαφορετικό προϊόν απ' ό,τι κατά τη διυδροξυλίωση του *trans*-2-βουτενίου. Γράψτε τη στερεοχημεία κάθε προϊόντος, και εξηγήστε τη μεταξύ τους διαφορά.

8-72 Η ένωση **A**, $C_{11}H_{16}O$, είναι μια οπτικώς ενεργή αλκοόλη. Παρόλο που εμφανίζει σαφή ακορεστότητα, όταν υποβλήθηκε σε καταλυτική υδρογόνωση παρουσία παλλαδίου, δεν απορροφήθηκε καθόλου H_2. Κατά την κατεργασία της ένωσης **A** με αραιό διάλυμα θειικού οξέος, έλαβε χώρα αφυδάτωση, και σχηματίστηκε ως κύριο προϊόν το οπτικώς ανενεργό αλκένιο **B**, $C_{11}H_{14}$. Το αλκένιο **B**, με οζονόλυση, έδωσε δύο προϊόντα. Το ένα προσδιορίστηκε ως η προπανάλη, CH_3CH_2CHO. Το άλλο προϊόν, η ένωση **Γ**, διαπιστώθηκε ότι είναι μια κετόνη με μοριακό τύπο C_8H_8O. Πόσους βαθμούς ακορεστότητας έχει η ένωση **A**; Γράψτε τις αντιδράσεις και προσδιορίστε τις ενώσεις **A**, **B** και **Γ**.

www.eup.gr

9 Αλκύνια: μια εισαγωγή στην οργανική σύνθεση

9-1 Δώστε τις ονομασίες των παρακάτω αλκυνίων:

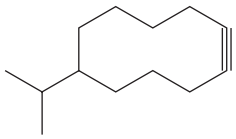
(α) $CH_3CH(CH_3)C\equiv C(CH_3)CH_3$

(β) $HC\equiv C(CH_3)_3$

(γ) $CH_3CH_2C(CH_3)C\equiv CCH_2CH_2CH_3$

(δ) $CH_3CH_2C(CH_3)C\equiv C(CH_3)CH_3$

(ε)



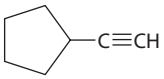
(στ) $CH_3CH{=}CHCH{=}CHC{\equiv}CCH_3$

9-2 Σχεδιάστε και ονοματίστε τα επτά ισομερή αλκύνια με μοριακό τύπο C_6H_{10}.

9-3 Ποια προϊόντα θα αναμένατε από τις παρακάτω αντιδράσεις;

(α) $CH_3CH_2CH_2C\equiv CH + 2\,Cl_2 \longrightarrow$;

(β)



$+ 1\,HBr \longrightarrow$;

(γ) $CH_3CH_2CH_2CH_2C\equiv CCH_3 + 1\,HBr \longrightarrow$;

9-4 Ποια προϊόντα προκύπτουν από την ενυδάτωση των παρακάτω αλκυνίων;

(α) $CH_3CH_2CH_2C\equiv CCH_2CH_2CH_3$

(β) $CH_3CH(CH_3)CH_2C\equiv CCH_2CH_2CH_3$

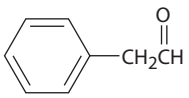
9-5 Ποια αλκύνια θα χρησιμοποιούσατε ως αρχικές ενώσεις για την παρασκευή των παρακάτω κετονών;

(α) $CH_3CH_2CH_2C(=O)CH_3$

(β) $CH_3CH_2C(=O)CH_2CH_3$

9-6 Ποια αλκύνια θα χρησιμοποιούσατε για την παρασκευή των παρακάτω ενώσεων, ακολουθώντας τη διαδικασία υδροβορίωσης-οξείδωσης;

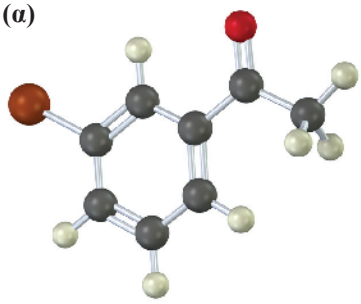
(α)



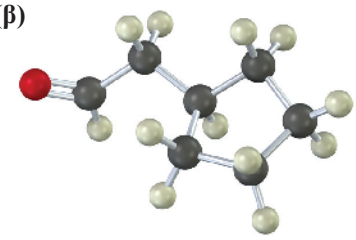
(β) $CH_3CH(CH_3)CH_2C(=O)CH(CH_3)CH_3$

9-7 Πώς θα παρασκευάσετε τις παρακάτω καρβονυλικές ενώσεις ξεκινώντας από ένα αλκύνιο (καφεκόκκινο = Br);

(α)



(β)



9-8 Χρησιμοποιώντας οποιοδήποτε αλκύνιο απαιτείται, πώς θα παρασκευάσετε τα παρακάτω αλκένια;

(α) *trans*-2-Οκτένιο **(β)** *cis*-3-Επτένιο **(γ)** 3-Μεθυλο-1-πεντένιο

www.cup.gr

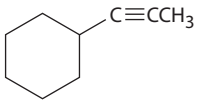
9-9 Η τιμή p*K*a της ακετόνης, CH_3COCH_3, είναι 19,3. Ποια από τις παρακάτω βάσεις είναι αρκετά ισχυρή ώστε να αποπρωτονιώσει την ακετόνη;

(α) KOH (pK_a του H_2O = 15,7) **(β)** Na+ −C≡CH (pK_a του C_2H_2 = 25)

(γ) $NaHCO_3$ (pK_a του H_2CO_3 = 6,4) **(δ)** $NaOCH_3$ (pK_a της CH_3OH = 15,6)

9-10 Υποδείξτε το ακραίο αλκύνιο και το αλκυλαλογονίδιο, από τα οποία μπορούν να παρασκευαστούν τα παρακάτω προϊόντα. Όπου υπάρχουν δύο πιθανοί τρόποι παρασκευής, να τους αναφέρετε.

(α) $CH_3CH_2CH_2C{\equiv}CCH_3$ **(β)** $(CH_3)_2CHC{\equiv}CCH_2CH_3$ **(γ)**



9-11 Πώς θα παρασκευάσετε *cis*-2-βουτένιο ξεκινώντας από 1-προπύνιο, ένα αλκυλαλογονίδιο, και όποια άλλα αντιδραστήρια απαιτούνται; Το πρόβλημα αυτό δεν μπορεί να επιλυθεί σε ένα και μόνο στάδιο. Θα πρέπει να χρησιμοποιήσετε περισσότερες από μία αντιδράσεις.

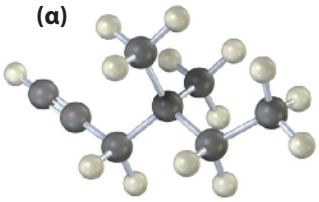
9-12 Με πρώτη ύλη το 4-οκτύνιο, ως μοναδική οργανική ένωση, και χρησιμοποιώντας όποιο ανόργανο αντιδραστήριο είναι απαραίτητο, να συνθέσετε τις παρακάτω ενώσεις:
(α) *cis*-4-Οκτένιο **(β)** Βουτανάλη **(γ)** 4-Βρωμοοκτάνιο
(δ) 4-Οκτανόλη **(ε)** 4,5-Διχλωροοκτάνιο **(στ)** Βουτανοϊκό οξύ

9-13 Με πρώτη ύλη το ακετυλένιο και όποιο αλκυλαλογονίδιο απαιτείται, πώς θα συνθέσετε τις παρακάτω ενώσεις;
(α) Δεκάνιο **(β)** 2,2-Διμεθυλοεξάνιο **(γ)** Εξανάλη **(δ)** 2-Επτανόνη

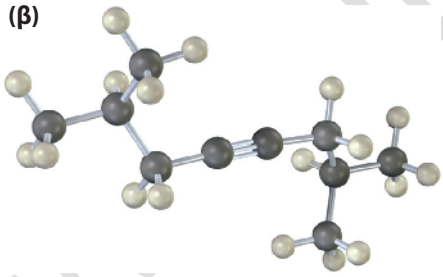
ΟΠΤΙΚΟΠΟΙΗΜΕΝΗ ΧΗΜΕΙΑ

9-14 Ονοματίστε τα παρακάτω αλκύνια και προβλέψτε τα προϊόντα από την αντίδρασή τους με **(1)** H_2 παρουσία καταλύτη Lindlar, και **(2)** H_3O^+ παρουσία $HgSO_4$:

(α)

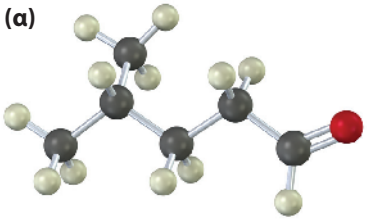


(β)

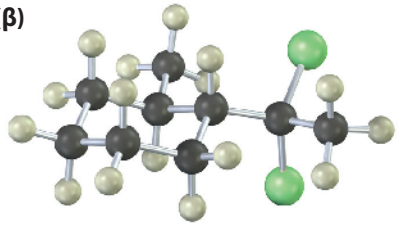


9-15 Από ποιο αλκύνιο παρασκευάστηκαν οι παρακάτω ενώσεις; (Πράσινο= Cl)

(α)

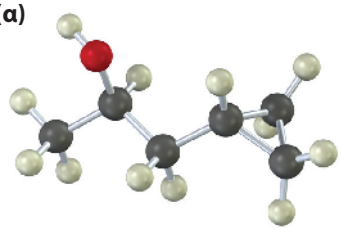


(β)

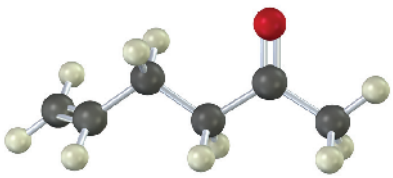


9-16 Πώς θα παρασκευάσετε τις παρακάτω ενώσεις από αρχικές ενώσεις που διαθέτουν τέσσερα ή λιγότερα άτομα άνθρακα;

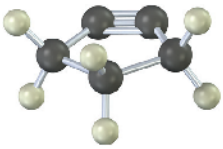
(α)



(β)



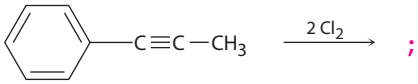
9-17 Εξηγήστε γιατί το παρακάτω κυκλοαλκύνιο είναι πολύ ασταθές για να υπάρξει.



ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ ΜΗΧΑΝΙΣΜΩΝ

9-18 Θεωρώντας ότι τα αλογόνα προστίθενται στα αλκύνια κατά τον ίδιο τρόπο με τα αλκένια, προτείνετε έναν μηχανισμό και προβλέψτε τα προϊόντα των παρακάτω αντιδράσεων.

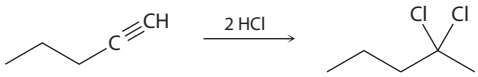
(α) $H_3C-C\equiv C-CH_3 \xrightarrow{2\,Br_2}$;

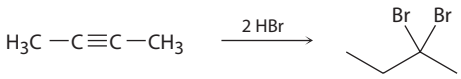
(β) 

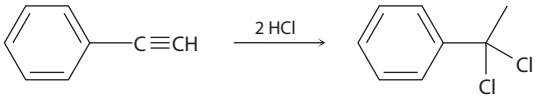
;

(γ) $CH_3CH_2CH_2C\equiv CH \xrightarrow{2\,Br_2}$;

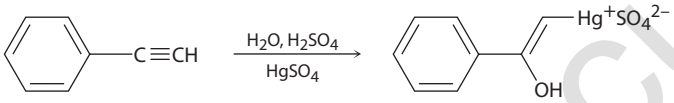
9-19 Θεωρώντας ότι τα ισχυρά οξέα προστίθενται στα αλκύνια κατά τον ίδιο τρόπο με τα αλκένια, προτείνετε τον μηχανισμό των παρακάτω αντιδράσεων:

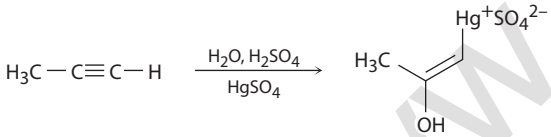
(α) 

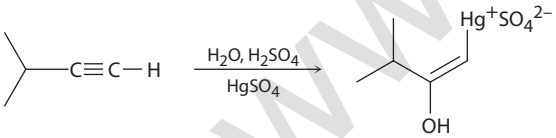
(β) 

(γ) 

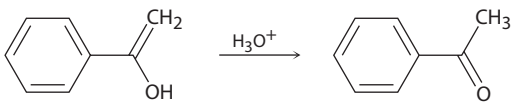
9-20 Η καταλυόμενη από Hg(II) ενυδάτωση των αλκυνίων περιλαμβάνει τον σχηματισμό μιας ενδιάμεσης οργανοϋδραργυρικής ενόλης. Σχεδιάστε με βέλη τον μηχανισμό σχηματισμού των παρακάτω ενδιαμέσων.

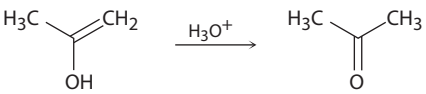
(α) 

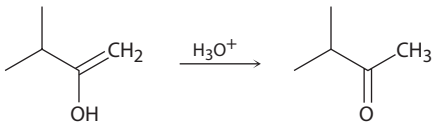
(β) 

(γ) 

9-21 Το τελικό στάδιο της όξινα καταλυόμενης ενυδάτωσης των αλκυνίων είναι η ταυτομερείωση της ενδιάμεσης ενόλης στην αντίστοιχη κετόνη. Ο μηχανισμός περιλαμβάνει πρωτονίωση ακολουθούμενη από αποπρωτονίωση. Να γραφούν οι μηχανισμοί των παρακάτω αντιδράσεων ταυτομερείωσης.

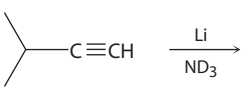
(α) 

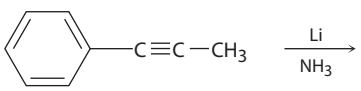
(β) 

(γ) 

9-22 Προσδιορίστε τα προϊόντα και υποδείξτε τον πλήρη μηχανισμό των παρακάτω αντιδράσεων αναγωγής.

(α) $H_3CC\equiv CCH_2CH_3 \xrightarrow[NH_3]{Li}$

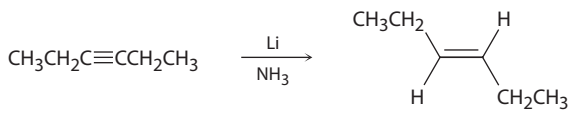
(β) 

(γ) 

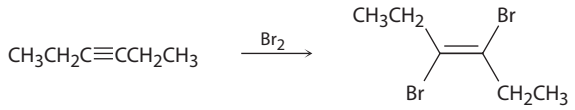
www.cup.gr

9-23 Χαρακτηρίστε τους μηχανισμούς των παρακάτω αντιδράσεων ως *πολικούς*, *μέσω ριζών* ή *και τα δύο*.

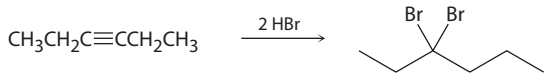
(α)



(β)

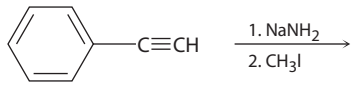


(γ)

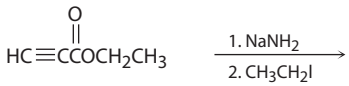


9-24 Προσδιορίστε τα προϊόντα και γράψτε τον μηχανισμό των παρακάτω συνθέσεων δύο σταδίων.

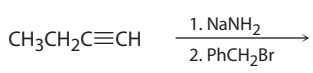
(α)



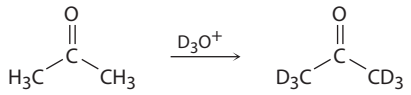
(β)



(γ)



9-25 Κατά την αντίδραση της ακετόνης με D_3O^+ σχηματίζεται εξαδευτεριωμένη ακετόνη. Αυτό σημαίνει ότι όλα τα υδρογόνα της ακετόνης ανταλλάσσονται με δευτέρια. Ανατρέξτε στον μηχανισμό ενυδάτωσης των αλκυνίων με καταλύτη Hg(II) και στη συνέχεια προτείνετε τον μηχανισμό εισαγωγής των ατόμων δευτερίου.



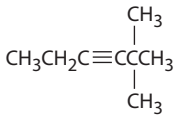
Ακετόνη **Εξαδευτεριωμένη ακετόνη**

ΠΡΟΣΘΕΤΑ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ

Ονοματολογία αλκυνίων

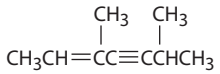
9-26 Δώστε τις ονομασίες κατά IUPAC των παρακάτω ενώσεων:

(α)

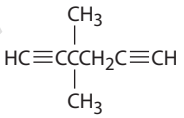


(β) $CH_3C{\equiv}CCH_2C{\equiv}CCH_2CH_3$

(γ)

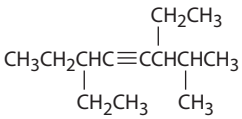


(δ)



(ε) $H_2C{=}CHCH{=}CHC{\equiv}CH$

(στ)



9-27 Σχεδιάστε τις δομές που αντιστοιχούν στις παρακάτω ονομασίες:

(α) 3,3-Διμεθυλο-4-οκτύνιο
(β) 3-Αιθυλο-5-μεθυλο-1,6,8-δεκατριύνιο
(γ) 2,2,5,5-Τετραμεθυλο-3-εξύνιο
(δ) 3,4-Διμεθυλοκυκλοδεκύνιο
(ε) 3,5-Επταδιεν-1-ύνιο
(στ) 3-Χλωρο-4,4-διμεθυλο-1-εννεεν-6-ύνιο
(ζ) 3-*sec*-Βουτυλο-1-επτύνιο
(η) 5-*tert*-Βουτυλο-2-μεθυλο-3-οκτύνιο

9-28 Οι παρακάτω δύο υδρογονάνθρακες έχουν απομονωθεί από φυτά της οικογένειας του ηλιοτροπίου. Ονοματίστε τους κατά IUPAC.

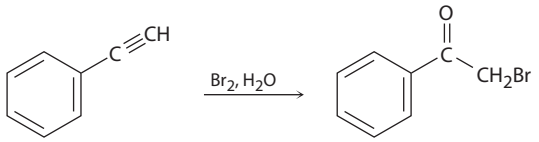
(α) $CH_3CH{=}CHC{\equiv}CC{\equiv}CCH{=}CHCH{=}CHCH{=}CH_2$ (όλοι οι διπλοί δεσμοί είναι trans)

(β) $CH_3C{\equiv}CC{\equiv}CC{\equiv}CC{\equiv}CC{\equiv}CCH{=}CH_2$

www.cup.gr

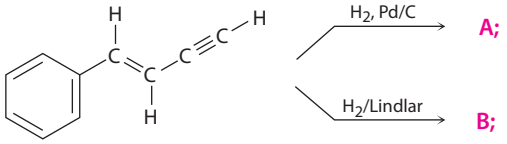
Αντιδράσεις αλκυνίων

9-29 Τα ακραία αλκύνια αντιδρούν με Br_2 και νερό και σχηματίζονται βρωμο κετόνες. Για παράδειγμα:



Προτείνετε τον μηχανισμό της αντίδρασης. Με ποια αντίδραση των αλκενίων παρουσιάζει αναλογίες η συγκεκριμένη διαδικασία;

9-30 Προσδιορίστε τα προϊόντα των παρακάτω αντιδράσεων:



9-31 Προσδιορίστε τα προϊόντα της αντίδρασης του 1-εξυνίου με τα παρακάτω αντιδραστήρια:

(α) 1 ισοδύναμο HBr **(β)** 1 ισοδύναμο Cl_2 **(γ)** H_2, καταλύτης Lindlar **(δ)** $NaNH_2$ σε NH_3 και στη συνέχεια CH_3Br

(ε) H_2O, H_2SO_4, $HgSO_4$ **(ζ)** 2 ισοδύναμα HCl

9-32 Προσδιορίστε τα προϊόντα της αντίδρασης του 5-δεκυνίου με τα παρακάτω αντιδραστήρια:

(α) H_2, καταλύτης Lindlar **(β)** Li σε NH_3

(γ) 1 ισοδύναμο Br_2 **(δ)** BH_3 σε THF και στη συνέχεια H_2O_2, OH^-

(ε) H_2O, H_2SO_4, $HgSO_4$ **(ζ)** Περίσσεια H_2, καταλύτης Pd/C

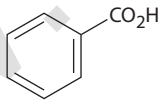
9-33 Προσδιορίστε τα προϊόντα της αντίδρασης του 2-εξυνίου με τα παρακάτω αντιδραστήρια:

(α) 2 ισοδύναμα Br_2 **(β)** 1 ισοδύναμο HBr **(γ)** Περίσσεια HBr

(δ) Li σε NH_3 **(ε)** H_2O, H_2SO_4, $HgSO_4$

9-34 Προτείνετε δομές για τους υδρογονάνθρακες που όταν υποστούν οξειδωτική διάσπαση με $KMnO_4$ ή O_3 σχηματίζονται τα παρακάτω προϊόντα:

(α) $CO_2 + CH_3(CH_2)_5CO_2H$

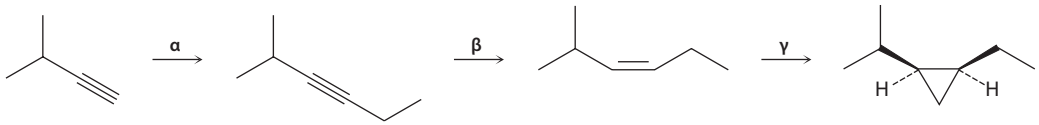
(β) CH_3CO_2H + 

(γ) $HO_2C(CH_2)_8CO_2H$

(δ) $CH_3CHO + CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_2CH_2CO_2H + CO_2$

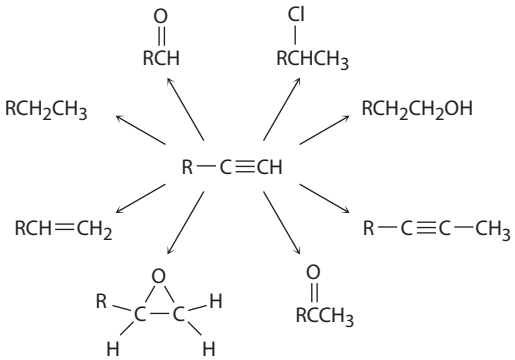
(ε) $H\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_2CH_2CH_2CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}CO_2H + CO_2$

9-35 Προσδιορίστε τα αντιδραστήρια **α-γ** του παρακάτω σχήματος:



Οργανική σύνθεση

9-36 Πώς θα πραγματοποιήσετε τις παρακάτω μετατροπές; Σε ορισμένες περιπτώσεις ίσως απαιτούνται περισσότερα από ένα στάδια.

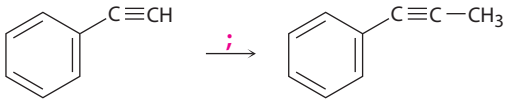


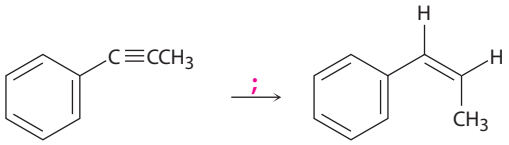
www.cup.gr

9-37 Πώς θα πραγματοποιήσετε τις παρακάτω μετατροπές;

(α) $CH_3CH_2C{\equiv}CH \xrightarrow{;} CH_3CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3$

(β) $CH_3CH_2C{\equiv}CH \xrightarrow{;} CH_3CH_2CH_2CHO$

(γ) 

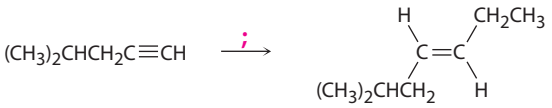
(δ) 

(ε) $CH_3CH_2C{\equiv}CH \xrightarrow{;} CH_3CH_2CO_2H$

(στ) $CH_3CH_2CH_2CH_2CH{=}CH_2 \xrightarrow[\text{(2 στάδια)}]{;} CH_3CH_2CH_2CH_2C{\equiv}CH$

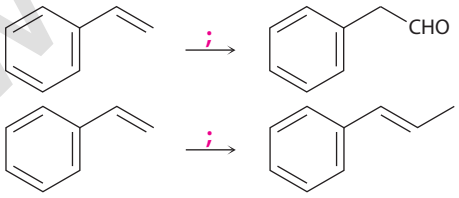
9-38 Κάθε μία από τις παρακάτω συνθετικές πορείες απαιτεί περισσότερα από ένα στάδια. Πώς θα τις πραγματοποιήσετε;

(α) $CH_3CH_2CH_2C{\equiv}CH \xrightarrow{;} CH_3CH_2CH_2CHO$

(β) 

9-39 Πώς θα πραγματοποιήσετε την παρακάτω μετατροπή; Απαιτούνται περισσότερα από ένα στάδια.

9-40 Πώς θα πραγματοποιήσετε τις παρακάτω μετατροπές; Σε κάθε περίπτωση, απαιτούνται περισσότερα από ένα στάδια.



9-41 Χρησιμοποιώντας το 1-βουτύνιο, ως μοναδική οργανική ένωση, και όποιο ανόργανο αντιδραστήριο απαιτείται, προτείνετε πορείες σύνθεσης για τις παρακάτω ενώσεις. Ενδέχεται να απαιτηθούν περισσότερα από ένα στάδια.

(α) 1,1,2,2-Τετραχλωροβουτάνιο **(β)** 1,1-Διχλωρο-2-αιθυλοκυκλοπροπάνιο

9-42 Πώς θα συνθέσετε τις παρακάτω ενώσεις από ακετυλένιο και κάποιο αλκυλαλογονίδιο με τέσσερις ή λιγότερους άνθρακες; Μπορεί να απαιτηθούν περισσότερα από ένα στάδια.

(α) $CH_3CH_2CH_2C{\equiv}CH$ **(β)** $CH_3CH_2C{\equiv}CCH_2CH_3$

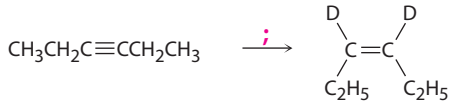
(γ) $CH_3\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}HCH_2CH{=}CH_2$ **(δ)** $CH_3CH_2CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_2CH_2CH_2CH_3$

(ε) $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CHO$

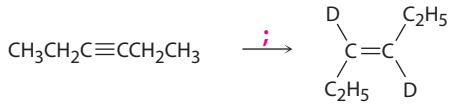
www.cup.gr

9-43 Πώς θα πραγματοποιήσετε τις παρακάτω αντιδράσεις, ώστε να επιτύχετε την εισαγωγή δευτερίου στα οργανικά μόρια;

(α)

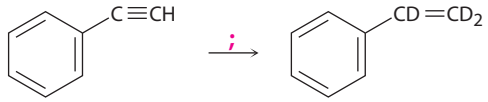


(β)



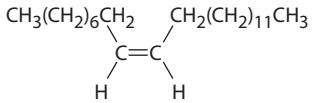
(γ) $CH_3CH_2CH_2C{\equiv}CH \xrightarrow{;} CH_3CH_2CH_2C{\equiv}CD$

(δ)



9-44 Πώς θα παρασκευάσετε το κυκλοδεκύνιο από ακετυλένιο και κάποιο αλκυλαλογονίδιο;

9-45 Η φυλετική φερομόνη που απελευθερώνεται από την κοινή μύγα είναι ένα αλκένιο που ονομάζεται *muscalure*. Προτείνετε μια πορεία σύνθεσης της φερομόνης αυτής, ξεκινώντας από ακετυλένιο και κάποιο αλκυλαλογονίδιο. Ποια είναι η ονομασία της muscalure κατά IUPAC;



Muscalure

Γενικά προβλήματα

9-46 Ένας υδρογονάνθρακας άγνωστης δομής έχει μοριακό τύπο C_8H_{10}. Κατά την καταλυτική αναγωγή του παρουσία καταλύτη Lindlar απορροφά 1 ισοδύναμο υδρογόνου, ενώ κατά την καταλυτική αναγωγή του παρουσία ενός καταλύτη του παλλαδίου απορροφά 3 ισοδύναμα υδρογόνου.

(α) Ποιος είναι ο βαθμός ακορεστότητας της άγνωστης ένωσης;

(β) Πόσους τριπλούς δεσμούς περιέχει;

(γ) Πόσους διπλούς δεσμούς περιέχει;

(δ) Πόσους δακτυλίους περιέχει;

(ε) Να σχεδιαστεί μια δομή που ταιριάζει στα παραπάνω δεδομένα.

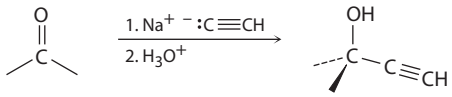
9-47 Η ένωση **A** (C_9H_{12}) απορρόφησε 3 ισοδύναμα H_2 κατά την καταλυτική αναγωγή της παρουσία ενός καταλύτη παλλαδίου και μετατράπηκε στην ένωση **B** (C_9H_{18}). Με οζονόλυση της ένωσης **A** σχηματίστηκε, μεταξύ άλλων, μια κετόνη που προσδιορίστηκε ως η κυκλοεξανόνη. Κατά την κατεργασία με $NaNH_2$ σε NH_3, ακολουθούμενη από προσθήκη ιωδομεθανίου, η ένωση **A** μετατράπηκε σε έναν νέο υδρογονάνθρακα **Γ** ($C_{10}H_{14}$). Ποιες είναι οι δομές των **A**, **B** και **Γ**;

9-48 Ο υδρογονάνθρακας **A** έχει μοριακό τύπο $C_{12}H_8$. Κατά την καταλυτική αναγωγή του παρουσία ενός καταλύτη παλλαδίου απορροφά 8 ισοδύναμα υδρογόνου. Με οζονόλυση σχηματίζονται μόνο δύο προϊόντα, το οξαλικό οξύ (HOOCCOOH) και το σουκινικό οξύ ($HOOCCH_2CH_2COOH$). Γράψτε αυτές τις αντιδράσεις και προτείνετε μια δομή για την ένωση **A**.

9-49 Ορισμένες φορές, ένας χημικός μπορεί να χρειαστεί να αντιστρέψει τη στερεοχημεία ενός αλκενίου, δηλαδή να μετατρέψει ένα cis αλκένιο σε trans, ή το αντίστροφο. Δεν υπάρχει μέθοδος ενός σταδίου για τη μετατροπή αυτή, όμως, μπορεί να επιτευχθεί με συνδυασμό αντιδράσεων σε μια κατάλληλη συνθετική ακολουθία. Πώς θα μπορούσαν να πραγματοποιηθούν οι παρακάτω μετατροπές;

(α) *trans*-5-Δεκένιο $\xrightarrow{;}$ *cis*-5-Δεκένιο **(β)** *cis*-5-Δεκένιο $\xrightarrow{;}$ *trans*-5-Δεκένιο

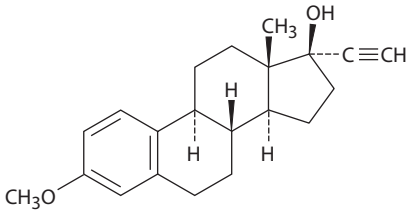
9-50 Τα οργανομεταλλικά αντιδραστήρια, όπως το ακετυλιδικό νέτριο, πραγματοποιούν αντίδραση προσθήκης σε κετόνες, σχηματίζοντας αλκοόλες:



Πώς θα χρησιμοποιούσατε αυτή την αντίδραση για να παρασκευάσετε 2-μεθυλο-1,3-βουταδιένιο, την πρώτη ύλη παρασκευής του συνθετικού καουτσούκ;

www.cup.gr

9-51 Το αντισυλληπτικό μεστρανόλη συντίθεται με μια αντίδραση προσθήκης στο καρβονύλιο, όπως αυτή του Προβλήματος 9-50. Γράψτε τη δομή της κετόνης που χρησιμοποιείται.



Μεστρανόλη

9-52 Η 1-οκτεν-3-όλη, μια ένωση που ελκύει τα κουνούπια και χρησιμοποιείται σε παγίδες κουνουπιών, μπορεί να παρασκευαστεί σε δύο στάδια από την εξανάλη, $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CHO$. Το πρώτο στάδιο περιλαμβάνει αντίδραση προσθήκης ενός ιόντος ακετυλιδίου όπως αυτή που περιγράφεται στο Πρόβλημα 9-50. Ποια είναι η δομή του προϊόντος του πρώτου σταδίου και πώς αυτό μπορεί να μετατραπεί στην 1-οκτεν-3-όλη;

$$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2\overset{\overset{\displaystyle OH}{|}}{C}HCH{=}CH_2$$

1-Οκτεν-3-όλη

9-53 Το ερυθρογονικό οξύ, $C_{18}H_{26}O_2$, είναι ένα ιδιότυπο ακετυλενικό λιπαρό οξύ που αποκτά έντονο κόκκινο χρώμα όταν εκτεθεί στο φως. Με καταλυτική υδρογόνωση παρουσία ενός καταλύτη παλλαδίου, απορροφά 5 ισοδύναμα H_2 και μετατρέπεται σε στεατικό οξύ, $CH_3(CH_2)_{16}CO_2H$. Κατά την οζονόλυση του ερυθρογονικού οξέος σχηματίζονται τέσσερα προϊόντα: φορμαλδεΰδη [CH_2O], οξαλικό οξύ [HO_2CCO_2H], αζελαϊκό οξύ [$HO_2C(CH_2)_7CO_2H$] και το αλδεϋδικό οξύ $OHC(CH_2)_4CO_2H$. Σχεδιάστε δύο πιθανές δομές για το ερυθρογονικό οξύ και προτείνετε έναν τρόπο διάκρισής τους, με την εκτέλεση μερικών απλών αντιδράσεων.

9-54 Ο υδρογονάνθρακας **Α** με μοριακό τύπο C_9H_{12}, απορροφά 3 ισοδύναμα H_2 κατά την καταλυτική αναγωγή του παρουσία του καταλύτη Pd/C και σχηματίζεται η ένωση **Β** (C_9H_{18}). Κατά την κατεργασία με υδατικό διάλυμα H_2SO_4 παρουσία Hg(II), η **Α** μετατρέπεται σε δυο ισομερείς κετόνες, τις **Γ** και **Δ**. Από την οξείδωση της **Α** με $KMnO_4$ παράγεται μείγμα οξικού οξέος (CH_3CO_2H) και του τρικαρβοξυλικού οξέος **Ε**. Γράψτε τις αντιδράσεις και προτείνετε δομές για τις ενώσεις **Α**-**Δ**.

$$HO_2CCH_2\overset{\overset{\displaystyle CH_2CO_2H}{|}}{C}HCH_2CO_2H$$

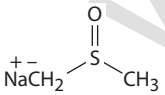
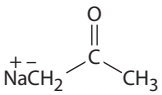
Ε

9-55 Τα *κουμουλένια* είναι ενώσεις με τρεις γειτονικούς διπλούς δεσμούς. Σχεδιάστε μια αναπαράσταση των τροχιακών ενός κουμουλενίου. Τι είδος υβριδισμού παρουσιάζουν τα δύο κεντρικά άτομα άνθρακα; Ποια είναι η γεωμετρική σχέση των υποκαταστατών του ενός άκρου σε σχέση με τους υποκαταστάτες του άλλου άκρου; Τι είδος ισομέρειας είναι πιθανή στα κουμουλένια; Κατασκευάστε ένα μοριακό μοντέλο που θα βοηθήσει στις απαντήσεις σας.

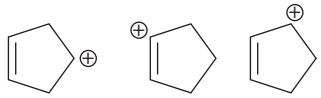
$$R_2C{=}C{=}C{=}CR_2$$

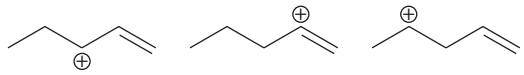
Ένα κουμουλένιο

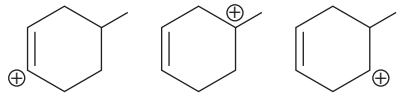
9-56 Ποιες από τις παρακάτω βάσεις μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να αποπρωτονιωθεί το 1-βουτύνιο;

(α) KOH **(β)**  **(γ)** $CH_3CH_2CH_2CH_2Li$ **(δ)** 

9-57 Κατατάξτε τα παρακάτω καρβοκατιόντα κατά σειρά αυξανόμενης σταθερότητας.

(α) 

(β) 

(γ) 

www.cup.gr

10 Οργανοαλογονίδια

10-1 Γράψτε ονομασίες κατά IUPAC στα παρακάτω αλκυλαλογονίδια:

(α) $CH_3CH_2CH_2CH_2I$ **(β)** $CH_3CH(CH_3)CH_2CH_2Cl$ **(γ)** $BrCH_2CH_2CH_2C(CH_3)_2CH_2Br$

(δ) $CH_3CH_2CH_2CH_2Cl$ (C2: CH_3, C2: Cl) **(ε)** $CH_3CH(I)CH(CH_2CH_2Cl)CH_2CH_3$ **(στ)** $CH_3CH(Br)CH_2CH_2CH(Cl)CH_3$

10-2 Σχεδιάστε δομές που αντιστοιχούν στις ακόλουθες ονομασίες κατά IUPAC:

(α) 2-Χλωρο-3,3-διμεθυλοεξάνιο **(β)** 3,3-Διχλωρο-2-μεθυλοεξάνιο
(γ) 3-Βρωμο-3-αιθυλοπεντάνιο **(δ)** 1,1-Διβρωμο-4-ισοπροπυλοκυκλοεξάνιο
(ε) 4-*sec*-Βουτυλο-2-χλωροεννεάνιο **(στ)** 1,1-Διβρωμο-4-*tert*-βουτυλοκυκλοεξάνιο

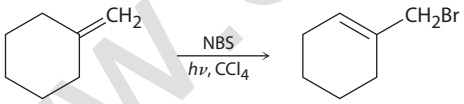
10-3 Σχεδιάστε και ονοματίστε όλα τα μονοχλωριωμένα προϊόντα που θα αναμένατε να προκύψουν από τη χλωρίωση μέσω ριζών του 2-μεθυλοπεντανίου. Είναι κάποιο(α) χειρόμορφο(α) προϊόν(τα);

10-4 Λαμβάνοντας υπόψη τη σχετική δραστικότητα των 1°, 2° και 3° ατόμων υδρογόνου, ποιο(α) προϊόν(τα) θα αναμένατε να σχηματιστεί(ούν) κατά τη μονοχλωρίωση του 2-μεθυλοβουτανίου; Ποια θα είναι κατά προσέγγιση η εκατοστιαία αναλογία του κάθε προϊόντος; (Λάβετε υπόψη τον αριθμό των υδρογόνων κάθε είδους).

10-5 Σχεδιάστε τρεις δομές συντονισμού για την κυκλοεξαδιενυλο ρίζα.

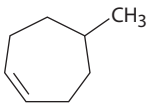
Κυκλοεξαδιενυλο ρίζα

10-6 Το κύριο προϊόν της αντίδρασης του μεθυλενοκυκλοεξανίου με *N*-βρωμοσουκινιμίδιο είναι το 1-(βρωμομεθυλο)κυκλοεξένιο. Εξηγήστε.



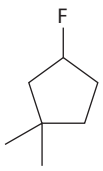
Κύριο προϊόν

10-7 Ποια προϊόντα θα αναμένατε από την αντίδραση των παρακάτω αλκενίων με NBS; Αν σχηματίζονται περισσότερα από ένα προϊόντα σε κάποιο από αυτά τα αλκένια, σχεδιάστε τις δομές τους.

(α) 

(β) $CH_3CH(CH_3)CH{=}CHCH_2CH_3$

10-8 Πώς θα παρασκευάσετε τα παρακάτω αλκυλαλογονίδια από τις αντίστοιχες αλκοόλες;

(α) $CH_3C(Cl)(CH_3)CH_3$ **(β)** $CH_3CH(Br)CH_2CH(CH_3)CH_3$ **(γ)** $BrCH_2CH_2CH_2CH_2CH(CH_3)CH_3$ **(δ)** 

10-9 Πόσο ισχυρή βάση θα αναμένατε να είναι ένα αντιδραστήριο Grignard; Συμβουλευτείτε τον Πίνακα 9-1 και στη συνέχεια προβλέψτε αν οι ακόλουθες αντιδράσεις θα πραγματοποιηθούν όπως είναι γραμμένες. (Η τιμή pK_a της NH_3 είναι 35.)

(α) $CH_3MgBr + H{-}C{\equiv}C{-}H \rightarrow CH_4 + H{-}C{\equiv}C{-}MgBr$ **(β)** $CH_3MgBr + NH_3 \rightarrow CH_4 + H_2N{-}MgBr$

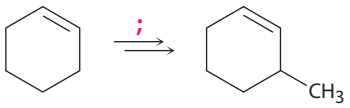
10-10 Πώς θα αντικαθιστούσατε ένα αλογόνο με ένα άτομο δευτερίου, εάν θέλατε να παρασκευάσετε την παρακάτω δευτεριωμένη ένωση;

$$CH_3CH(Br)CH_2CH_3 \xrightarrow{;} CH_3CH(D)CH_2CH_3$$

www.cup.gr

10-11 Πώς θα πραγματοποιήσετε τους παρακάτω μετασχηματισμούς, χρησιμοποιώντας αντιδράσεις σύζευξης με αντιδραστήρια Gilman; Σε κάθε περίπτωση απαιτούνται περισσότερα από ένα στάδια.

(α)

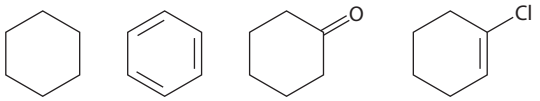


(β) $CH_3CH_2CH_2CH_2Br \xrightarrow{;} CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$

(γ) $CH_3CH_2CH_2CH{=}CH_2 \xrightarrow{;} CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$

10-12 Κατατάξτε τις ακόλουθες ομάδες ενώσεων κατά σειρά αυξανόμενης βαθμίδας οξείδωσης:

(α)

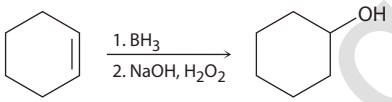


(β) CH_3CN $CH_3CH_2NH_2$ $H_2NCH_2CH_2NH_2$

10-13 Ποια από τις παρακάτω αντιδράσεις είναι οξείδωση, αναγωγή ή τίποτε από τα δύο;

(α) $CH_3CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}H \xrightarrow[H_2O]{NaBH_4} CH_3CH_2CH_2OH$

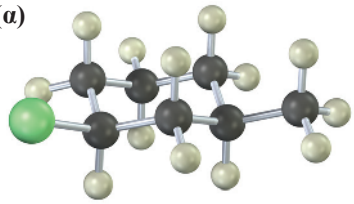
(β)



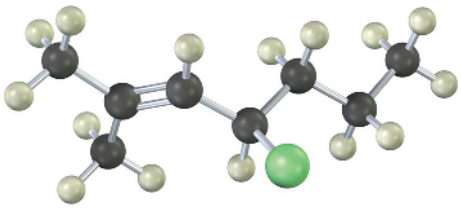
ΟΠΤΙΚΟΠΟΙΗΜΕΝΗ ΧΗΜΕΙΑ

10-14 Ονοματίστε τα ακόλουθα αλκυλαλογονίδια κατά IUPAC (πράσινο = Cl):

(α)

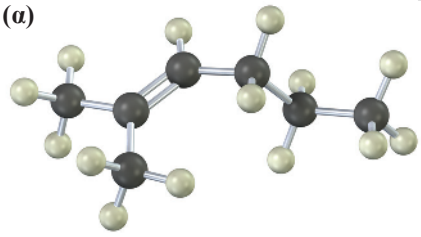


(β)

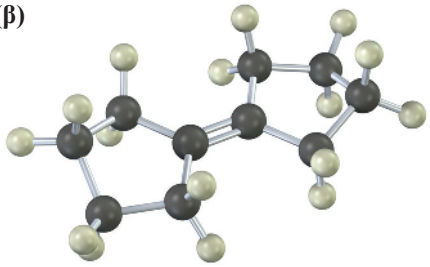


10-15 Να γραφούν τα προϊόντα της αντίδρασης των παρακάτω αλκενίων με NBS:

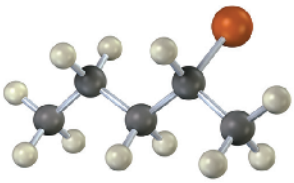
(α)



(β)



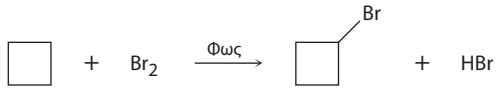
10-16 Το παρακάτω αλκυλο βρωμίδιο μπορεί να παρασκευαστεί από την αντίδραση της (*S*)-2-πεντανόλης με PBr_3. Ονοματίστε την ένωση, προσδιορίστε τη στερεοχημεία της ως (*R*) ή (*S*) και αναφέρετε αν η αντίδραση πραγματοποιείται με διατήρηση ή αναστροφή στερεοχημείας (καφεκόκκινο = Br).



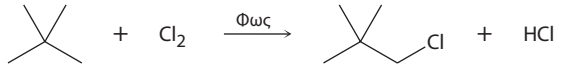
ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ ΜΗΧΑΝΙΣΜΩΝ

10-17 Σχεδιάστε τον μηχανισμό για τις παρακάτω αντιδράσεις μέσω ριζών, χρησιμοποιώντας βέλη. Χαρακτηρίστε κάθε στάδιο ως *έναρξη*, *διάδοση* ή *τερματισμό*.

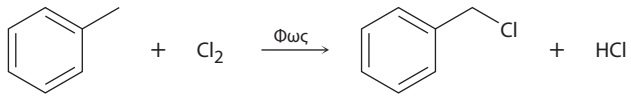
(α)



(β)

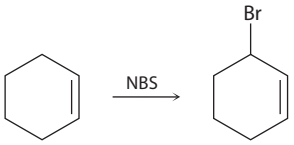


(γ)

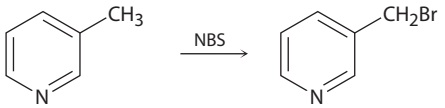


10-18 Σχεδιάστε τον μηχανισμό των σταδίων διάδοσης των παρακάτω αντιδράσεων αλλυλικής βρωμίωσης χρησιμοποιώντας βέλη. Μπορείτε να παραλείψετε το NBS στον μηχανισμό και να χρησιμοποιήσετε Br• και Br_2.

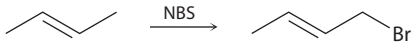
(α)



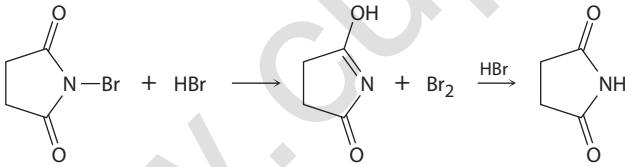
(β)



(γ)

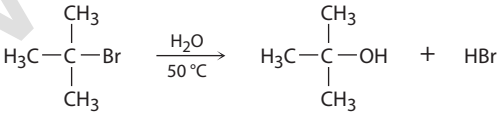


10-19 Ο σχηματισμός Br_2 από το NBS περιλαμβάνει αρχικά την αντίδραση του NBS με HBr προς σχηματισμό μιας ενδιάμεσης ιμινόλης και μοριακού βρωμίου. Στη συνέχεια, το ενδιάμεσο υφίσταται μια όξινα καταλυόμενη ταυτομερείωση σχηματίζοντας σουκινιμίδιο. Χρησιμοποιώντας καμπύλα βέλη, προτείνετε τον μηχανισμό μετατροπής του NBS σε σουκινιμίδιο, με παράλληλο σχηματισμό Br_2.



NBS **Ενδιάμεσο ιμινόλης** **Σουκινιμίδιο**

10-20 Με βάση το γεγονός ότι τα τριτοταγή αλκυλαλογονίδια υφίστανται αυθόρμητη διάσταση σχηματίζοντας ένα καρβοκατιόν και το ιόν αλογόνου (δείτε το Πρόβλημα 10-45), προτείνετε έναν μηχανισμό για την παρακάτω αντίδραση.



10-21 Τα αλκυλαλογονίδια ανάγονται προς αλκάνια μέσω μιας αντίδρασης ριζών με το υδρίδιο του τριβουτυλοκασσιτέρου, $(C_4H_9)_3SnH$, παρουσία φωτός (*hν*). Προτείνετε έναν μηχανισμό ριζών σύμφωνα με τον οποίο μπορεί να συμβεί η αντίδραση. Το αρχικό στάδιο περιλαμβάνει την επαγόμενη από το φως ομολυτική διάσπαση του δεσμού Sn—H προς σχηματισμό της τριβουτυλοκασσιτερο ρίζας.

$$R{-}X + (C_4H_9)_3SnH \xrightarrow{h\nu} R{-}H + (C_4H_9)_3SnX$$

ΠΡΟΣΘΕΤΑ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ

Ονοματολογία αλκυλαλογονιδίων

10-22 Ονοματίστε τα παρακάτω αλκυλαλογονίδια:

(α) $CH_3CH(H_3C)CHBrCHBrCH_2CH(CH_3)CH_3$

(β) $CH_3CH{=}CHCH_2CH(I)CH_3$

(γ) $CH_3C(Br)(CH_3)CH_2CH(Cl)CH(CH_3)CH_3$

(δ) $CH_3CH_2CH(CH_2Br)CH_2CH_2CH_3$

(ε) $ClCH_2CH_2CH_2C{\equiv}CCH_2Br$

www.cup.gr

10-23 Σχεδιάστε τις δομές που αντιστοιχούν στις παρακάτω ονομασίες κατά IUPAC:

(α) 2,3-Διχλωρο-4-μεθυλοεξάνιο

(β) 4-Βρωμο-4-αιθυλο-2-μεθυλοεξάνιο

(γ) 3-Ιωδο-2,2,4,4-τετραμεθυλοπεντάνιο

(δ) *cis*-1-Βρωμο-2-αιθυλοκυκλοπεντάνιο

10-24 Σχεδιάστε και ονοματίστε όλα τα πιθανά προϊόντα μονοχλωρίωσης κατά τη χλωρίωση μέσω ριζών των παρακάτω ενώσεων. Ποια από αυτά είναι χειρόμορφα; Είναι κάποια από τα προϊόντα οπτικώς ενεργά;

(α) 2-Μεθυλοβουτάνιο

(β) Μεθυλοκυκλοπροπάνιο

(γ) 2,2-Διμεθυλοπεντάνιο

Σύνθεση αλκυλαλογονιδίων

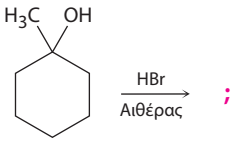
10-25 Πώς θα παρασκευάσετε τις ακόλουθες ενώσεις, ξεκινώντας από κυκλοπεντένιο και όποια άλλα αντιδραστήρια απαιτούνται;

(α) Χλωροκυκλοπεντάνιο **(β)** Μεθυλοκυκλοπεντάνιο

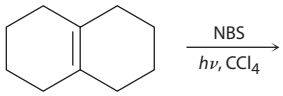
(γ) 3-Βρωμοκυκλοπεντένιο **(δ)** Κυκλοπεντανόλη

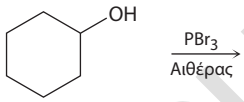
(ε) Κυκλοπεντυλοκυκλοπεντάνιο **(στ)** 1,3-Κυκλοπενταδιένιο

10-26 Προβλέψτε τα προϊόντα των παρακάτω αντιδράσεων:

(α) 

(β) $CH_3CH_2CH_2CH_2OH \xrightarrow{SOCl_2}$;

(γ) 

(δ) 

(ε) $CH_3CH_2CHBrCH_3 \xrightarrow[\text{Αιθέρας}]{Mg}$ A; $\xrightarrow{H_2O}$ B;

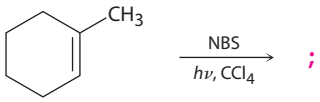
(στ) $CH_3CH_2CH_2CH_2Br \xrightarrow[\text{Πεντάνιο}]{Li}$ A; $\xrightarrow{CuI}$ B;

(ζ) $CH_3CH_2CH_2CH_2Br + (CH_3)_2CuLi \xrightarrow{\text{Αιθέρας}}$;

10-27 Ένας χημικός χρειάζεται μεγάλη ποσότητα 1-βρωμο-2-πεντενίου ως πρώτη ύλη για κάποια σύνθεση και αποφασίζει να πραγματοποιήσει την παρακάτω αντίδραση αλλυλικής βρωμίωσης με NBS. Γιατί είναι λανθασμένη αυτή η συνθετική επιλογή; Ποια παραπροϊόντα θα σχηματιστούν, εκτός από το επιθυμητό προϊόν;

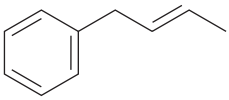
$$CH_3CH_2CH{=}CHCH_3 \xrightarrow[h\nu,\ CCl_4]{NBS} CH_3CH_2CH{=}CHCH_2Br$$

10-28 Ποιο(α) προϊόν(τα) θα αναμένατε από την αντίδραση του 1-μεθυλοκυκλοεξενίου με NBS; Θα χρησιμοποιούσατε αυτή την αντίδραση για συνθετικούς σκοπούς;



10-29 Ποιο(α) προϊόν(τα) θα αναμένατε από την αντίδραση του 1,4-εξαδιενίου με NBS; Ποια είναι η δομή της σταθερότερης ενδιάμεσης ρίζας;

10-30 Ποιο προϊόν θα αναμένατε από την αντίδραση του 1-φαινυλο-2-βουτενίου με NBS; Εξηγήστε.



1-Φαινυλο-2-βουτένιο

Οξείδωση και αναγωγή

10-31 Κατατάξτε τις ακόλουθες ομάδες ενώσεων κατά σειρά αυξανόμενης βαθμίδας οξείδωσης:

(α)

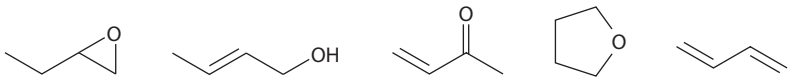
$CH_3CH{=}CHCH_3$ $CH_3CH_2CH{=}CH_2$ $CH_3CH_2CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}H$ $CH_3CH_2CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}OH$

(β)

$CH_3CH_2CH_2NH_2$ $CH_3CH_2CH_2Br$ $CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_2Cl$ $BrCH_2CH_2CH_2Cl$

www.cup.gr

10-32 Ποιες από τις παρακάτω ενώσεις έχουν την ίδια βαθμίδα οξείδωσης και ποιες διαφορετική;



1 **2** **3** **4** **5**

10-33 Αναφέρετε ποια από τις ακόλουθες αντιδράσεις αποτελεί οξείδωση, αναγωγή ή τίποτε από τα δύο.

(α) $CH_3CH_2OH \xrightarrow{CrO_3} CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}H$

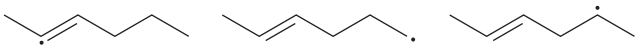
(β) $H_2C{=}CH\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3 + NH_3 \longrightarrow H_2NCH_2CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3$

(γ) $CH_3CH_2\overset{Br}{\overset{|}{C}}HCH_3 \xrightarrow[2.\ H_2O]{1.\ Mg} CH_3CH_2CH_2CH_3$

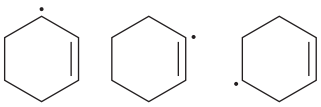
Γενικά προβλήματα

10-34 Κατατάξτε τις ρίζες σε κάθε ομάδα κατά σειρά ελαττούμενης σταθερότητας.

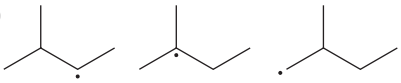
(α)



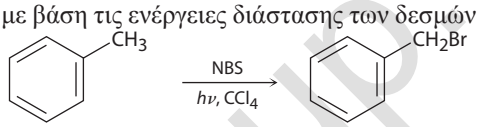
(β)



(γ)



10-35 Τα αλκυλοβενζόλια, όπως το τολουόλιο (μεθυλοβενζόλιο), αντιδρούν με το NBS και σχηματίζονται προϊόντα, στα οποία η βρωμίωση πραγματοποιείται στο άτομο άνθρακα της αλκυλομάδας που συνδέεται με τον αρωματικό δακτύλιο (*βενζυλική* θέση). Εξηγήστε το αποτέλεσμα της αντίδρασης με βάση τις ενέργειες διάστασης των δεσμών του Πίνακα 6-3.



10-36 Σχεδιάστε όσο το δυνατό περισσότερες δομές συντονισμού για τη βενζυλική ρίζα, $C_6H_5CH_2\cdot$, η οποία αποτελεί το ενδιάμεσο που σχηματίζεται κατά τη βρωμίωση του τολουολίου με NBS (Πρόβλημα 10-35).

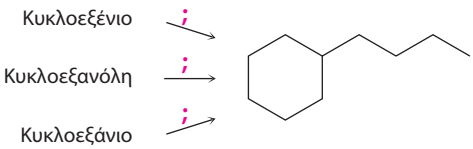
10-37 Σχεδιάστε δομές συντονισμού για τα παρακάτω:

(α) $CH_3CH{=}CHCH{=}CHCH{=}\overset{+}{C}HCH_2$ **(β)** **(γ)** $CH_3C{\equiv}\overset{+}{N}{-}\ddot{\underset{..}{O}}:^-$

10-38 Το (*S*)-3-μεθυλοεξάνιο υφίσταται βρωμίωση μέσω ριζών, οπότε σχηματίζεται ως κύριο προϊόν το οπτικώς ανενεργό 3-βρωμο-3-μεθυλοεξάνιο. Είναι το προϊόν χειρόμορφο; Τι συμπεράσματα προκύπτουν για την ενδιάμεση ρίζα;

10-39 Υποθέστε ότι έχετε πραγματοποιήσει μια αντίδραση χλωρίωσης μέσω ριζών στο (*R*)-2-χλωροπεντάνιο και απομονώσατε (σε μικρή απόδοση) το 2,4-διχλωροπεντάνιο. Πόσα στερεοϊσομερή του προϊόντος σχηματίζονται και σε ποια αναλογία; Είναι όλα τα προϊόντα οπτικώς ενεργά; (Δείτε επίσης το Πρόβλημα 10-38).

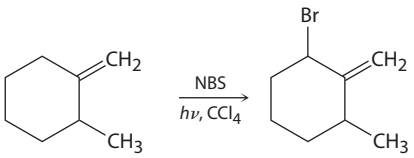
10-40 Πώς θα πραγματοποιήσετε τις παρακάτω συνθέσεις;



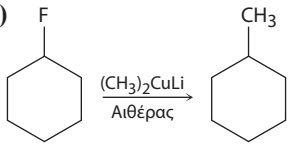
10-41 Οι παρακάτω συνθέσεις, όπως έχουν αναγραφεί, είναι απίθανο να πραγματοποιηθούν. Σε τι είναι λανθασμένες;

(α) $CH_3CH_2CH_2F \xrightarrow[2.\ H_3O^+]{1.\ Mg} CH_3CH_2CH_3$

(β)



(γ)

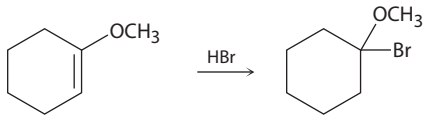


10-42 Γιατί πιστεύετε ότι είναι αδύνατο να παρασκευαστεί το αντιδραστήριο Grignard μιας βρωμο αλκοόλης, όπως π.χ. της 4-βρωμο-1-πεντανόλης; Δώστε ένα άλλο παράδειγμα ένωσης, από την οποία είναι αδύνατο να σχηματιστεί ένα αντιδραστήριο Grignard.

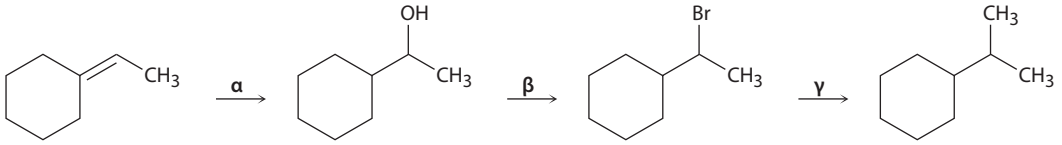
$$CH_3\overset{Br}{\overset{|}{C}}HCH_2CH_2CH_2OH \xrightarrow{Mg} CH_3\overset{MgBr}{\overset{|}{C}}HCH_2CH_2CH_2OH$$

www.eupa.gr

10-43 Η προσθήκη HBr σε έναν διπλό δεσμό που φέρει ως υποκαταστάτη μια αλκοξυ ομάδα (—OR) συμβαίνει τοποειδικά, με σχηματισμό ενός μόνο προϊόντος στο οποίο το —Br και η ομάδα —OR συνδέονται με το ίδιο άτομο άνθρακα. Σχεδιάστε τα δυο πιθανά ενδιάμεσα καρβοκατιόντα αυτής της ηλεκτρονιόφιλης προσθήκης και εξηγήστε, με τη χρήση δομών συντονισμού, γιατί σχηματίζεται ένα μόνο προϊόν.



10-44 Προσδιορίστε τα αντιδραστήρια **α-γ** του παρακάτω σχήματος:

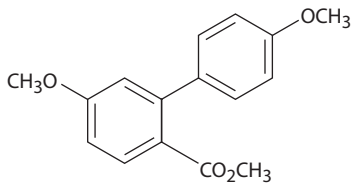


10-45 Τα τριτοταγή αλκυλαλογονίδια, R_3CX, υφίστανται αυθόρμητη διάσταση προς σχηματισμό καρβοκατιόντος R_3C^+ και ιόντος αλογόνου. Εξηγήστε ποιο από τα δύο αλκυλο βρωμίδια, CH_3CBr ή $H_2C{=}CHC(CH_3)_2Br$, αντιδρά ταχύτερα.

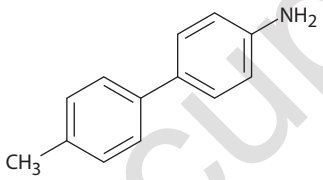
10-46 Τα καρβοξυλικά οξέα (RCO_2H, $pK_a \approx 5$) είναι περίπου 10^{11} φορές πιο ισχυρά οξέα από τις αλκοόλες (ROH, $pK_a \approx 16$). Με άλλα λόγια, το καρβοξυλικό ιόν (RCO_2^-) είναι σταθερότερο από το αλκοξυ ιόν (RO^-). Εξηγήστε τη διαφορά σταθερότητας χρησιμοποιώντας δομές συντονισμού.

10-47 Πώς θα εφαρμόσετε την αντίδραση Suzuki-Miyaura στην παρασκευή των παρακάτω διαρυλο ενώσεων; Γράψτε τα δύο πιθανά ζεύγη αντιδραστηρίων που μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε κάθε περίπτωση.

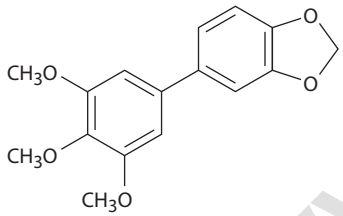
(α)



(β)



(γ)



10-48 Η σχετική ταχύτητα της βρωμίωσης μέσω ριζών είναι 1: 82:1.640, για τα 1ο: 2ο: 3ο υδρογόνα, αντίστοιχα. Σχεδιάστε όλα τα μονοβρωμιωμένα προϊόντα που μπορούν να σχηματιστούν από τη βρωμίωση μέσω ριζών των παρακάτω ενώσεων. Σε κάθε περίπτωση υπολογίστε τη σχετική % αναλογία των προϊόντων.

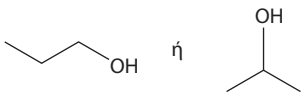
(α) μεθυλοκυκλοβουτάνιο

(β) 3,3-διμεθυλοπεντάνιο

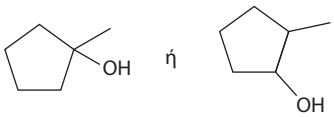
(γ) 3-μεθυλοπεντάνιο

10-49 Σε κάθε ένα από τα παρακάτω ζεύγη, επιλέξτε την αλκοόλη που αντιδρά ταχύτερα με HX προς σχηματισμό του αντίστοιχου αλκυλαλογονιδίου.

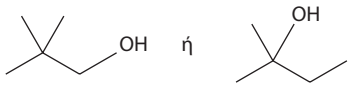
(α)



(β)



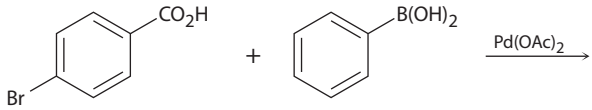
(γ)



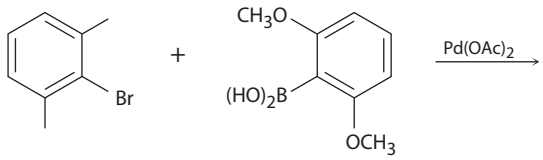
www.cup.gr

10-50 Προβλέψτε τα προϊόντα και σχεδιάστε τον καταλυτικό κύκλο για τις παρακάτω αντιδράσεις Suzuki-Miyaura.

(α)



(β)



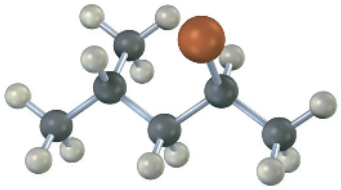
www.cup.gr

11 Αντιδράσεις πυρηνόφιλης υποκατάστασης και απόσπασης αλκυλαλογονιδίων

11-1 Ποιο προϊόν θα αναμένατε να σχηματιστεί από την αντίδραση πυρηνόφιλης υποκατάστασης του (*S*)-2-βρωμοεξανίου με οξικό ιόν, CH_3COO^-; Υποδείξτε τη στερεοχημεία τής αρχικής ένωσης και του προϊόντος, θεωρώντας ότι συμβαίνει αναστροφή της απεικόνισης.

11-2 Ποιο προϊόν θα αναμένατε να σχηματιστεί από την αντίδραση S_N2 του OH^- με το (*R*)-2-βρωμοβουτάνιο; Υποδείξτε τη στερεοχημεία του αντιδρώντος όσο και του προϊόντος.

11-3 Προσδιορίστε τη στερεοαπεικόνιση της ακόλουθης ένωσης, και σχεδιάστε τη δομή του προϊόντος που θα προκύψει από την αντίδραση πυρηνόφιλης υποκατάστασης με HS^- (καφεκόκκινο = Br):



11-4 Ποια προϊόντα θα αναμένατε από την αντίδραση S_N2 του 1-βρωμοβουτανίου με τα παρακάτω αντιδραστήρια;
(α) NaI **(β)** KOH **(γ)** H—C≡C—Li **(δ)** NH_3

11-5 Εξηγήστε ποιο αντιδραστήριο είναι περισσότερο πυρηνόφιλο σε κάθε ένα από τα παρακάτω ζεύγη.
(α) $(CH_3)_2N^-$ ή $(CH_3)_2NH$ **(β)** $(CH_3)_3B$ ή $(CH_3)_3N$ **(γ)** H_2O ή H_2S

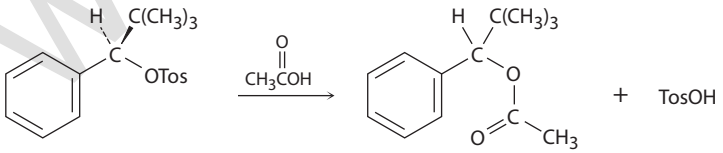
11-6 Κατατάξτε τις παρακάτω ενώσεις κατά σειρά αναμενόμενης δραστικότητας σε αντιδράσεις S_N2:

$$CH_3Br,\ CH_3OTos,\ (CH_3)_3CCl,\ (CH_3)_2CHCl$$

11-7 Οι οργανικοί διαλύτες, όπως το βενζόλιο, ο αιθέρας και το χλωροφόρμιο, δεν είναι ούτε πρωτικοί ούτε ισχυρά πολικοί. Τι επίδραση θα αναμένατε να έχουν στη δραστικότητα ενός πυρηνόφιλου σε αντιδράσεις S_N2;

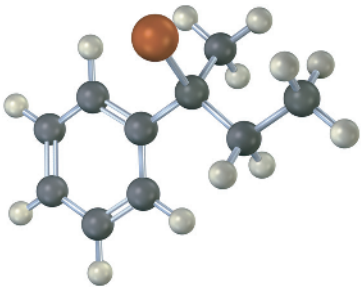
11-8 Ποιο(α) προϊόν(τα) θα αναμένατε να σχηματιστούν από την αντίδραση του (*S*)-3-χλωρο-3-μεθυλοοκτανίου με το οξικό οξύ; Υποδείξτε τη στερεοχημεία του υποστρώματος όσο και του προϊόντος.

11-9 Σε ένα παράδειγμα αντίδρασης S_N1, που συμβαίνει με μερική ρακεμοποίηση, ο 100% οπτικά καθαρός τοσυλεστέρας της 2,2-διμεθυλο-1-φαινυλο-1-προπανόλης ($[\alpha]_D = -30,3$) μετατρέπεται στον αντίστοιχο οξικό εστέρα ($[\alpha]_D = +5,3$) όταν θερμανθεί σε διαλύτη οξικό οξύ. Αν είχε λάβει χώρα πλήρης αναστροφή, ο 100% οπτικά καθαρός οξικός εστέρας θα είχε $[\alpha]_D = +53,6$. Ποιο είναι το ποσοστό της ρακεμοποίησης και ποιο της αναστροφής στην αντίδραση;



$[\alpha]_D = -30,3$ **Παρατηρούμενη** $[\alpha]_D = +5,3$
($[\alpha]_D = +53,6$ για 100% οπτικά καθαρό)

11-10 Προσδιορίστε τη στερεοαπεικόνιση του παρακάτω υποστρώματος και υποδείξτε τη στερεοχημεία στο προϊόν που λαμβάνεται από τη S_N1 αντίδρασή του με H_2O (καφεκόκκινο = Br).



11-11 Κατατάξτε τα ακόλουθα υποστρώματα κατά σειρά αναμενόμενης δραστικότητας σε αντιδράσεις S_N1:

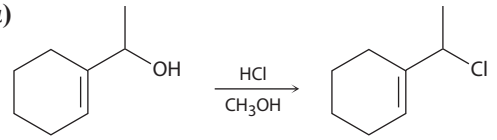
CH_3CH_2Br $H_2C{=}CHCH(Br)CH_3$ $H_2C{=}CHBr$ $CH_3CH(Br)CH_3$

www.eup.gr

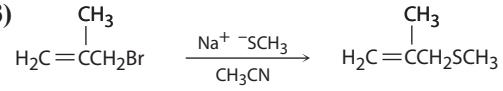
11-12 Πώς ερμηνεύετε το γεγονός ότι το 3-βρωμο-1-βουτένιο και το 1-βρωμο-2-βουτένιο υφίστανται αντιδράσεις S_N1 με την ίδια σχεδόν ταχύτητα, παρόλο που το ένα είναι δευτεροταγές αλογονίδιο και το άλλο πρωτοταγές;

11-13 Προβλέψτε αν οι παρακάτω αντιδράσεις υποκατάστασης γίνονται με μηχανισμό S_N1 ή S_N2:

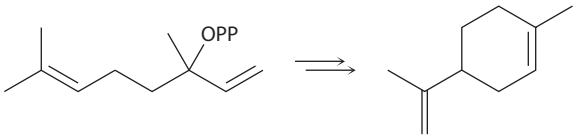
(α)



(β)



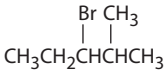
11-14 Ανατρέξτε στον μηχανισμό βιοσύνθεσης της γερανιόλης της Εικόνας 11-15 και προτείνετε έναν μηχανισμό για τη βιοσύνθεση του λεμονενίου από διφωσφορικό λιναλυλεστέρα.



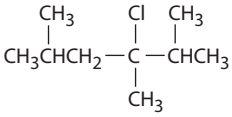
Διφωσφορικός λιναλυλεστέρας **Λεμονένιο**

11-15 Ποια προϊόντα θα αναμένατε από τις αντιδράσεις απόσπασης των παρακάτω αλκυλαλογονιδίων; Ποιο θα είναι το κύριο προϊόν σε κάθε περίπτωση; Μη λάβετε υπόψη τα *E/Z* γεωμετρικά ισομερή.

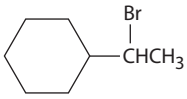
(α)



(β)

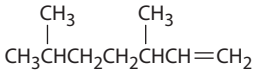


(γ)

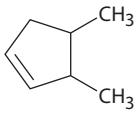


11-16 Από ποια αλκυλαλογονίδια θα μπορούσαν να προκύψουν τα παρακάτω αλκένια;

(α)

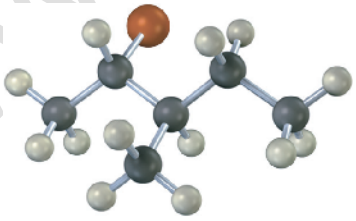


(β)



11-17 Τι είδους στερεοχημεία θα αναμένατε να έχει το αλκένιο που θα προκύψει από την απόσπαση E2 του (*1R,2R*)-1,2-διβρωμο-1,2-διφαινυλοαιθανίου; Σχεδιάστε μια προβολή Newman για τη διαμόρφωση στην οποία πραγματοποιείται η αντίδραση.

11-18 Τι είδους στερεοχημεία θα αναμένατε να έχει το τριυποκατεστημένο αλκένιο που θα προκύψει από την απόσπαση E2 του παρακάτω αλκυλαλογονιδίου κατά την κατεργασία του με KOH; (Καφεκόκκινο = βρώμιο).



11-19 Ποιο ισομερές θα αναμένατε να υποστεί ταχύτερα απόσπαση E2, το *trans*-1-βρωμο-4-*tert*-βουτυλοκυκλοεξάνιο ή το *cis*-1-βρωμο-4-*tert*-βουτυλοκυκλοεξάνιο; Σχεδιάστε κάθε μόριο στην πιο σταθερή διαμόρφωση ανακλίντρου και αιτιολογήστε την απάντησή σας.

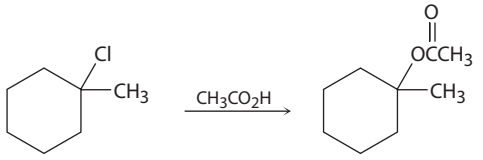
www.eup.gr

11-20 Μέσω ποιου μηχανισμού, S_N1, S_N2, E1, E1cB ή E2, είναι πιθανό να πραγματοποιηθούν οι παρακάτω αντιδράσεις;

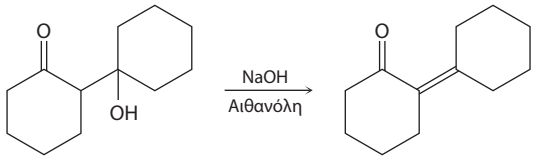
(α) $CH_3CH_2CH_2CH_2Br \xrightarrow[THF]{NaN_3} CH_3CH_2CH_2CH_2N{=}N{=}N$

(β) $CH_3CH_2\underset{}{\overset{Cl}{\overset{|}{C}}}HCH_2CH_3 \xrightarrow[\text{Αιθανόλη}]{KOH} CH_3CH_2CH{=}CHCH_3$

(γ)



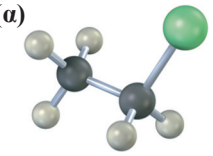
(δ)



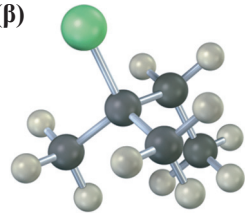
ΟΠΤΙΚΟΠΟΙΗΜΕΝΗ ΧΗΜΕΙΑ

11-21 Γράψτε το προϊόν που θα αναμένατε από την αντίδραση των παρακάτω αλκυλαλογονιδίων με (1) $Na^+\ ^-SCH_3$ και (2) $Na^+\ ^-OH$ (πράσινο = Cl)

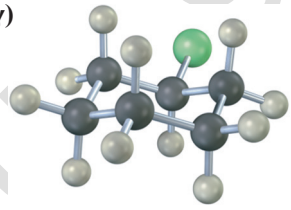
(α)



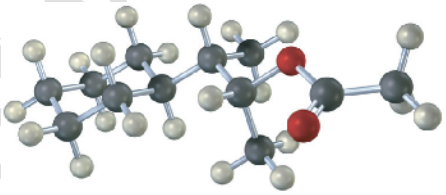
(β)



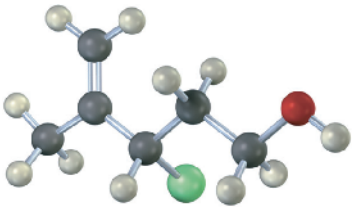
(γ)



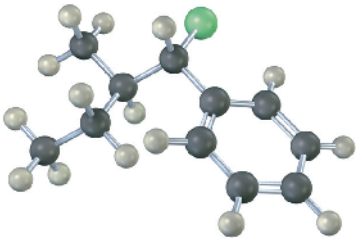
11-22 Από ποιο αλκυλο βρωμίδιο θα παρασκευαστεί ο παρακάτω οξικός αλκυλεστέρας μέσω μιας αντίδρασης S_N2; Γράψτε την αντίδραση υποδεικνύοντας τη στερεοχημεία αντιδρώντος και προϊόντος.



11-23 Υποδείξτε την απεικόνιση της παρακάτω ένωσης ως *R* ή *S*, γράψτε το προϊόν που θα αναμένατε από την αντίδραση S_N2 με NaCN, και υποδείξτε την απεικόνιση του προϊόντος ως *R* ή *S* (πράσινο = Cl).



11-24 Σχεδιάστε τη δομή και υποδείξτε τη στερεοχημεία *Z* ή *E* του προϊόντος που θα αναμένατε από την αντίδραση E2 της παρακάτω ένωσης με NaOH (πράσινο = Cl):

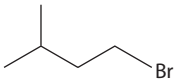


www.cl.gr

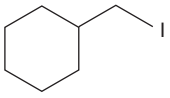
ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ ΜΗΧΑΝΙΣΜΩΝ

11-25 Προβλέψτε το(α) προϊόν(τα) και γράψτε τον μηχανισμό των παρακάτω αντιδράσεων. Τι κοινό έχουν οι μηχανισμοί και γιατί;

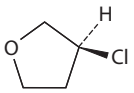
(α) $CH_3CH_2CH_2OTos$ + NaBr $\xrightarrow{DMF}$

(β) 

+ $CH_3C{\equiv}\overset{-+}{C}Li$ $\xrightarrow{THF}$

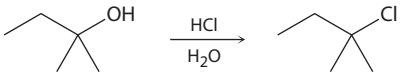
(γ) 

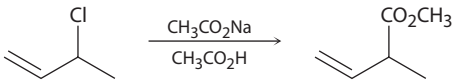
+ KCN $\xrightarrow{DMSO}$

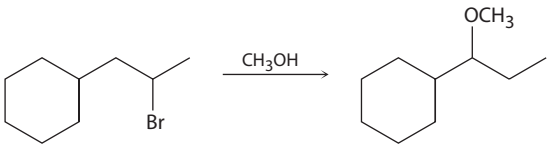
(δ) 

+ $CH_3\overset{-+}{S}Na$ $\xrightarrow{DMF}$

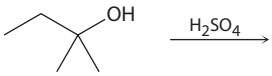
11-26 Γράψτε τον μηχανισμό των παρακάτω αντιδράσεων. Τι κοινό έχουν οι μηχανισμοί και γιατί;

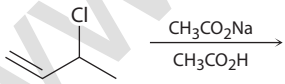
(α) 

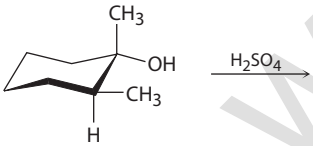
(β) 

(γ) 

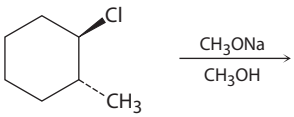
11-27 Προβλέψτε το(α) προϊόν(τα) των παρακάτω αντιδράσεων απόσπασης. Σε κάθε περίπτωση γράψτε τον μηχανισμό. Τι κοινό έχουν οι μηχανισμοί και γιατί;

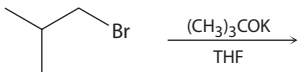
(α) 

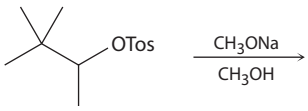
(β) 

(γ) 

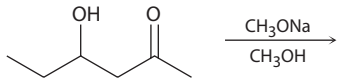
11-28 Προβλέψτε το(α) προϊόν(τα) των παρακάτω αντιδράσεων απόσπασης. Σε κάθε περίπτωση γράψτε τον μηχανισμό. Τι κοινό έχουν οι μηχανισμοί και γιατί;

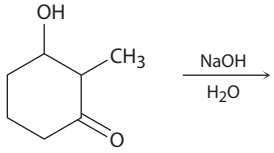
(α) 

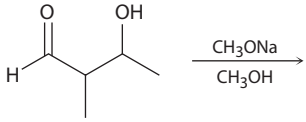
(β) 

(γ) 

11-29 Προβλέψτε το(α) προϊόν(τα) των παρακάτω αντιδράσεων απόσπασης. Σε κάθε περίπτωση γράψτε τον μηχανισμό. Τι κοινό έχουν οι μηχανισμοί και γιατί;

(α) 

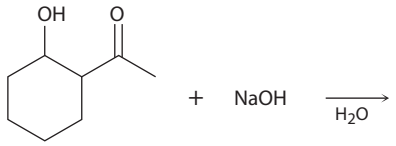
(β) 

(γ) 

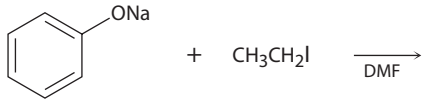
www.cup.gr

11-30 Προβλέψτε τα προϊόντα των παρακάτω αντιδράσεων και υποδείξτε αν ο μηχανισμός είναι S_N1, S_N2, E1, E2 ή E1cB.

(α)

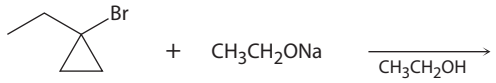


(β)

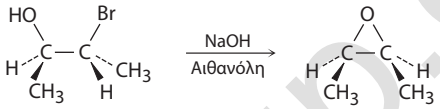


(γ)

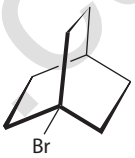
(δ)



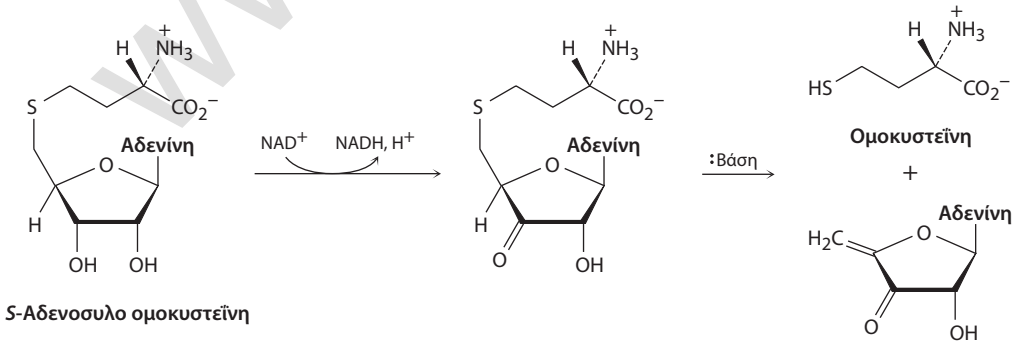
11-31 Είδαμε στην Ενότητα 8-7 ότι κατά την κατεργασία τους με βάσεις οι βρωμοϋδρίνες μετατρέπονται σε εποξείδια. Προτείνετε τον μηχανισμό της αντίδρασης χρησιμοποιώντας καμπύλα βέλη.



11-32 Εξηγήστε γιατί το παρακάτω τριτοταγές αλκυλο βρωμίδιο δεν υφίσταται αντίδραση πυρηνόφιλης υποκατάστασης ούτε με μηχανισμό S_N1 ούτε με S_N2.



11-33 Ο μεταβολισμός της *S*-αδενοσυλο ομοκυστεΐνης (Ενότητα 11-6) περιλαμβάνει την παρακάτω ακολουθία αντιδράσεων. Προτείνετε έναν μηχανισμό για το δεύτερο στάδιο.

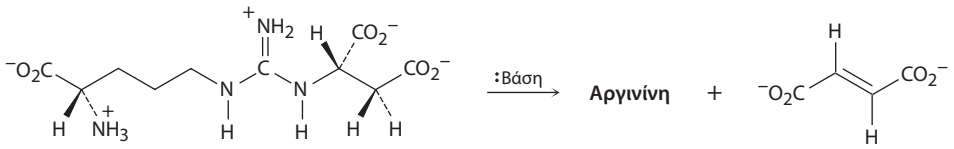


***S*-Αδενοσυλο ομοκυστεΐνη**

11-34 Στην αντίδραση του ιωδοαιθανίου με CN^- σχηματίζεται εκτός από το νιτρίλιο, $CH_3CH_2C{\equiv}N$ (κύριο προϊόν), και μικρό ποσοστό του *ισονιτριλίου*, $CH_3CH_2N{\equiv}C$. Γράψτε τις δομές Lewis και των δύο προϊόντων, προσδιορίστε τα τυπικά φορτία και προτείνετε τους μηχανισμούς σχηματισμού τους.

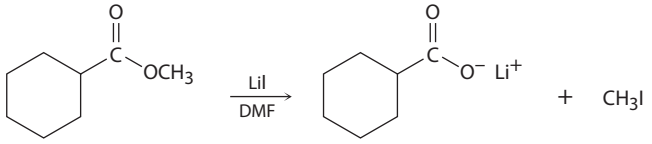
www.cup.gr

11-35 Ένα στάδιο του κύκλου της ουρίας, μέσω του οποίου απομακρύνεται από το σώμα μας η αμμωνία, περιλαμβάνει τη μετατροπή του αργινινοσουκινικού ιόντος στο αμινοξύ αργινίνη και φουμαρικό ιόν. Προτείνετε έναν μηχανισμό για την αντίδραση και σχεδιάστε τη δομή της αργινίνης.



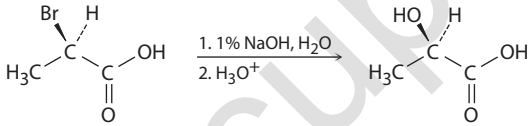
Αργινινοσουκινικό ιόν **Φουμαρικό ιόν**

11-36 Οι μεθυλεστέρες (RCO_2CH_3) υφίστανται αντίδραση διάσπασης προς σχηματισμό καρβοξυλικών αλάτων και ιωδομεθανίου, κατά τη θέρμανσή τους παρουσία ιωδιούχου λιθίου (LiI) σε διαλύτη διμεθυλοφορμαμίδιο:

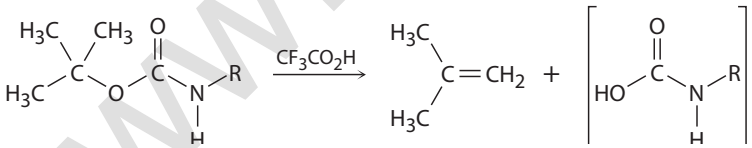


Έχουν καταγραφεί τα ακόλουθα πειραματικά αποτελέσματα: (1) Η αντίδραση πραγματοποιείται πολύ ταχύτερα σε DMF παρά σε αιθανόλη. (2) Ο αντίστοιχος αιθυλεστέρας ($RCO_2CH_2CH_3$) διασπάται περίπου 10 φορές βραδύτερα από τον μεθυλεστέρα. Προτείνετε έναν μηχανισμό για την αντίδραση. Τι άλλα πειραματικά δεδομένα θα χρειαζόσασταν για να υποστηρίξετε την υπόθεσή σας;

11-37 Οι αντιδράσεις S_N2 πραγματοποιούνται με αναστροφή της στερεοαπεικόνισης, ενώ οι αντιδράσεις S_N1 με ρακεμοποίηση. Εν τούτοις, η παρακάτω αντίδραση πραγματοποιείται με πλήρη *διατήρηση* της στερεοαπεικόνισης. Προτείνετε έναν μηχανισμό.



11-38 Προτείνετε τον μηχανισμό για την παρακάτω αντίδραση, η οποία αποτελεί σημαντικό στάδιο κατά την εργαστηριακή σύνθεση πρωτεϊνών:

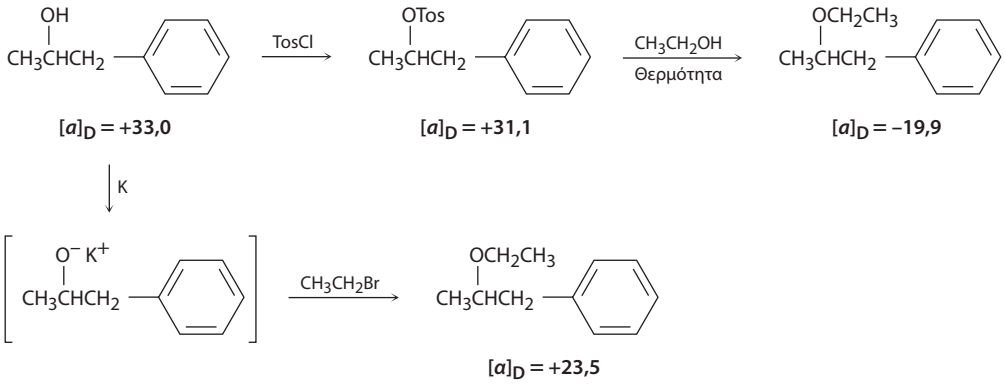


ΠΡΟΣΘΕΤΑ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ

Αντιδράσεις πυρηνόφιλης υποκατάστασης

11-39 Σχεδιάστε όλα τα ισομερή του C_4H_9Br, ονοματίστε τα και κατατάξτε τα κατά σειρά ελαττούμενης δραστικότητας σε αντιδράσεις S_N2.

11-40 Έχει πραγματοποιηθεί ο παρακάτω κύκλος Walden. Εξηγήστε τα αποτελέσματα και υποδείξτε σε ποιο(α) στάδιο(α) λαμβάνει χώρα αναστροφή κατά Walden.



$[\alpha]_D = +33,0$ $[\alpha]_D = +31,1$ $[\alpha]_D = -19,9$

$[\alpha]_D = +23,5$

11-41 Σε κάθε ένα από τα ακόλουθα ζεύγη, ποια ένωση αντιδρά ταχύτερα σε μια αντίδραση S_N2 με OH^-;

(α) CH_3Br ή CH_3I **(β)** CH_3CH_2I σε αιθανόλη ή σε διμεθυλο σουλφοξείδιο

(γ) $(CH_3)_3CCl$ ή CH_3Cl **(δ)** $H_2C{=}CHBr$ ή $H_2C{=}CHCH_2Br$

www.cup.gr

11-42 Σε κάθε ένα από τα ακόλουθα ζεύγη, ποιο αντιδραστήριο είναι καλύτερο πυρηνόφιλο; Εξηγήστε.

(α) $^{-}NH_2$ ή NH_3 **(β)** H_2O ή $CH_3CO_2^-$ **(γ)** BF_3 ή F^- **(δ)** $(CH_3)_3P$ ή $(CH_3)_3N$ **(ε)** I^- ή Cl^- **(στ)** $^{-}C{\equiv}N$ ή $^{-}OCH_3$

11-43 Τι αποτέλεσμα θα αναμένατε να έχουν οι ακόλουθες μεταβολές στην ταχύτητα της αντίδρασης S_N2 του 1-ιωδο-2-μεθυλοβουτανίου με CN^-;

(α) Η συγκέντρωση του CN^- υποδιπλασιάζεται, ενώ του 1-ιωδο-2-μεθυλοβουτανίου διπλασιάζεται.

(β) Οι συγκεντρώσεις τόσο του CN^- όσο και του 1-ιωδο-2-μεθυλοβουτανίου τριπλασιάζονται.

11-44 Τι αποτέλεσμα θα αναμένατε να έχουν οι ακόλουθες μεταβολές στην ταχύτητα της αντίδρασης της αιθανόλης με το 2-ιωδο-2-μεθυλοβουτάνιο;

(α) Η συγκέντρωση του αλκυλαλογονιδίου τριπλασιάζεται.

(β) Η συγκέντρωση της αιθανόλης υποδιπλασιάζεται με προσθήκη διαιθυλο αιθέρα ως διαλύτη που δεν συμμετέχει στην αντίδραση.

11-45 Πώς θα παρασκευάσετε κάθε ένα από τα παρακάτω μόρια, χρησιμοποιώντας σε κάποιο στάδιο μια αντίδραση πυρηνόφιλης υποκατάστασης;

(α) $CH_3C{\equiv}CCH(CH_3)CH_3$ **(β)** $CH_3{-}O{-}C(CH_3)_3$ **(γ)** $CH_3CH_2CH_2CH_2CN$ **(δ)** $CH_3CH_2CH_2NH_2$

11-46 Ποια αντίδραση σε κάθε ένα από τα παρακάτω ζεύγη θα αναμένατε να είναι ταχύτερη;

(α) Η υποκατάσταση S_N2 από το I^- στο CH_3Cl ή στο CH_3OTos

(β) Η υποκατάσταση S_N2 από το $CH_3CO_2^-$ στο βρωμομεθάνιο ή στο βρωμοκυκλοεξάνιο

(γ) Η υποκατάσταση S_N2 στο 2-βρωμοπροπάνιο από το $CH_3CH_2O^-$ ή από το CN^-

(δ) Η υποκατάσταση S_N2 στο βρωμομεθάνιο από το $HC{\equiv}C^-$ σε διαλύτη βενζόλιο ή σε ακετονιτρίλιο

11-47 Προβλέψτε το προϊόν και τη στερεοχημεία σε κάθε μία από τις αντιδράσεις των παρακάτω πυρηνόφιλων με το (*R*)-2-βρωμοοκτάνιο:

(α) ^{-}CN **(β)** $CH_3CO_2^-$ **(γ)** CH_3S^-

11-48 Το (*R*)-2-βρωμοοκτάνιο ρακεμοποιείται σε (±)-2-βρωμοοκτάνιο κατά την κατεργασία του με NaBr σε διαλύτη διμεθυλο σουλφοξείδιο. Εξηγήστε.

Αντιδράσεις απόσπασης

11-49 Προτείνετε δομές ενώσεων που ανταποκρίνονται στις παρακάτω περιγραφές:

(α) Ένα αλκυλαλογονίδιο που κατά την αντίδραση E2 σχηματίζει μείγμα τριών αλκενίων

(β) Ένα οργανοαλογονίδιο που δεν υφίσταται πυρηνόφιλη υποκατάσταση

(γ) Ένα αλκυλαλογονίδιο που κατά την αντίδραση E2 σχηματίζει προϊόν που δεν ακολουθεί τον κανόνα του Zaitsev

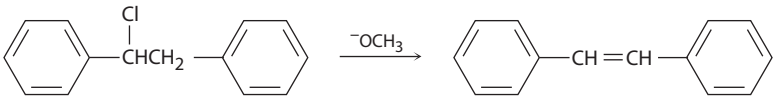
(δ) Μια αλκοόλη που αντιδρά ταχύτατα με το HCl στους 0°C

11-50 Ποια προϊόντα θα αναμένατε από την αντίδραση του 1-βρωμοπροπανίου με κάθε ένα από τα ακόλουθα αντιδραστήρια;

(α) $NaNH_2$ **(β)** $KOC(CH_3)_3$ **(γ)** NaI **(δ)** NaCN

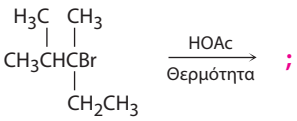
(ε) $NaC{\equiv}CH$ **(στ)** Mg, κατόπιν H_2O

11-51 Όταν το 1-χλωρο-1,2-διφαινυλοαιθάνιο υποστεί απόσπαση E2, μπορεί να σχηματιστούν είτε το *cis*- είτε το *trans*-1,2-διφαινυλοαιθυλένιο (στιλβένιο). Σχεδιάστε τις προβολές Newman των δραστικών διαμορφώσεων που οδηγούν και στα δύο πιθανά προϊόντα και προτείνετε τον λόγο για τον οποίο το trans αλκένιο είναι το κύριο προϊόν.



1-Χλωρο-1,2-διφαινυλοαιθάνιο ***trans*-1,2-Διφαινυλοαιθυλένιο**

11-52 Προβλέψτε το κύριο ολεφινικό προϊόν στην ακόλουθη αντίδραση E1:



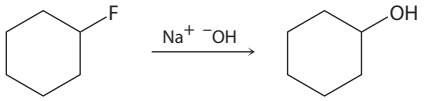
www.cup.gr

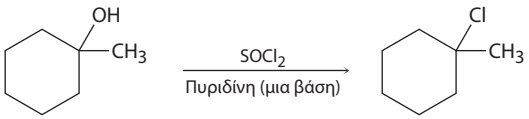
11-53 Υπάρχουν οκτώ διαστερεομερή του 1,2,3,4,5,6-εξαχλωροκυκλοεξανίου. Σχεδιάστε το κάθε ένα στη σταθερότερη διαμόρφωση ανακλίντρου. Ένα από αυτά υφίσταται απόσπαση HCl σε μια αντίδραση E2 σχεδόν κατά 1.000 φορές βραδύτερα από τα άλλα. Ποιο ισομερές είναι αυτό που αντιδρά τόσο αργά και γιατί;

Γενικά προβλήματα

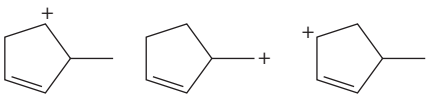
11-54 Οι αντιδράσεις που ακολουθούν είναι απίθανο να πραγματοποιηθούν όπως είναι γραμμένες. Βρείτε πού υπάρχει λάθος και προβλέψτε το σωστό προϊόν.

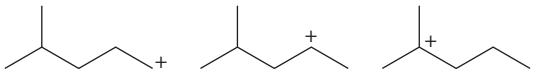
(α) $CH_3CH(Br)CH_2CH_3 \xrightarrow[(CH_3)_3COH]{K^+\ ^-OC(CH_3)_3} CH_3CH(OC(CH_3)_3)CH_2CH_3$

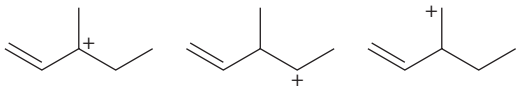
(β) 

(γ) 

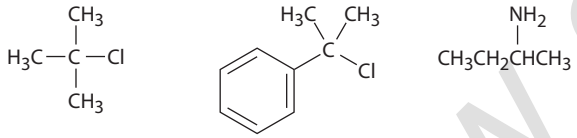
11-55 Κατατάξτε τα παρακάτω καρβοκατιόντα κατά σειρά αυξανόμενης σταθερότητας.

(α) 

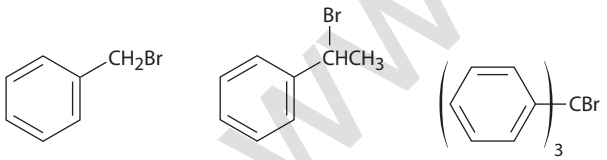
(β) 

(γ) 

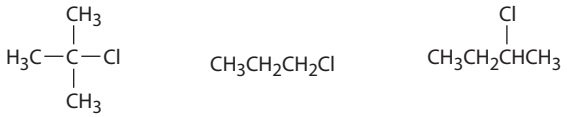
11-56 Κατατάξτε τα υποστρώματα σε κάθε ομάδα ενώσεων ως προς τη δραστικότητά τους σε αντιδράσεις S_N1:

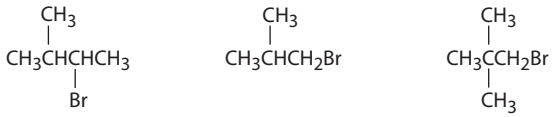
(α) 

(β) $(CH_3)_3CCl$ $(CH_3)_3CBr$ $(CH_3)_3COH$

(γ) 

11-57 Κατατάξτε τα υποστρώματα σε κάθε ομάδα ενώσεων ως προς τη δραστικότητά τους σε αντιδράσεις S_N2:

(α) 

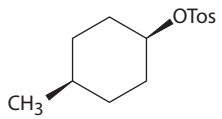
(β) 

(γ) $CH_3CH_2CH_2OCH_3$ $CH_3CH_2CH_2OTos$ $CH_3CH_2CH_2Br$

www.cup.gr

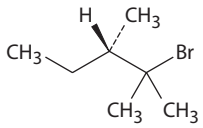
11-58 Προβλέψτε το(α) κύριο(α) προϊόν(τα) των παρακάτω αντιδράσεων. Αναγνωρίστε τις αντιδράσεις που αναμένετε να σχηματίσουν μείγμα προϊόντων που θα στρέφει το πολωμένο στο επίπεδο φως.

(α)



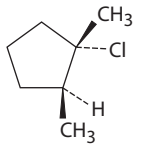
KCN, DMSO →

(β)



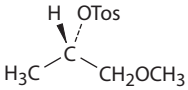
$CH_3O^-Na^+$, CH_3OH →

(γ)



CH_3OH →

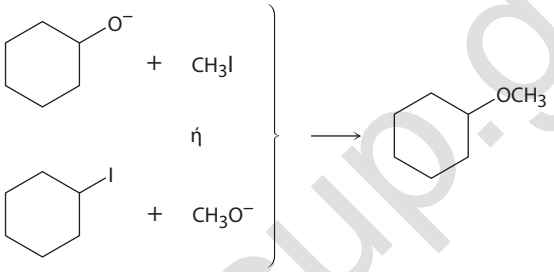
11-59 Η αντίδραση του παρακάτω (*S*)-τοσυλεστέρα με ιόν κυανίου σχηματίζει ένα νιτρίλιο που έχει επίσης στερεοχημεία *S*. Εξηγήστε.



NaCN → ;

(Στερεοχημεία *S*)

11-60 Οι αιθέρες συχνά παρασκευάζονται από την αντίδραση S_N2 αλκυλαλογονιδίων με ιόντα αλκοξειδίου RO^-. Εάν θέλατε να παρασκευάσετε τον κυκλοεξυλο μεθυλο αιθέρα, ποια από τις δύο παρακάτω πορείες θα επιλέγατε; Εξηγήστε.



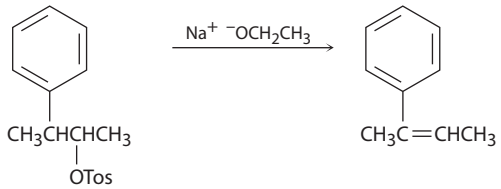
11-61 Υποδείξτε τη στερεοχημεία του εποξειδίου (βλ. Πρόβλημα 11-31) που προκύπτει κατά την κατεργασία με βάση της βρωμοϋδρίνης που σχηματίζεται από *το trans*-2-βουτένιο.

11-62 Με βάση την απάντησή σας στο Πρόβλημα 11-31, ποιο προϊόν θα αναμένατε από την κατεργασία της 4-βρωμο-1-βουτανόλης με βάση;

$BrCH_2CH_2CH_2CH_2OH$ → Βάση ;

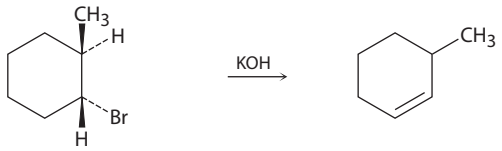
11-63 Το αλκυλο βρωμίδιο του Προβλήματος 11-32 δεν υφίσταται αντιδράσεις υποκατάστασης, αλλά ούτε και αντιδράσεις απόσπασης όταν υποστεί κατεργασία με βάση. Εξηγήστε.

11-64 Ο τοσυλεστέρας της (2*R*,3*S*)-3-φαινυλο-2-βουτανόλης υφίσταται απόσπαση E2, κατά την κατεργασία του με αιθοξείδιο του νατρίου και παράγεται (*Z*)-2-φαινυλο-2-βουτένιο. Εξηγήστε το αποτέλεσμα, χρησιμοποιώντας προβολές Newman.



11-65 Με βάση την απάντησή σας στο Πρόβλημα 11-64, ποιο αλκένιο, το *E* ή το *Z*, θα αναμένατε να προκύψει από την αντίδραση απόσπασης E2 του τοσυλεστέρα της (2*R*,3*R*)-3-φαινυλο-2-βουτανόλης; Ποιο αλκένιο θα σχηματιστεί από την αντίδραση E2 των (2*S*,3*R*) και (2*S*,3*S*) τοσυλεστέρων; Εξηγήστε.

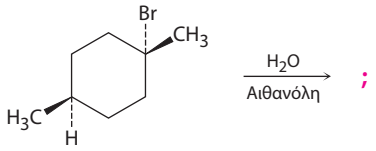
11-66 Πώς ερμηνεύετε το γεγονός ότι κατά την κατεργασία του με βάση, το *trans*-1-βρωμο-2-μεθυλοκυκλοεξάνιο μετατρέπεται σε 3-μεθυλοκυκλοεξένιο, δηλαδή σε προϊόν απόσπασης που δεν υπακούει στον κανόνα του Zaitsev;



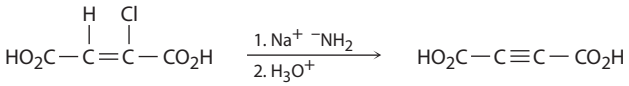
***trans*-1-Βρωμο-2-μεθυλοκυκλοεξάνιο** **3-Μεθυλοκυκλοεξένιο**

www.cup.gr

11-67 Προβλέψτε το(α) προϊόν(τα) που θα προκύψουν από την παρακάτω αντίδραση, υποδεικνύοντας όπου χρειάζεται τη στερεοχημεία τους:

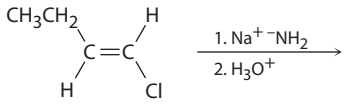


11-68 Τα αλκύνια μπορούν να παρασκευαστούν με αφυδραλογόνωση βινυλαλογονιδίων, μέσω μιας διαδικασίας που ουσιαστικά αποτελεί απόσπαση τύπου Ε2. Μελετώντας τη στερεοχημεία αυτής της απόσπασης, βρέθηκε ότι το (*Z*)-2-χλωρο-2-βουτενοδιοϊκό οξύ αντιδρά 50 φορές ταχύτερα από το αντίστοιχο *E* ισομερές. Τι συμπέρασμα προκύπτει για τη στερεοχημεία των αποσπάσεων στα βινυλαλογονίδια; Σε τι διαφέρουν από τις αποσπάσεις των αλκυλαλογονιδίων;

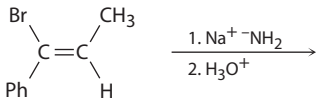


11-69 Με βάση την απάντησή σας στο Πρόβλημα 11-68, προβλέψτε το(α) προϊόν(τα) σε κάθε μία από τις παρακάτω αντιδράσεις και γράψτε τον μηχανισμό.

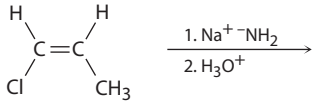
(α)



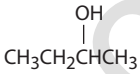
(β)



(γ)

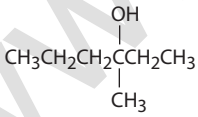


11-70 Η (*S*)-2-βουτανόλη ρακεμοποιείται αργά κατά την παραμονή της σε αραιό διάλυμα θειικού οξέος. Εξηγήστε.



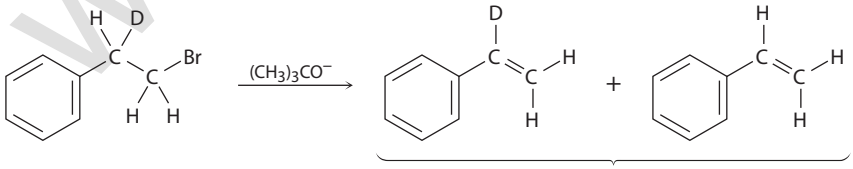
2-Βουτανόλη

11-71 Εξηγήστε γιατί στην αντίδραση του HBr με την (*R*)-3-μεθυλο-3-εξανόλη σχηματίζεται ρακεμικό 3-βρωμο-3-μεθυλοεξάνιο.



3-Μεθυλο-3-εξανόλη

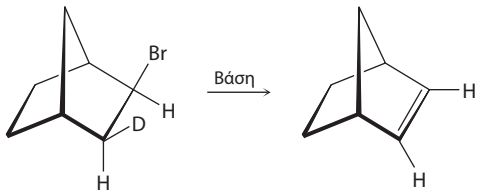
11-72 Εξηγήστε γιατί κατά την κατεργασία του 1-βρωμο-2-δευτεριο-2-φαινυλοαιθανίου με ισχυρή βάση σχηματίζεται μείγμα δευτεριωμένου και μη δευτεριωμένου φαινυλοαιθυλενίου, σε αναλογία περίπου 7:1.



Αναλογία 7 : 1

11-73 Προτείνετε μια δομή για ένα αλκυλαλογονίδιο που κατά την απόσπαση Ε2 μετατρέπεται αποκλειστικά στο (*E*)-3-μεθυλο-2-φαινυλο-2-πεντένιο. Βεβαιωθείτε ότι έχετε υποδείξει τη σωστή στερεοχημεία του.

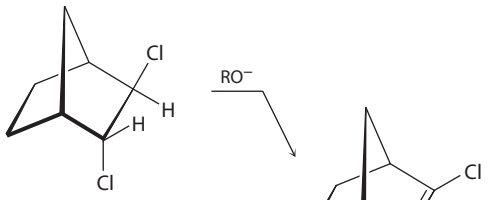
11-74 Αν και η αντι-ομοεπίπεδη γεωμετρία θεωρείται προϋπόθεση στις αντιδράσεις Ε2, εν τούτοις δεν είναι απολύτως αναγκαία. Το δευτεριωμένο βρωμίδιο που εικονίζεται παρακάτω αντιδρά με ισχυρή βάση, σχηματίζοντας ένα αλκένιο που δεν φέρει δευτέριο. Είναι σαφές από αυτό το αποτέλεσμα ότι έχει λάβει χώρα απόσπαση με συν-ομοεπίπεδη γεωμετρία. Κατασκευάστε ένα μοριακό μοντέλο του αντιδρώντος και εξηγήστε το αποτέλεσμα.



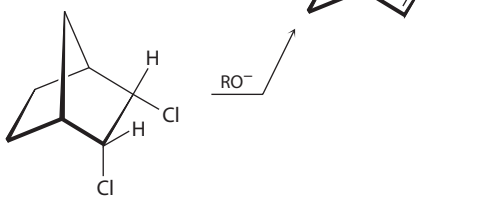
www.cup.gr

11-75 Με βάση την απάντησή σας στο Πρόβλημα 11-74, εξηγήστε γιατί το ένα από τα παρακάτω ισομερή υφίσταται αντίδραση E2 κατά 100 φορές ταχύτερα από το άλλο. Ποιο ισομερές είναι πιο δραστικό και γιατί;

(α)



(β)

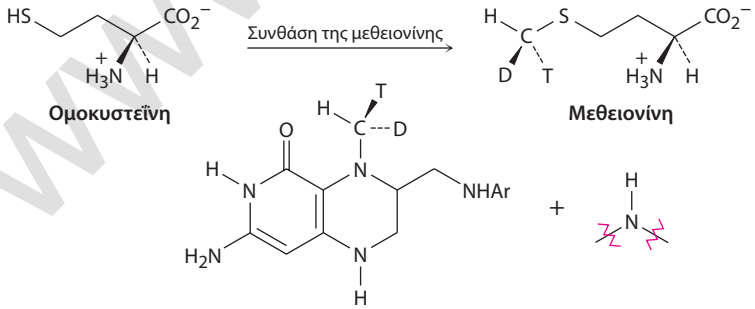


11-76 Η αντίδραση του 1-χλωροοκτανίου με το $CH_3CO_2^-$ προς σχηματισμό οξικού οκτυλεστέρα επιταχύνεται σημαντικά από την παρουσία μικρής ποσότητας ιόντων ιωδίου. Εξηγήστε.

11-77 Η οπτικώς ανενεργή ένωση **X** έχει μοριακό τύπο $C_{16}H_{16}Br_2$. Κατά την επίδραση ισχυρής βάσης, η **X** μετατρέπεται στον υδρογονάνθρακα **Y**, $C_{16}H_{14}$. Η ένωση **Y**, όταν ανάγεται παρουσία ενός καταλύτη του παλλαδίου, απορροφά δύο ισοδύναμα υδρογόνου, ενώ κατά την αντίδραση με όζον σχηματίζονται δύο ενώσεις. Η μία (ένωση **Z**) είναι μια αλδεΰδη με μοριακό τύπο C_7H_6O, ενώ η άλλη είναι η γλυοξάλη, $(CHO)_2$. Γράψτε όλες τις αντιδράσεις και προτείνετε δομές για τις ενώσεις **X**, **Y** και **Z**. Ποια είναι η στερεοχημεία της **X**;

11-78 Όταν οι πρωτοταγείς αλκοόλες υφίστανται κατεργασία με *p*-τολουολοσουλφονυλο χλωρίδιο σε θερμοκρασία δωματίου, παρουσία κάποιας οργανικής βάσης όπως η πυριδίνη, σχηματίζονται τοσυλεστέρες. Όταν η ίδια αντίδραση πραγματοποιηθεί σε υψηλότερη θερμοκρασία, συνήθως σχηματίζεται ένα αλκυλο χλωρίδιο. Εξηγήστε.

11-79 Το αμινοξύ μεθειονίνη βιοσυντίθεται με αντίδραση μεθυλίωσης της ομοκυστεΐνης από το *N*-μεθυλοτετραϋδροφυλλικό. Η στερεοχημεία της αντίδρασης μελετήθηκε διεξάγοντας τον μετασχηματισμό με μια ισοτοπικά επισημασμένη "χειρόμορφη μεθυλομάδα", που περιείχε τα ισότοπα πρώτιο (H), δευτέριο (D) και τρίτιο (T). Η αντίδραση μεθυλίωσης συμβαίνει με αναστροφή ή διατήρηση της στερεοαπεικόνισης;

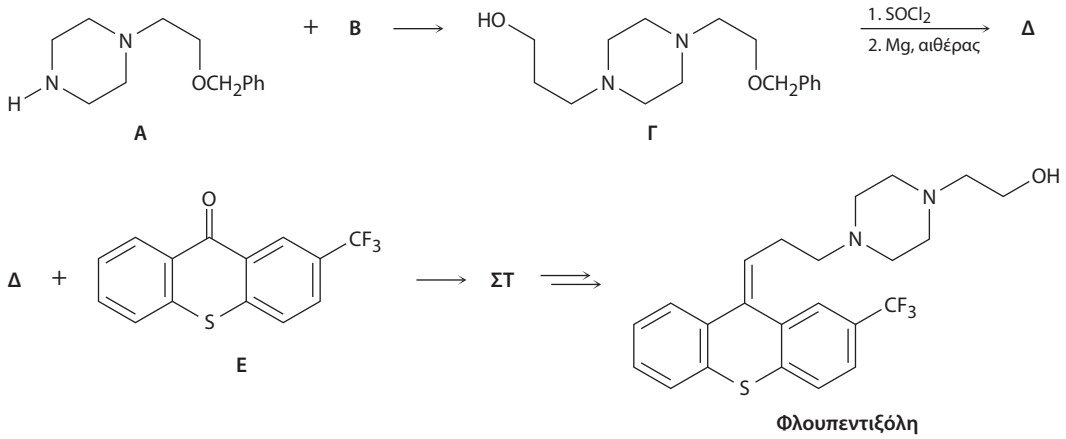


11-80 Οι αμίνες μετατρέπονται σε αλκένια, μέσω μιας διαδικασίας δύο σταδίων που ονομάζεται *απόσπαση Hofmann*. Κατά το πρώτο στάδιο, η αντίδραση S_N2 μιας αμίνης με περίσσεια CH_3I οδηγεί σε ένα ενδιάμεσο, που κατά την κατεργασία του με οξείδιο του αργύρου ως βάση στο δεύτερο στάδιο, υφίσταται αντίδραση απόσπασης E2. Παραδείγματος χάριν, η πεντυλαμίνη μετατρέπεται σε 1-πεντένιο. Προτείνετε τη δομή του ενδιαμέσου και εξηγήστε γιατί υφίσταται εύκολα απόσπαση.

$$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2NH_2 \xrightarrow[\text{2. } Ag_2O,\ H_2O]{\text{1. Περίσσεια } CH_3I} CH_3CH_2CH_2CH{=}CH_2$$

www.cup.gr

11-81 Το αντιψυχωτικό φάρμακο φλουπεντιξόλη παρασκευάζεται σύμφωνα με το παρακάτω συνθετικό σχήμα:



(α) Ποιο είναι το αλκυλο χλωρίδιο **Β** που αντιδρά με την αμίνη **Α** και σχηματίζεται η ένωση **Γ**;

(β) Η ένωση **Γ** υφίσταται κατεργασία με $SOCl_2$ και στη συνέχεια το προϊόν αντιδρά με Mg προς σχηματισμό του αντιδραστηρίου Grignard, **Δ**. Ποια είναι η δομή της ένωσης **Δ**;

(γ) Θα δούμε στην Ενότητα 19-7 ότι τα αντιδραστήρια Grignard προστίθενται σε κετόνες, όπως η **Ε**, και σχηματίζονται τριτοταγείς αλκοόλες, όπως η **ΣΤ**. Η ένωση **ΣΤ**, λόγω του νεοσχηματιζόμενου χειρόμορφου κέντρου, απαντά ως ζεύγος εναντιομερών. Σχεδιάστε τα εναντιομερή και υποδείξτε την απεικόνισή τους ως *R* ή *S*.

(δ) Δυο στερεοϊσομερή της φλουπεντιξόλης σχηματίζονται από την **ΣΤ**, αλλά στο παραπάνω σχήμα παρουσιάζεται μόνο το ένα. Σχεδιάστε και το άλλο ισομερές και προσδιορίστε τη στερεοϊσομέρειά του.

www.cup.gr

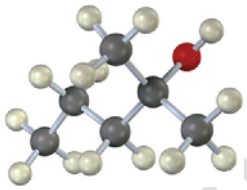
12 Προσδιορισμός της δομής: φασματομετρία μαζών και φασματοσκοπία υπερύθρου

12-1 Η ανδρική ορμόνη τεστοστερόνη περιέχει αποκλειστικά άτομα C, H και O και έχει μάζα 288,2089 amu, όπως προσδιορίζεται με φασματομετρία μαζών υψηλής ανάλυσης. Ποιος είναι ο πιθανός μοριακός τύπος της τεστοστερόνης;

12-2 Στην **ΕΙΚΟΝΑ 12-8** παρατίθενται δύο φάσματα μαζών. Το ένα αντιστοιχεί στο 2-μεθυλο-2-πεντένιο και το άλλο στο 2-εξένιο. Προσδιορίστε ποιο είναι ποιο και εξηγήστε γιατί.

12-3 Ποιες είναι οι μάζες των ιοντισμένων θραυσμάτων που παράγονται με τους ακόλουθους μηχανισμούς σχάσης;
(α) *α*-Σχάση στη 2-πεντανόνη ($CH_3COCH_2CH_2CH_3$)
(β) Αφυδάτωση της κυκλοεξανόλης
(γ) Αναδιάταξη McLafferty στην 4-μεθυλο-2-πεντανόνη [$CH_3COCH_2CH(CH_3)_2$]
(δ) *α*-Σχάση στην τριαιθυλαμίνη [$(CH_3CH_2)_3N$]

12-4 Σημειώστε τις μάζες του μητρικού ιόντος και των θραυσμάτων που θα αναμένατε στο φάσμα μαζών του παρακάτω μορίου:



12-5 Ποια ακτινοβολία έχει υψηλότερη ενέργεια, υπέρυθρη ακτινοβολία με $\lambda = 1{,}0 \times 10^{-6}$ m, ή ακτίνες X με $\lambda = 3{,}0 \times 10^{-9}$ m; Ακτινοβολία με $\nu = 4{,}0 \times 10^{9}$ Hz ή κάποια άλλη με $\lambda = 9{,}0 \times 10^{-6}$ m;

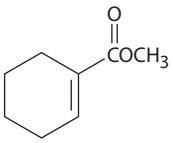
12-6 Είναι χρήσιμο να αναπτύξει κανείς μια αίσθηση για τις ποσότητες ενέργειας που αντιστοιχούν σε διαφορετικές περιοχές του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος. Υπολογίστε τις ενέργειες σε kJ/mol για κάθε μία από τις ακόλουθες μορφές ακτινοβολίας:
(α) Ακτίνες γ, με $\lambda = 5{,}0 \times 10^{-11}$ m
(β) Ακτίνες X, με $\lambda = 3{,}0 \times 10^{-9}$ m
(γ) Υπεριώδες φως, με $\nu = 6{,}0 \times 10^{15}$ Hz
(δ) Ορατό φως, με $\nu = 7{,}0 \times 10^{14}$ Hz
(ε) Υπέρυθρη ακτινοβολία, με $\lambda = 2{,}0 \times 10^{-5}$ m
(στ) Ακτινοβολία μικροκυμάτων, με $\nu = 1{,}0 \times 10^{11}$ Hz

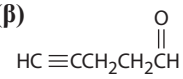
12-7 Ποιες λειτουργικές ομάδες περιέχουν πιθανότατα τα ακόλουθα μόρια;
(α) Μια ένωση με ισχυρή απορρόφηση στα 1.710 cm^{-1}
(β) Μια ένωση με ισχυρή απορρόφηση στα 1.540 cm^{-1}
(γ) Μια ένωση με ισχυρές απορροφήσεις στα 1.720 cm^{-1} και στα 2.500-3.100 cm^{-1}

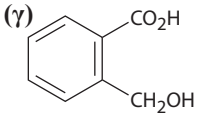
12-8 Πώς θα χρησιμοποιούσατε τη φασματοσκοπία IR για να διακρίνετε τα ισομερή στα παρακάτω ζεύγη;
(α) CH_3CH_2OH και CH_3OCH_3
(β) Κυκλοεξάνιο και 1-εξένιο
(γ) $CH_3CH_2CO_2H$ και $HOCH_2CH_2CHO$

12-9 Το φάσμα IR του φαινυλακετυλενίου παρουσιάζεται στην **ΕΙΚΟΝΑ 12-28**. Ποιες απορροφήσεις μπορείτε να ταυτοποιήσετε;

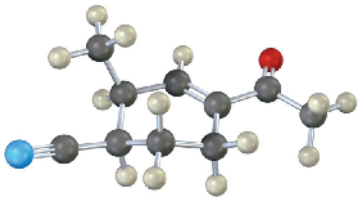
12-10 Πού μπορεί να παρουσιάζουν απορροφήσεις IR οι παρακάτω ενώσεις;

(α)


(β)


(γ)


12-11 Πού μπορεί να παρουσιάζει απορροφήσεις IR η παρακάτω ένωση;

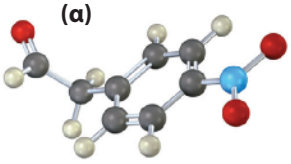


www.cup.gr

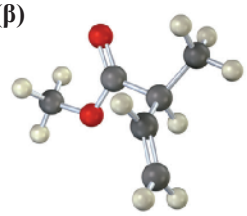
ΟΠΤΙΚΟΠΟΙΗΜΕΝΗ ΧΗΜΕΙΑ

12-12 Σε ποιες περιοχές του φάσματος IR θα αναμένατε να απορροφούν οι ακόλουθες ενώσεις;

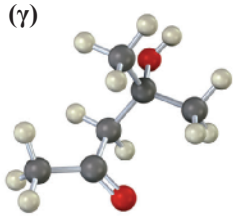
(α)



(β)

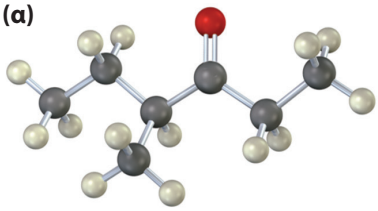


(γ)

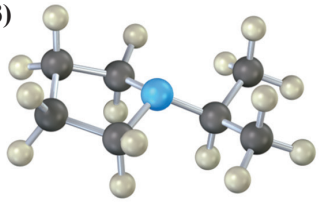


12-13 Γράψτε τις δομές των θραυσμάτων που θα αναμένατε στα φάσματα μαζών των ακόλουθων ενώσεων:

(α)



(β)



ΠΡΟΣΘΕΤΑ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ

Φασματομετρία μαζών

12-14 Προτείνετε δομές για μόρια που συμφωνούν με τα ακόλουθα φασματομετρικά δεδομένα:

(α) Ένας υδρογονάνθρακας με $M^+ = 132$

(β) Ένας υδρογονάνθρακας με $M^+ = 166$

(γ) Ένας υδρογονάνθρακας με $M^+ = 84$

12-15 Γράψτε τους μοριακούς τύπους για ενώσεις που στα φάσματα μαζών υψηλής ανάλυσης εμφανίζουν τα ακόλουθα μοριακά ιόντα. Υποθέστε ότι ενδεχομένως περιέχουν άτομα C, H, N και O. Οι ακριβείς ατομικές μάζες είναι: 1,007 83 (^{1}H), 12,000 00 (^{12}C), 14,003 07 (^{14}N), 15,994 91 (^{16}O)

(α) $M^+ = 98{,}0844$ **(β)** $M^+ = 123{,}0320$

12-16 Η καμφορά, μια κορεσμένη μονοκετόνη που απαντά στο αιθέριο έλαιο του ασιατικού καμφορόδενδρου, χρησιμοποιείται, μεταξύ άλλων, ως εντομοαπωθητικό και στην τεχνική της ταρίχευσης. Εάν η καμφορά έχει $M^+ = 152{,}1201$ στο φάσμα μαζών υψηλής ανάλυσης, ποιος είναι ο μοριακός της τύπος; Πόσους δακτυλίους έχει το μόριο της καμφοράς;

12-17 Ο «*κανόνας του αζώτου*» στη φασματομετρία μαζών υπαγορεύει ότι μια ένωση με περιττό αριθμό ατόμων αζώτου θα έχει και μοριακό ιόν με περιττό αριθμό. Αντίθετα, μια ένωση με άρτιο αριθμό ατόμων αζώτου θα έχει μοριακό ιόν με άρτιο αριθμό. Εξηγήστε.

12-18 Σύμφωνα με τον κανόνα του αζώτου (Πρόβλημα 12-17), ποιος είναι ο μοριακός τύπος της πυριδίνης, για την οποία $M^+ = 79$;

12-19 Η νικοτίνη είναι μια διαμινο ένωση που απομονώνεται από τα αποξηραμένα φύλλα του καπνού. Έχει δύο δακτυλίους και $M^+ = 162{,}1157$ στο φάσμα μαζών υψηλής ανάλυσης. Προτείνετε τον μοριακό τύπο της νικοτίνης και υπολογίστε τον αριθμό των διπλών δεσμών της.

12-20 Η ορμόνη κορτιζόνη περιέχει C, H και O, και εμφανίζει μοριακό ιόν σε $M^+ = 360{,}1937$ στο φάσμα μαζών υψηλής ανάλυσης. Ποιος είναι ο μοριακός τύπος της κορτιζόνης; (Ο βαθμός ακορεστότητας της κορτιζόνης είναι 8.)

12-21 Η ταυτοποίηση των αλογονωμένων ενώσεων γίνεται με ιδιαίτερη ευκολία από τα φάσματα μαζών τους, επειδή στη φύση και το χλώριο και το βρώμιο αποτελούν μείγματα δύο ισοτόπων που απαντούν σε μεγάλη αφθονία. Θυμηθείτε ότι το χλώριο απαντά ως ^{35}Cl (75,8%) και ^{37}Cl (24,2%), ενώ το βρώμιο απαντά ως ^{79}Br (50,7%) και ^{81}Br (49,3%). Σε ποιες τιμές *m/z* παρατηρούνται τα μοριακά ιόντα των ακόλουθων ενώσεων; Ποιες είναι οι σχετικές εκατοστιαίες αναλογίες κάθε μοριακού ιόντος;

(α) Βρωμομεθάνιο, CH_3Br **(β)** 1-Χλωροεξάνιο, $C_6H_{13}Cl$

12-22 Γνωρίζοντας τη φυσική αφθονία των δευτερευόντων ισοτόπων, είναι δυνατόν να υπολογιστούν τα σχετικά ύψη των κορυφών M^+ και M+1. Αν ο ^{13}C έχει φυσική αφθονία 1,10%, ποια είναι τα σχετικά ύψη των κορυφών M^+ και M+1 στο φάσμα μαζών του βενζολίου, C_6H_6;

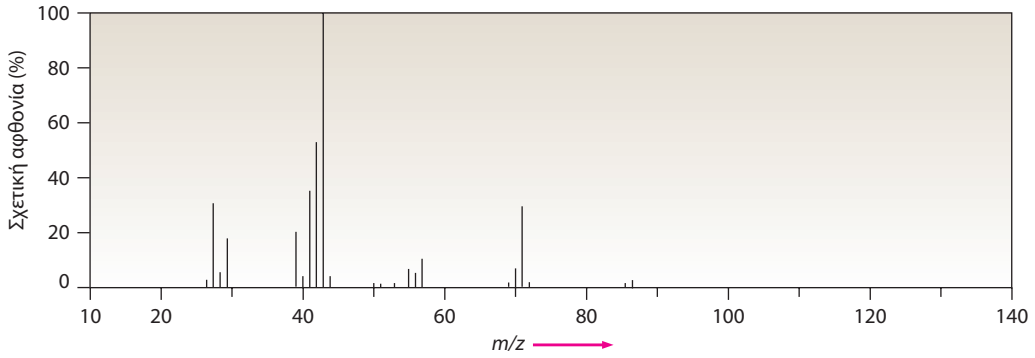
12-23 Προτείνετε δομές για ενώσεις που συμφωνούν με τα ακόλουθα δεδομένα:

(α) Μια κετόνη με $M^+ = 86$ και θραύσματα σε $m/z = 71$ και $m/z = 43$

(β) Μια αλκοόλη με $M^+ = 88$ και θραύσματα σε $m/z = 73$, $m/z = 70$ και $m/z = 59$

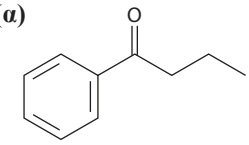
www.cup.gr

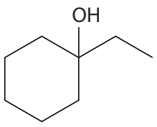
12-24 Το 2-μεθυλοπεντάνιο (C_6H_{14}) εμφανίζει το ακόλουθο φάσμα μαζών. Ποια κορυφή αντιστοιχεί στο M^+; Ποια είναι η βασική κορυφή; Προτείνετε δομές για τα ιοντικά θραύσματα με *m/z* = 71, 57, 43 και 29. Γιατί η βασική κορυφή έχει τη συγκεκριμένη μάζα;

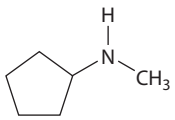


12-25 Υποθέστε ότι βρίσκεστε στο εργαστήριο και πραγματοποιείτε την καταλυτική υδρογόνωση του κυκλοεξενίου σε κυκλοεξάνιο. Πώς θα χρησιμοποιήσετε ένα φασματόμετρο μαζών για να προσδιορίσετε την ολοκλήρωση της αντίδρασης;

12-26 Ποια θραύσματα θα αναμένατε στα φάσματα μαζών των παρακάτω ενώσεων;

(α)


(β)


(γ)


Φασματοσκοπία υπερύθρου

12-27 Πώς θα χρησιμοποιούσατε τη φασματοσκοπία IR για να διακρίνετε τα ακόλουθα τρία ισομερή: 1-βουτύνιο, 1,3-βουταδιένιο και 2-βουτύνιο;

12-28 Θα αναμένατε δύο εναντιομερή, όπως το (*R*)-2-βρωμοβουτάνιο και το (*S*)-2-βρωμοβουτάνιο, να έχουν ταυτόσημα ή διαφορετικά φάσματα IR; Εξηγήστε.

12-29 Θα αναμένατε δύο διαστερεομερή, όπως το *meso*-2,3-διβρωμοβουτάνιο και το (2*R*,3*R*)-διβρωμοβουτάνιο, να έχουν ταυτόσημα ή διαφορετικά φάσματα IR; Εξηγήστε.

12-30 Προτείνετε δομές για ενώσεις που ανταποκρίνονται στις ακόλουθες περιγραφές:

(α) C_5H_8, με απορροφήσεις IR στα 3.300 και 2.150 cm^{-1}

(β) C_4H_8O, με ισχυρή απορρόφηση IR στα 3.400 cm^{-1}

(γ) C_4H_8O, με ισχυρή απορρόφηση IR στα 1.715 cm^{-1}

(δ) C_8H_{10}, με απορροφήσεις IR στα 1.600 και 1.500 cm^{-1}

12-31 Πώς θα χρησιμοποιούσατε τη φασματοσκοπία IR για να διακρίνετε μεταξύ τους τα ισομερή στα ακόλουθα ζεύγη;

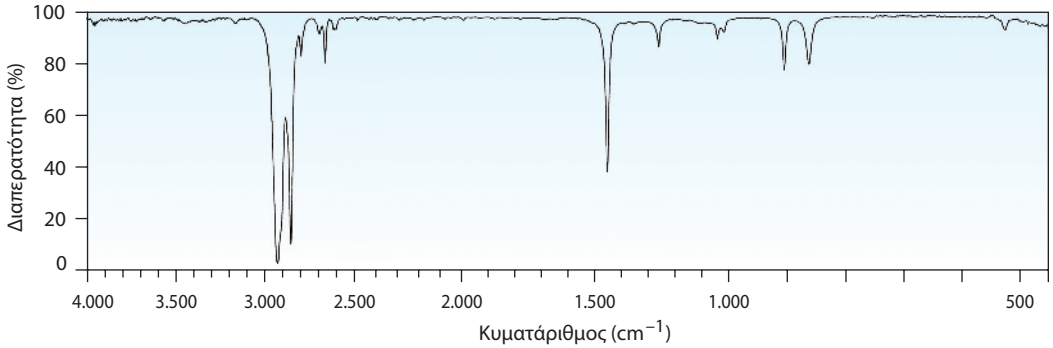
(α) $HC{\equiv}CCH_2NH_2$ και $CH_3CH_2C{\equiv}N$

(β) CH_3COCH_3 και CH_3CH_2CHO

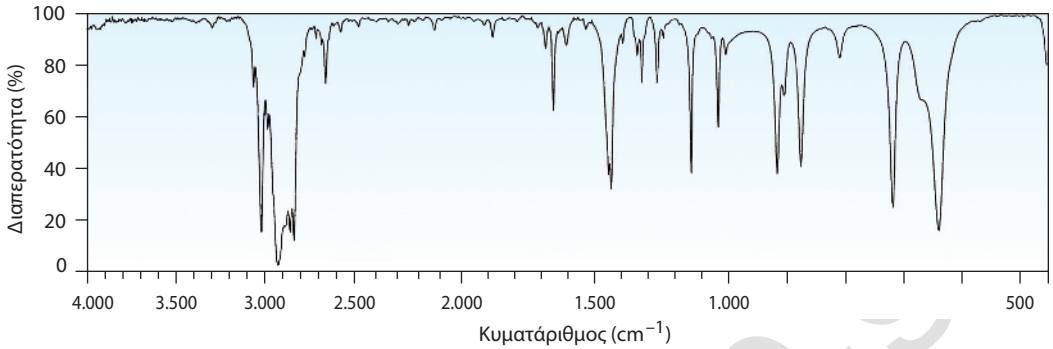
www.cup.gr

12-32 Από τα παρακάτω δύο φάσματα υπερύθρου, το ένα αντιστοιχεί στο κυκλοεξάνιο και το άλλο στο κυκλοεξένιο. Ταυτοποιήστε τα, τεκμηριώνοντας την απάντησή σας.

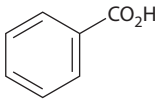
(α)

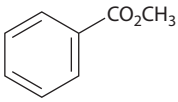


(β)

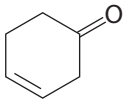


12-33 Σε ποιους κατά προσέγγιση κυματάριθμους θα αναμένατε να εμφανίζουν απορρόφηση IR οι παρακάτω ενώσεις;

(α) 

(β) 

(γ)

(δ) 

(ε) $CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_2CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}OCH_3$

12-34 Πώς θα χρησιμοποιούσατε τη φασματοσκοπία IR για να διακρίνετε μεταξύ τους τα συντακτικά ισομερή στα παρακάτω ζεύγη;

(α) $CH_3C{\equiv}CCH_3$ και $CH_3CH_2C{\equiv}CH$

(β) $CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH{=}CHCH_3$ και $CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_2CH{=}CH_2$

(γ) $H_2C{=}CHOCH_3$ και CH_3CH_2CHO

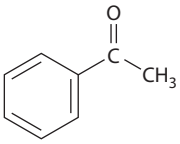
12-35 Σε ποιους κατά προσέγγιση κυματάριθμους θα αναμένατε να εμφανίζουν απορρόφηση IR οι ακόλουθες ενώσεις;

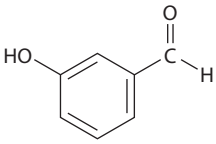
(α) $CH_3CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3$

(β) $CH_3\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}HCH_2C{\equiv}CH$

(γ) $CH_3\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}HCH_2CH{=}CH_2$

(δ) $CH_3CH_2CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}OCH_3$

(ε) 

(στ) 

12-36 Υποθέστε ότι πραγματοποιείτε την αφυδάτωση της 1-μεθυλοκυκλοεξανόλης προς σχηματισμό 1-μεθυλοκυκλοεξενίου. Πώς θα χρησιμοποιούσατε τη φασματοσκοπία υπερύθρου για να προσδιορίσετε την ολοκλήρωση της αντίδρασης;

12-37 Υποθέστε ότι πραγματοποιείτε την απόσπαση υδροβρωμίου με επίδραση βάσης από το 3-βρωμο-3-μεθυλοπεντάνιο (Ενότητα 11-7) προς σχηματισμό ενός αλκενίου. Πώς θα χρησιμοποιούσατε τη φασματοσκοπία IR για να διαπιστώσετε ποιο από τα τρία δυνατά προϊόντα απόσπασης σχηματίζεται, συμπεριλαμβανόμενων και των ισομερών *E*/*Z*;

www.cup.

Γενικά προβλήματα

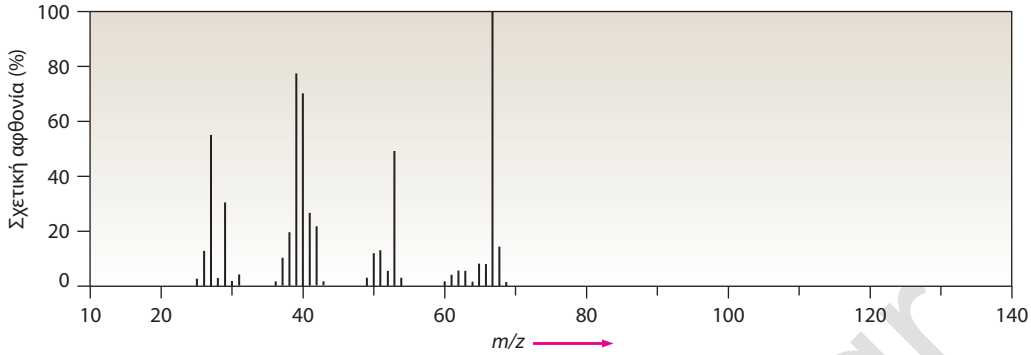
12-38 Ποιος είναι ισχυρότερος, ο δεσμός C=O ενός εστέρα (1.735 cm^{-1}) ή ο δεσμός C=O μιας κορεσμένης κετόνης (1.715 cm^{-1}); Εξηγήστε.

12-39 Η καρβόνη είναι μια ακόρεστη κετόνη στην οποία οφείλεται η οσμή του δυόσμου. Εάν η καρβόνη έχει $M^+ = 150$ στο φάσμα μαζών της και περιέχει τρεις διπλούς δεσμούς και έναν δακτύλιο, ποιος είναι ο μοριακός της τύπος;

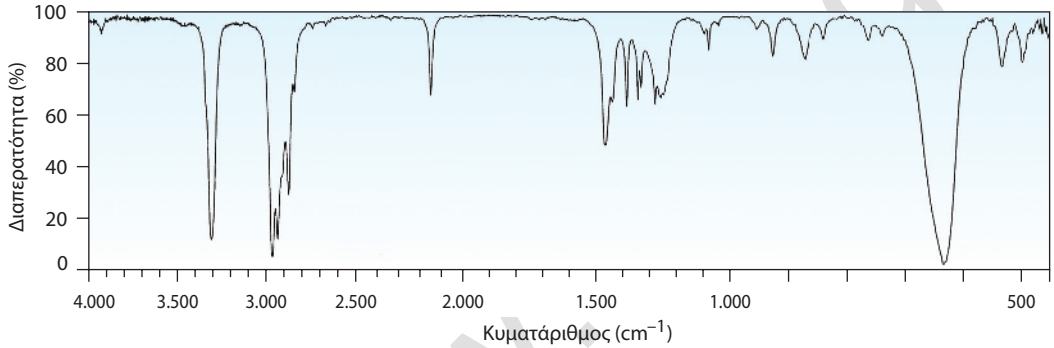
12-40 Η καρβόνη (Πρόβλημα 12-39) έχει μια ισχυρή απορρόφηση IR στα 1.690 cm^{-1}. Τι είδους κετονικό καρβονύλιο περιέχει;

12-41 Παρακάτω παρατίθενται τα φάσματα μαζών (**α**) και IR (**β**) ενός άγνωστου υδρογονάνθρακα. Προτείνετε όσο το δυνατόν περισσότερες πιθανές δομές.

(α)

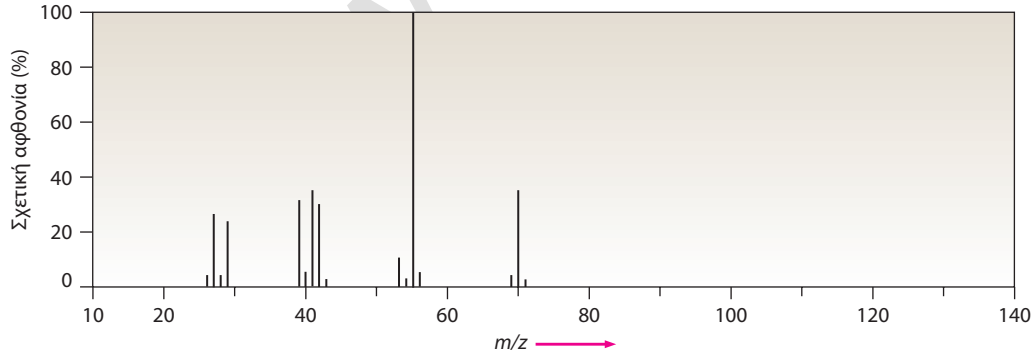


(β)

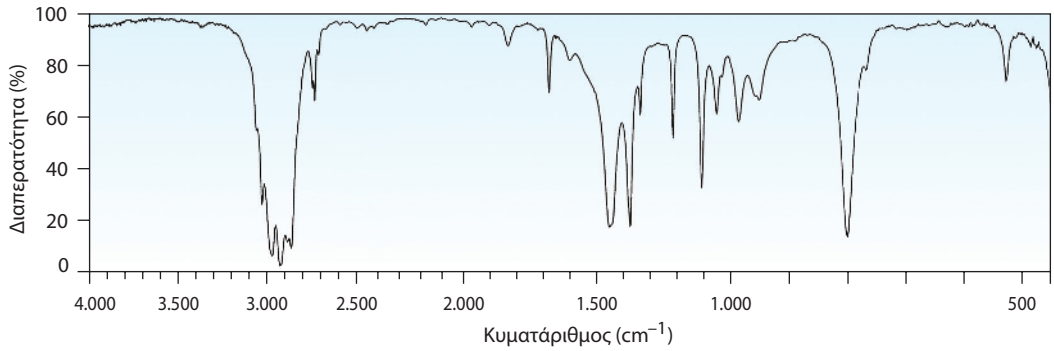


12-42 Παρακάτω παρατίθενται τα φάσματα μαζών (**α**) και IR (**β**) ενός άλλου άγνωστου υδρογονάνθρακα. Προτείνετε όσο το δυνατόν περισσότερες πιθανές δομές.

(α)



(β)

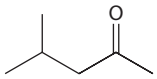


12-43 Προτείνετε δομές για ενώσεις που να ανταποκρίνονται στις ακόλουθες περιγραφές:

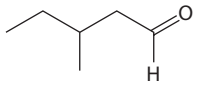
(α) Μια οπτικώς ενεργή ένωση $C_5H_{10}O$, με απορρόφηση IR στα 1.730 cm^{-1}

(β) Μια οπτικώς ανενεργή ένωση C_5H_9N, με απορρόφηση IR στα 2.215 cm^{-1}

12-44 Οι 4-μεθυλο-2-πεντανόνη και 3-μεθυλοπεντανάλη είναι ισομερείς ενώσεις. Εξηγήστε τον τρόπο με τον οποίο θα μπορούσατε να τις διακρίνετε χρησιμοποιώντας φασματομετρία μαζών και φασματοσκοπία υπερύθρου.

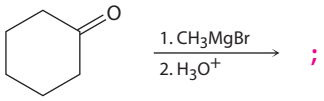


4-Μεθυλο-2-πεντανόνη



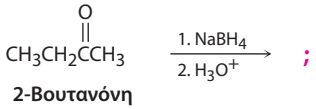
3-Μεθυλοπεντανάλη

12-45 Τα αντιδραστήρια Grignard πραγματοποιούν με τις κετόνες μια γενική και πολύ χρήσιμη αντίδραση. Παραδείγματος χάριν, το μεθυλομαγνησιο βρωμίδιο αντιδρά με την κυκλοεξανόνη και σχηματίζεται ένα προϊόν με μοριακό τύπο $C_7H_{14}O$. Ποια είναι η δομή αυτού του προϊόντος, δεδομένου ότι παρουσιάζει μια απορρόφηση IR στα 3.400 cm^{-1};



Κυκλοεξανόνη

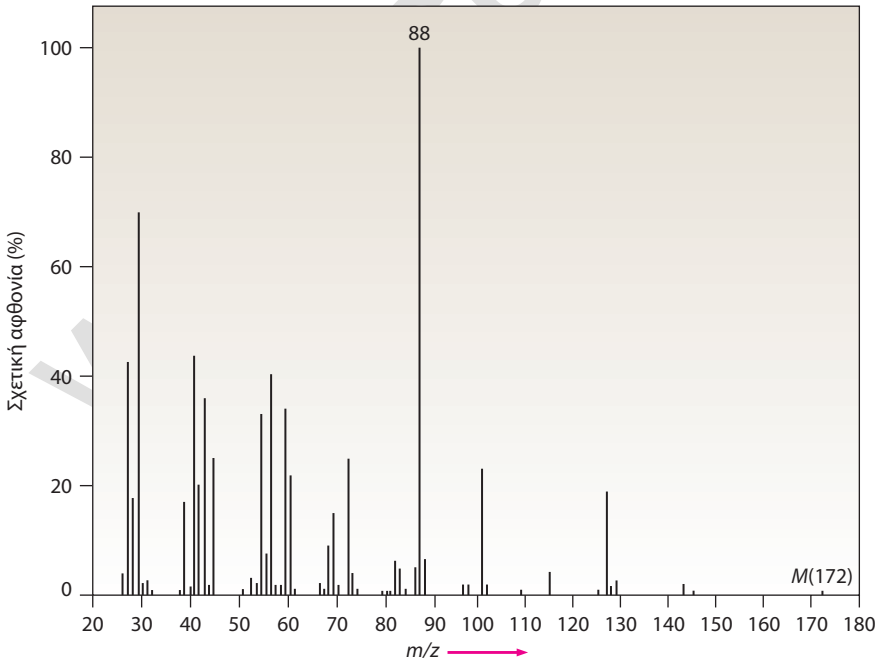
12-46 Οι κετόνες ανάγονται όταν υποστούν κατεργασία με βοροϋδρίδιο του νατρίου, $NaBH_4$. Ποια είναι η δομή του προϊόντος που σχηματίζεται από την αντίδραση της 2-βουτανόνης με $NaBH_4$, δεδομένου ότι εμφανίζει απορρόφηση IR στα 3.400 cm^{-1} και $M^+ = 74$ στο φάσμα μαζών;



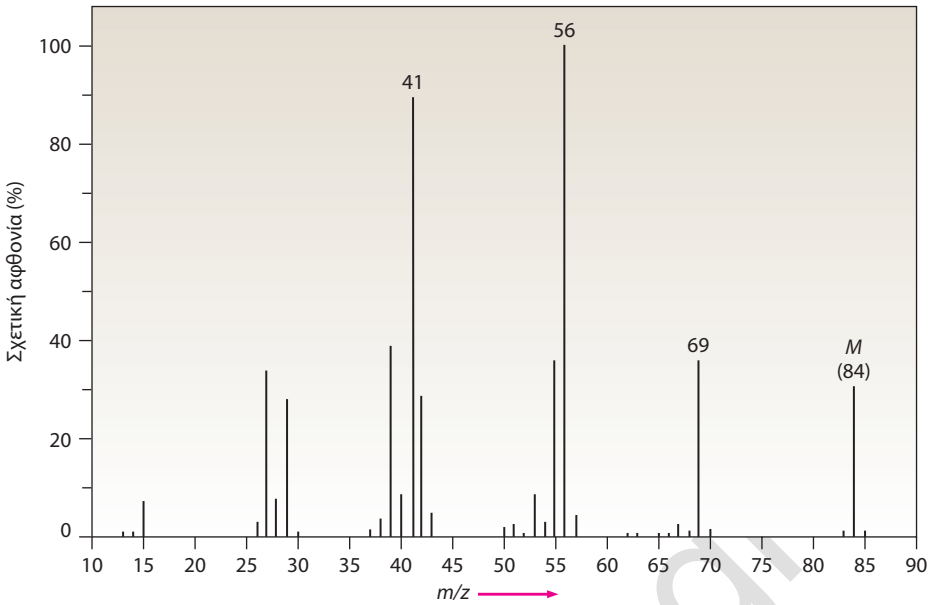
2-Βουτανόνη

12-47 Τα νιτρίλια (RCN) υδρολύονται όταν θερμανθούν με υδατικά διαλύματα οξέων. Ποια είναι η δομή της ένωσης που σχηματίζεται κατά την υδρόλυση του προπανονιτριλίου, $CH_3CH_2C{\equiv}N$, δεδομένου ότι εμφανίζει απορροφήσεις IR στην περιοχή 2.500-3.100 cm^{-1} και στα 1.710 cm^{-1}, και έχει $M^+ = 74$;

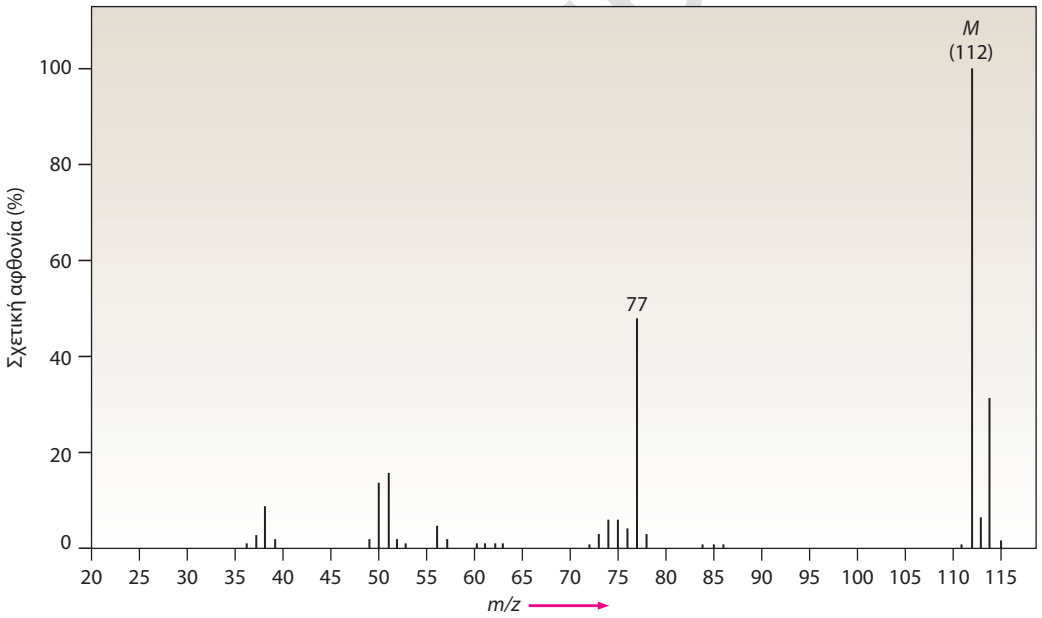
12-48 Το φάσμα υπερύθρου της ένωσης με το ακόλουθο φάσμα μαζών δεν παρουσιάζει σημαντική απορρόφηση πάνω από 3.000 cm^{-1}. Υπάρχει μια χαρακτηριστική κορυφή κοντά στα 1.740 cm^{-1} και άλλη μία ισχυρή κορυφή κοντά στα 1.200 cm^{-1}. Προτείνετε μια δομή συμβατή με τα δεδομένα.



12-49 Το φάσμα υπερύθρου της ένωσης με το ακόλουθο φάσμα μαζών παρουσιάζει μια κορυφή μέτριας έντασης κοντά στα 1.650 cm^{-1}. Υπάρχει ακόμη μια απορρόφηση οφειλόμενη σε κάμψη εκτός επιπέδου του δεσμού C—H κοντά στα 880 cm^{-1}. Προτείνετε μια δομή συμβατή με τα δεδομένα.



12-50 Το φάσμα υπερύθρου της ένωσης με το ακόλουθο φάσμα μαζών παρουσιάζει ισχυρές απορροφήσεις στα 1.584, 1.478 και 1.446 cm^{-1}. Προτείνετε μια δομή συμβατή με τα δεδομένα.



13 Προσδιορισμός της δομής: φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού

13-1 Η απαιτούμενη ενέργεια για την αναστροφή του σπιν ενός πυρήνα εξαρτάται από την ένταση του εξωτερικού μαγνητικού πεδίου, όσο και από το είδος του πυρήνα. Σε ισχύ πεδίου 4,7 T, απαιτείται ενέργεια rf 200 MHz για τον συντονισμό ενός πυρήνα ^{1}H, αλλά ενέργεια μόλις 187 MHz για να συντονιστεί ένας πυρήνας ^{19}F. Υπολογίστε την ποσότητα ενέργειας που απαιτείται για την αναστροφή σπιν ενός πυρήνα ^{19}F. Είναι υψηλότερη ή χαμηλότερη από την ενέργεια που απαιτείται για την αναστροφή σπιν ενός πυρήνα ^{1}H;

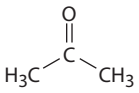
13-2 Υπολογίστε την απαιτούμενη ενέργεια για την αναστροφή σπιν ενός πρωτονίου σε ένα φασματόμετρο που λειτουργεί στα 300 MHz. Η αύξηση της συχνότητας του φασματομέτρου από τα 200 MHz στα 300 MHz αυξάνει ή ελαττώνει την ενέργεια που απαιτείται για τον συντονισμό του πρωτονίου;

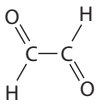
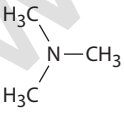
13-3 Εξηγήστε γιατί το 2-χλωροπροπένιο εμφανίζει απορροφήσεις για τρία είδη πρωτονίων στο φάσμα ^{1}H NMR.

13-4 Οι παρακάτω κορυφές ^{1}H NMR καταγράφηκαν σε ένα φασματόμετρο των 200 MHz. Μετατρέψτε κάθε μία σε μονάδες *δ*.
(α) $CHCl_3$ – 1.454 Hz **(β)** CH_3Cl – 610 Hz **(γ)** CH_3OH – 693 Hz **(δ)** CH_2Cl_2 – 1.060 Hz

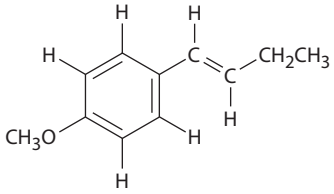
13-5 Όταν το φάσμα ^{1}H NMR της ακετόνης, CH_3COCH_3, καταγράφεται σε όργανο 200 MHz, παρατηρείται μία μοναδική οξεία κορυφή στα 2,1 *δ*.
(α) Σε πόσα Hz αριστερά του TMS αντιστοιχεί το σήμα συντονισμού της ακετόνης;
(β) Αν το φάσμα ^{1}H NMR της ακετόνης καταγραφόταν σε όργανο 500 MHz, ποια θα ήταν η θέση απορρόφησης σε μονάδες *δ*;
(γ) Σε πόσα Hz αριστερά του TMS αντιστοιχεί αυτή η απορρόφηση σε όργανο 500 MHz;

13-6 Κάθε μία από τις ακόλουθες ενώσεις εμφανίζει μία μόνο κορυφή στο φάσμα ^{1}H NMR. Πού περίπου θα αναμένατε να απορροφούν;

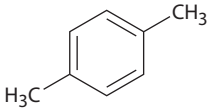
(α)
(β) 
(γ)

(δ) CH_2Cl_2
(ε) 
(στ) 

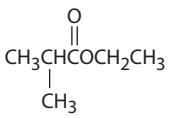
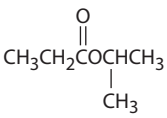
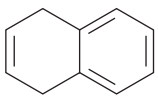
13-7 Προσδιορίστε τα διαφορετικά είδη πρωτονίων στο παρακάτω μόριο και υποδείξτε πού θα αναμένατε να απορροφά το κάθε ένα.



13-8 Πόσες κορυφές θα αναμένατε στο φάσμα ^{1}H NMR του 1,4-διμεθυλοβενζολίου (*p*-ξυλολίου); Ποιον λόγο εμβαδών κορυφών θα αναμένατε κατά την ολοκλήρωση του φάσματος; Χρησιμοποιήστε τον Πίνακα 13-3 για τις κατά προσέγγιση τιμές των χημικών μετατοπίσεων και σχεδιάστε το φάσμα. (Θυμηθείτε από την **Ενότητα 2-4** ότι οι αρωματικοί δακτύλιοι έχουν δύο δομές συντονισμού).


***p*-Ξυλόλιο**

13-9 Τι είδος σχάσης θα αναμένατε για κάθε πρωτόνιο στα παρακάτω μόρια;
(α) $CHBr_2CH_3$ **(β)** $CH_3OCH_2CH_2Br$ **(γ)** $ClCH_2CH_2CH_2Cl$

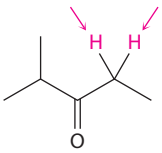
(δ) 
(ε) 
(στ) 

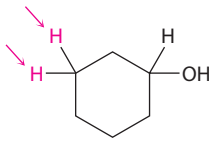
www.cup.gr

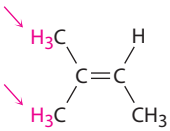
13-10 Σχεδιάστε δομές μορίων που ανταποκρίνονται στα παρακάτω δεδομένα:
(α) C_2H_6O, με μια απλή κορυφή **(β)** C_3H_7Cl, με μια διπλή και μια επταπλή
(γ) $C_4H_8Cl_2O$, με δύο τριπλές **(δ)** $C_4H_8O_2$, με μια απλή, μια τριπλή και μια τετραπλή

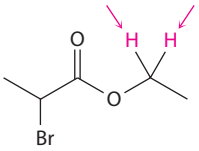
13-11 Το ολοκληρωμένο φάσμα ^{1}H NMR μιας ένωσης με μοριακό τύπο $C_4H_{10}O$ απεικονίζεται στην **ΕΙΚΟΝΑ 13-11**. Προτείνετε μια δομή που να συμφωνεί με τα δεδομένα.

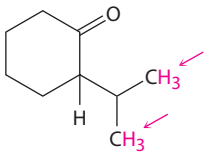
13-12 Αναγνωρίστε σε κάθε μόριο τα υποδεικνυόμενα πρωτόνια ως μη σχετιζόμενα, ομοτοπικά, εναντιοτοπικά ή διαστερεοτοπικά:

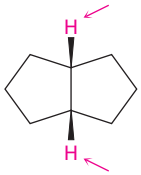
(α)


(β)


(γ)


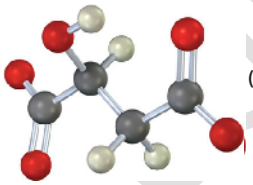
(δ)


(ε)


(στ)


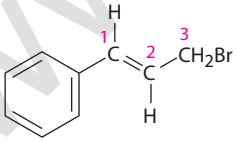
13-13 Πόσα είδη ηλεκτρονιακώς μη ισοδύναμων πρωτονίων υπάρχουν στις ακόλουθες ενώσεις, και κατά συνέπεια πόσες απορροφήσεις NMR θα αναμένατε για κάθε μία;
(α) CH_3CH_2Br **(β)** $CH_3OCH_2CH(CH_3)_2$ **(γ)** $CH_3CH_2CH_2NO_2$
(δ) Μεθυλοβενζόλιο **(ε)** 2-Μεθυλο-1-βουτένιο **(στ)** *cis*-3-Εξένιο

13-14 Εξηγήστε πόσες απορροφήσεις θα αναμένατε στο φάσμα ^{1}H NMR του (*S*)-μηλικού διανιόντος, ενός ενδιαμέσου κατά τον μεταβολισμό των υδατανθράκων.



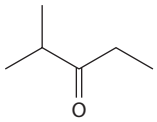
(*S*)-Μηλικό διανιόν

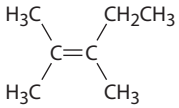
13-15 Το 3-βρωμο-1-φαινυλο-1-προπένιο εμφανίζει ένα πολύπλοκο φάσμα NMR, στο οποίο το βινυλικό πρωτόνιο του C2 υφίσταται σύζευξη τόσο με το βινυλικό πρωτόνιο του C1 (J = 16 Hz) όσο και με τα μεθυλενικά πρωτόνια του C3 (J = 8 Hz). Σχεδιάστε ένα δενδρόγραμμα για το σήμα του πρωτονίου του C2 και εξηγήστε γιατί παρατηρείται μια πολλαπλή απορρόφηση με πέντε κορυφές.



3-Βρωμο-1-φαινυλο-1-προπένιο

13-16 Πώς θα χρησιμοποιήσετε τη φασματοσκοπία ^{1}H NMR, έτσι ώστε να προσδιορίσετε την τοποχημεία της ηλεκτρονιόφιλης προσθήκης στα αλκένια; Παραδείγματος χάριν, από την προσθήκη HCl στο 1-μεθυλοκυκλοξένιο σχηματίζεται 1-χλωρο-1-μεθυλοκυκλοεξάνιο ή το 1-χλωρο-2-μεθυλοκυκλοεξάνιο;

13-17 Προβλέψτε τον αριθμό των απορροφήσεων που θα αναμένατε στα φάσματα ^{13}C NMR των παρακάτω ενώσεων:
(α) Μεθυλοκυκλοπεντάνιο **(β)** 1-Μεθυλοκυκλοεξένιο
(γ) 1,2-Διμεθυλοβενζόλιο **(δ)** 2-Μεθυλο-2-βουτένιο
(ε)


(στ)


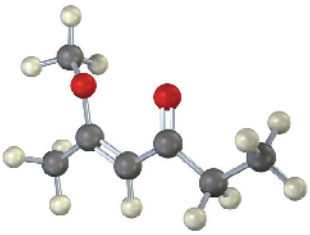
13-18 Προτείνετε δομές ενώσεων που συμφωνούν με τις παρακάτω περιγραφές:
(α) Ένας υδρογονάνθρακας με επτά κορυφές στο φάσμα ^{13}C NMR
(β) Μια ένωση με έξι άτομα άνθρακα και πέντε μόνο κορυφές στο φάσμα ^{13}C NMR
(γ) Μια ένωση με τέσσερα άτομα άνθρακα και τρεις κορυφές στο φάσμα ^{13}C NMR

13-19 Προσδιορίστε τις απορροφήσεις των ανθράκων στο φάσμα ^{13}C NMR του προπανοϊκού μεθυλεστέρα, $CH_3CH_2CO_2CH_3$ **(ΕΙΚΟΝΑ 13-19)**.

13-20 Προσδιορίστε τη χημική μετατόπιση για κάθε άνθρακα στην 6-μεθυλο-5-επτεν-2-όλη (Εικόνα 13-20).

www.eap.gr

13-21 Εκτιμήστε τη χημική μετατόπιση για κάθε άνθρακα στο παρακάτω μόριο. Προβλέψτε ποιοι άνθρακες θα εμφανίζονται στο φάσμα DEPT-90 και ποιοι θα δώσουν θετικές ή αρνητικές κορυφές στο φάσμα DEPT-135.



13-22 Προτείνετε μια δομή για έναν αρωματικό υδρογονάνθρακα, $C_{11}H_{16}$, που έχει τα ακόλουθα φασματοσκοπικά δεδομένα ^{13}C NMR:

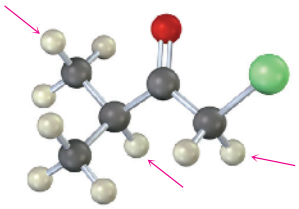
Φάσμα αποσύζευξης ευρείας ζώνης ^{13}C NMR: 29,5 - 31,8 - 50,2 - 125,5 - 127,5 - 130,3 - 139,8 δ
DEPT-90: 125,5 - 127,5 - 130,3 δ
DEPT-135: θετικές κορυφές στα 29,5 - 125,5 - 127,5 - 130,3 δ και αρνητική κορυφή στα 50,2 δ

13-23 Στην **Ενότητα 9-3** είδαμε ότι η προσθήκη HBr στα ακραία αλκύνια οδηγεί στον σχηματισμό του κατά Markovnikov προϊόντος, όπου το Br συνδέεται με τον περισσότερο υποκατεστημένο άνθρακα. Πώς θα χρησιμοποιούσατε τη φασματοσκοπία ^{13}C NMR για να ταυτοποιήσετε το προϊόν της προσθήκης ενός ισοδύναμου HBr στο 1-εξύνιο;

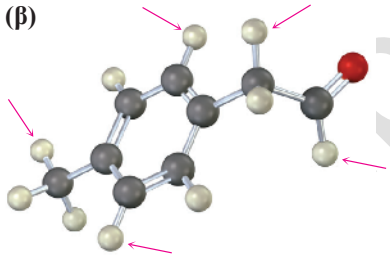
ΟΠΤΙΚΟΠΟΙΗΜΕΝΗ ΧΗΜΕΙΑ

13-24 Σε πόσες κορυφές θα αναμένατε να σχάζονται οι απορροφήσεις ^{1}H NMR των υποδεικνυόμενων πρωτονίων; (πράσινο = Cl)

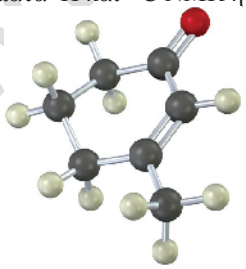
(α)



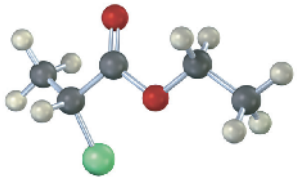
(β)



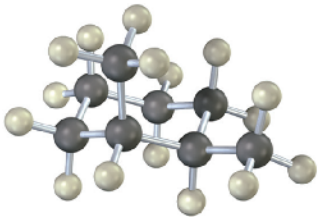
13-25 Πόσες απορροφήσεις θα αναμένατε να έχει στα φάσματα ^{1}H και ^{13}C NMR η παρακάτω ένωση;



13-26 Σχεδιάστε κατά προσέγγιση τα φάσματα ^{1}H και ^{13}C NMR που θα αναμένατε να έχει η παρακάτω ένωση (πράσινο = Cl):



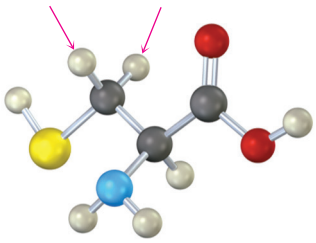
13-27 Πόσα είδη ηλεκτρονιακά μη ισοδύναμων πρωτονίων και ανθράκων υπάρχουν στην παρακάτω ένωση; Μην ξεχνάτε ότι οι δακτύλιοι του κυκλοεξανίου υφίστανται ταχύτατη αναστροφή στη διαμόρφωση του ανακλίντρου.



www.ep.gr

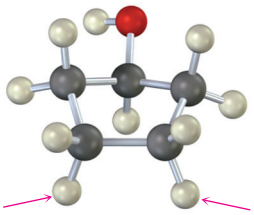
13-28 Προσδιορίστε στα παρακάτω μόρια τα υποδεικνυόμενα πρωτόνια ως: μη σχετιζόμενα, ομοτοπικά, εναντιοτοπικά ή διαστερεοτοπικά.

(α)



Κυστεΐνη

(β)



ΠΡΟΣΘΕΤΑ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ

Χημικές μετατοπίσεις και φασματοσκοπία NMR

13-29 Οι παρακάτω απορροφήσεις ^{1}H NMR προέρχονται από ένα φασματόμετρο 200 MHz και δίνονται σε hertz αριστερά του TMS. Μετατρέψτε τις απορροφήσεις αυτές σε τιμές *δ*.

(α) 436 Hz **(β)** 956 Hz **(γ)** 1.504 Hz

13-30 Οι παρακάτω απορροφήσεις ^{1}H NMR προέρχονται από ένα φασματόμετρο 300 MHz. Μετατρέψτε τις χημικές μετατοπίσεις από μονάδες *δ* σε hertz αριστερά του TMS.

(α) 2,1 *δ* **(β)** 3,45 *δ* **(γ)** 6,30 *δ* **(δ)** 7,70 *δ*

13-31 Σε φασματόμετρο 200 MHz, το χλωροφόρμιο ($CHCl_3$) εμφανίζει μία απλή οξεία απορρόφηση στα 7,3 *δ*.

(α) Σε πόσα ppm αριστερά του TMS απορροφά το χλωροφόρμιο;

(β) Σε πόσα hertz αριστερά του TMS θα αναμένατε να απορροφά το χλωροφόρμιο, εάν η μέτρηση πραγματοποιηθεί σε φασματόμετρο των 360 MHz;

(γ) Ποια θα είναι η θέση της απορρόφησης του χλωροφορμίου σε μονάδες *δ*, εάν η μέτρηση πραγματοποιηθεί σε φασματόμετρο 360 MHz;

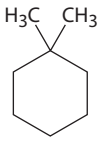
13-32 Για ποιον λόγο θεωρείτε ότι οι τυχαίες επικαλύψεις των σημάτων είναι πολύ πιο συχνές στα φάσματα ^{1}H NMR παρά στα φάσματα ^{13}C NMR;

13-33 Ένας πυρήνας που απορροφά στα 6,50 *δ* είναι περισσότερο ή λιγότερο προστατευμένος από έναν πυρήνα που απορροφά στα 3,20 *δ*; Ο πυρήνας που απορροφά στα 6,50 *δ* σε σχέση με εκείνον που απορροφά στα 3,20 *δ* απαιτεί πιο ισχυρό ή πιο ασθενές εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο ώστε να συντονιστεί;

Φασματοσκοπία ^{1}H NMR

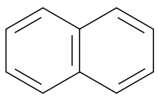
13-34 Πόσα είδη μη ισοδύναμων πρωτονίων υπάρχουν σε κάθε ένα από τα παρακάτω μόρια;

(α)



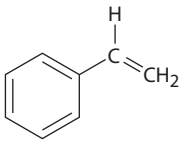
(β) $CH_3CH_2CH_2OCH_3$

(γ)



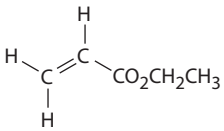
Ναφθαλένιο

(δ)



Στυρένιο

(ε)



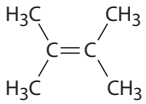
Ακρυλικός αιθυλεστέρας

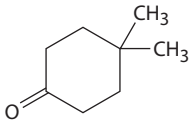
13-35 Όλες οι παρακάτω ενώσεις εμφανίζουν μια απλή κορυφή στο φάσμα ^{1}H NMR. Κατατάξτε τις κατά σειρά αυξανόμενης χημικής μετατόπισης.

CH_4, CH_2Cl_2, κυκλοεξάνιο, CH_3COCH_3, $H_2C{=}CH_2$, βενζόλιο

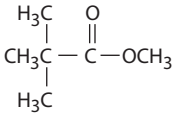
www.cup.gr

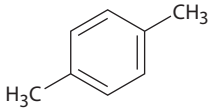
13-36 Πόσα σήματα θα αναμένατε να παρουσιάζει κάθε ένα από τα ακόλουθα μόρια στα φάσματα ^{1}H και ^{13}C;

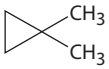
(α) 

(β) 

(γ)

(δ) 

(ε) 

(στ) 

13-37 Προτείνετε δομές για ενώσεις που έχουν τους παρακάτω μοριακούς τύπους και εμφανίζουν μόνο μία κορυφή στο φάσμα ^{1}H NMR:

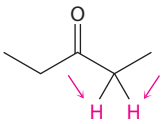
(α) C_5H_{12} **(β)** C_5H_{10} **(γ)** $C_4H_8O_2$

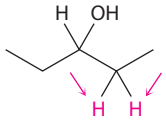
13-38 Προβλέψτε τον τύπο σχάσης (πολλαπλότητα) για κάθε είδος υδρογόνου στα ακόλουθα μόρια:

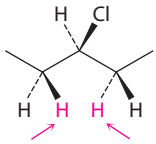
(α) $(CH_3)_3CH$ **(β)** $CH_3CH_2COOCH_3$ **(γ)** *trans*-2-Βουτένιο

13-39 Προβλέψτε τον τύπο σχάσης (πολλαπλότητα) για κάθε είδος υδρογόνου στον προπανοϊκό ισοπροπυλεστέρα, $CH_3CH_2COOCH(CH_3)_2$.

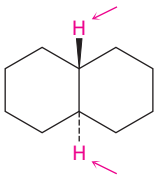
13-40 Προσδιορίστε τα υποδεικνυόμενα πρωτόνια ως μη σχετιζόμενα, ομοτοπικά, εναντιοτοπικά ή διαστερεοτοπικά:

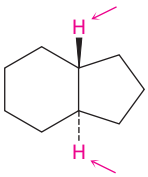
(α) 

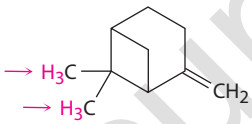
(β) 

(γ) 

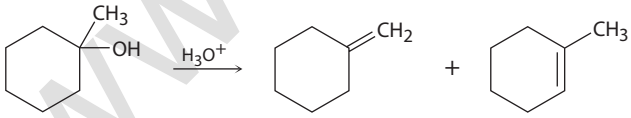
13-41 Προσδιορίστε τα υποδεικνυόμενα πρωτόνια ως μη σχετιζόμενα, ομοτοπικά, εναντιοτοπικά ή διαστερεοτοπικά:

(α) 

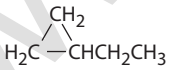
(β) 

(γ) 

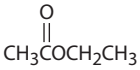
13-42 Στην καταλυόμενη από οξέα αφυδάτωση της 1-μεθυλοκυκλοεξανόλης σχηματίζεται ένα μείγμα δύο αλκενίων. Πώς θα χρησιμοποιούσατε τη φασματοσκοπία ^{1}H NMR, προκειμένου να αποφασίσετε ποιο είναι ποιο;

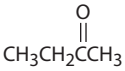


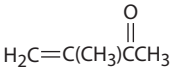
13-43 Πώς θα χρησιμοποιούσατε τη φασματοσκοπία ^{1}H NMR για να διακρίνετε μεταξύ τους τα ισομερή στα παρακάτω ζεύγη;

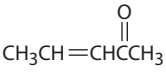
(α) $CH_3CH{=}CHCH_2CH_3$ και 

(β) $CH_3CH_2OCH_2CH_3$ και $CH_3OCH_2CH_2CH_3$

(γ) 

και 

(δ) 

και 

13-44 Προτείνετε δομές για ενώσεις που να συμφωνούν με τα παρακάτω φασματοσκοπικά δεδομένα ^{1}H NMR:

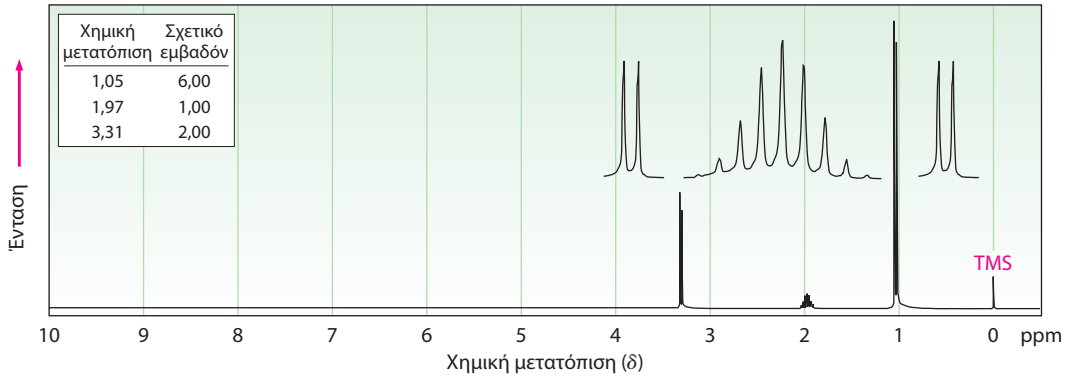
(α) $C_5H_{10}O$:
0,95 δ (6 H, διπλή, $J = 7$ Hz)
2,10 δ (3 H, απλή)
2,43 δ (1 H, πολλαπλή)

(β) C_3H_5Br:
2,32 δ (3 H, απλή)
5,35 δ (1 H, ευρεία απλή)
5,54 δ (1 H, ευρεία απλή)

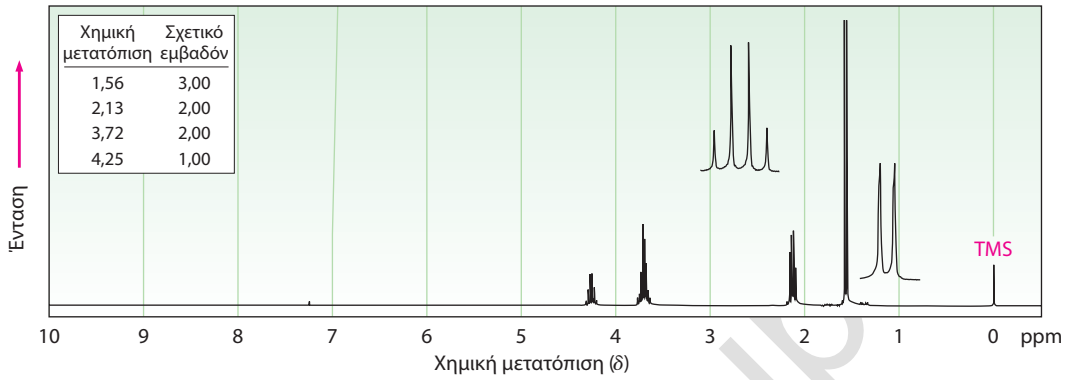
www.cup.gr

13-45 Προτείνετε δομές για τις δύο ενώσεις, των οποίων τα φάσματα ^{1}H NMR απεικονίζονται παρακάτω:

(α) C_4H_9Br



(β) $C_4H_8Cl_2$



Φασματοσκοπία ^{13}C NMR

13-46 Πόσες απορροφήσεις θα αναμένατε να παρατηρήσετε στο φάσμα ^{13}C NMR του *cis*-1,3-διμεθυλοκυκλοεξανίου και πόσες στο φάσμα του *trans*-1,3-διμεθυλοκυκλοεξανίου; Εξηγήστε.

13-47 Πόσες απορροφήσεις θα αναμένατε να παρατηρήσετε στα φάσματα ^{13}C NMR των παρακάτω ενώσεων;

(α) 1,1-Διμεθυλοκυκλοεξάνιο **(β)** $CH_3CH_2OCH_3$

(γ) *tert*-Βουτυλοκυκλοεξάνιο **(δ)** 3-Μεθυλο-1-πεντύνιο

(ε) *cis*-1,2-Διμεθυλοκυκλοεξάνιο **(στ)** Κυκλοεξανόνη

13-48 Υποθέστε ότι λαμβάνετε ένα φάσμα DEPT-135 για κάθε ένωση του Προβλήματος 13-47. Υποδείξτε ποια άτομα άνθρακα σε κάθε μόριο θα εμφανίζουν θετικές κορυφές και ποια αρνητικές.

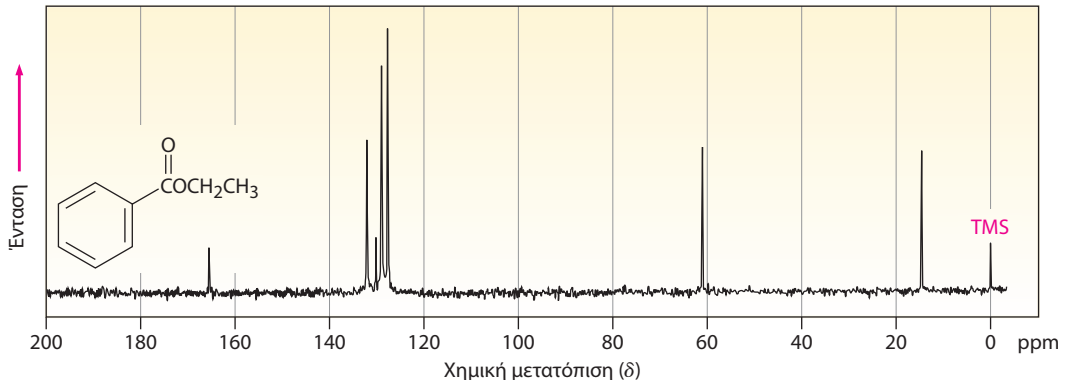
13-49 Πώς θα χρησιμοποιούσατε τη φασματοσκοπία ^{1}H και ^{13}C NMR για να διακρίνετε τις παρακάτω ισομερείς ενώσεις με μοριακό τύπο C_4H_8;

13-50 Πώς θα χρησιμοποιούσατε τη φασματοσκοπία ^{1}H και ^{13}C NMR και τη φασματοσκοπία υπερύθρου για να διακρίνετε μεταξύ τους τις ακόλουθες ενώσεις;

3-Μεθυλο-2-κυκλοεξενόνη **3-Κυκλοπεντενυλο μεθυλο κετόνη**

www.cup

13-51 Αποδώστε όσο το δυνατόν περισσότερες απορροφήσεις σε συγκεκριμένα άτομα άνθρακα στο φάσμα ^{13}C NMR του βενζοϊκού αιθυλεστέρα.



ΓΕΝΙΚΑ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ

13-52 Υποθέστε ότι έχετε μια ένωση με μοριακό τύπο C_3H_6O.

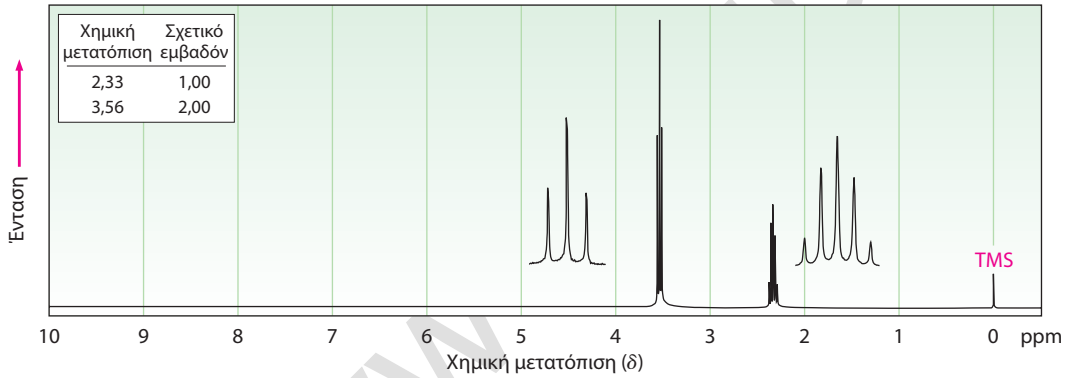
(α) Πόσους διπλούς δεσμούς ή/και δακτυλίους περιέχει;

(β) Προτείνετε όσο το δυνατόν περισσότερες δομές που να συμφωνούν με τον μοριακό τύπο.

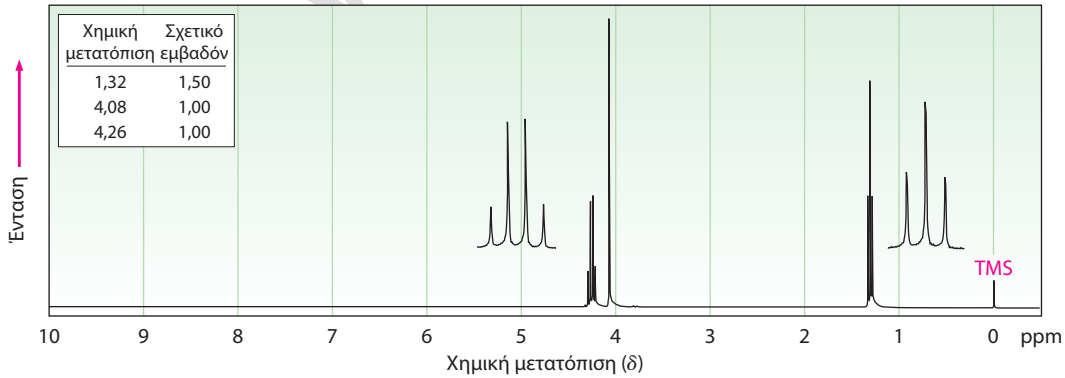
(γ) Εάν η ένωσή σας εμφανίζει μία κορυφή απορρόφησης στο φάσμα υπερύθρου, στα 1.715 cm^{-1}, ποια λειτουργική ομάδα περιέχει;

(δ) Εάν η ένωσή σας εμφανίζει μία απλή κορυφή απορρόφησης στο φάσμα ^1H NMR στα 2,1 *δ*, ποια είναι η δομή της;

13-53 Η ένωση, της οποίας το φάσμα ^1H NMR απεικονίζεται παρακάτω, έχει μοριακό τύπο $C_3H_6Br_2$. Προτείνετε μια δομή.



13-54 Η ένωση, της οποίας το φάσμα ^1H NMR απεικονίζεται παρακάτω, έχει μοριακό τύπο $C_4H_7O_2Cl$ και παρουσιάζει μία απορρόφηση στο φάσμα υπερύθρου στα 1.740 cm^{-1}. Προτείνετε μια δομή.



13-55 Προτείνετε δομές για ενώσεις που να συμφωνούν με τα παρακάτω δεδομένα ^{1}H NMR:

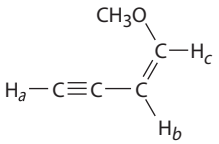
(α) $C_4H_6Cl_2$
2,18 δ (3 H, απλή)
4,16 δ (2 H, διπλή, $J = 7$ Hz)
5,71 δ (1 H, τριπλή, $J = 7$ Hz)

(β) $C_{10}H_{14}$
1,30 δ (9 H, απλή)
7,30 δ (5 H, απλή)

(γ) C_4H_7BrO
2,11 δ (3 H, απλή)
3,52 δ (2 H, τριπλή, $J = 6$ Hz)
4,40 δ (2 H, τριπλή, $J = 6$ Hz)

(δ) $C_9H_{11}Br$
2,15 δ (2 H, πενταπλή, $J = 7$ Hz)
2,75 δ (2 H, τριπλή, $J = 7$ Hz)
3,38 δ (2 H, τριπλή, $J = 7$ Hz)
7,22 δ (5 H, απλή)

13-56 Σύζευξη μεταξύ πρωτονίων που απέχουν περισσότερο από δύο άτομα άνθρακα (long-range coupling) παρατηρείται μερικές φορές όταν μεσολαβούν δεσμοί π. Παράδειγμα τέτοιας σύζευξης εμφανίζεται στο φάσμα ^{1}H NMR του 1-μεθοξυ-1-βουτεν-3-υνίου. Το ακετυλενικό πρωτόνιο H_a, συζεύγνυται όχι μόνο με το βινυλικό πρωτόνιο H_b, αλλά και με το βινυλικό πρωτόνιο H_c, που βρίσκεται *τέσσερα* άτομα άνθρακα μακριά. Τα δεδομένα είναι:

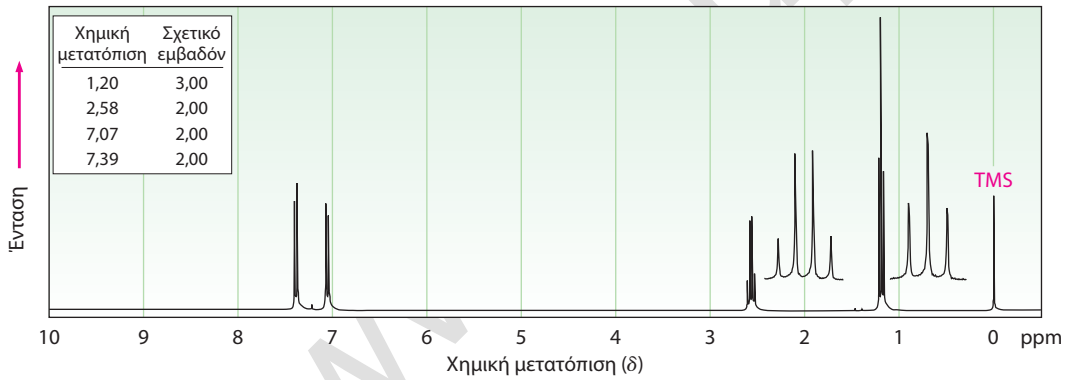


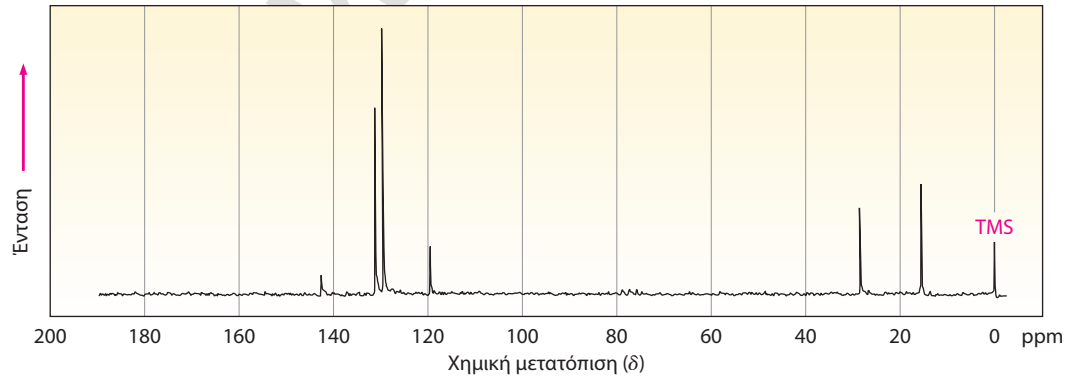
H_a (3,08 δ) H_b (4,52 δ) H_c (6,35 δ)
$J_{a\text{-}b} = 3$ Hz $J_{a\text{-}c} = 1$ Hz $J_{b\text{-}c} = 7$ Hz

1-Μεθοξυ-1-βουτεν-3-ύνιο

Κατασκευάστε δενδρογράμματα που να αποτυπώνουν τις παρατηρούμενες σχάσεις για τα H_a, H_b και H_c.

13-57 Δίνονται τα φάσματα ^{1}H και ^{13}C NMR της ένωσης **A**, C_8H_9Br. Προτείνετε μια δομή για την **A** και αποδώστε τις κορυφές των φασμάτων στη δομή αυτή.

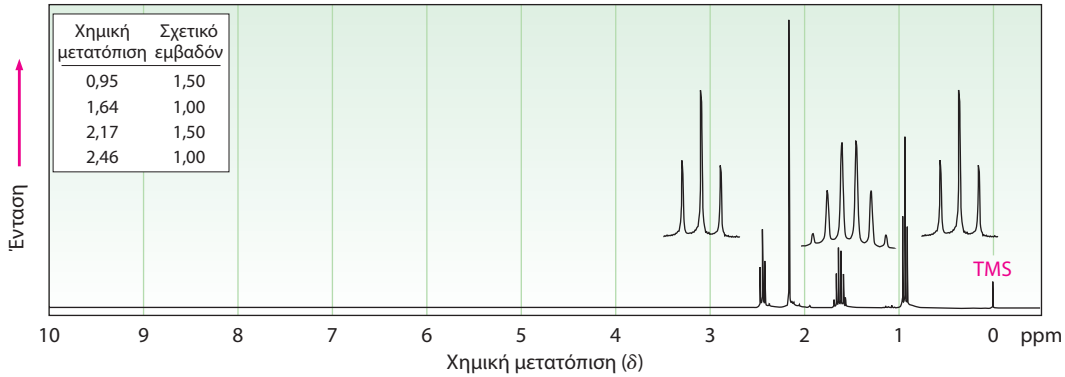




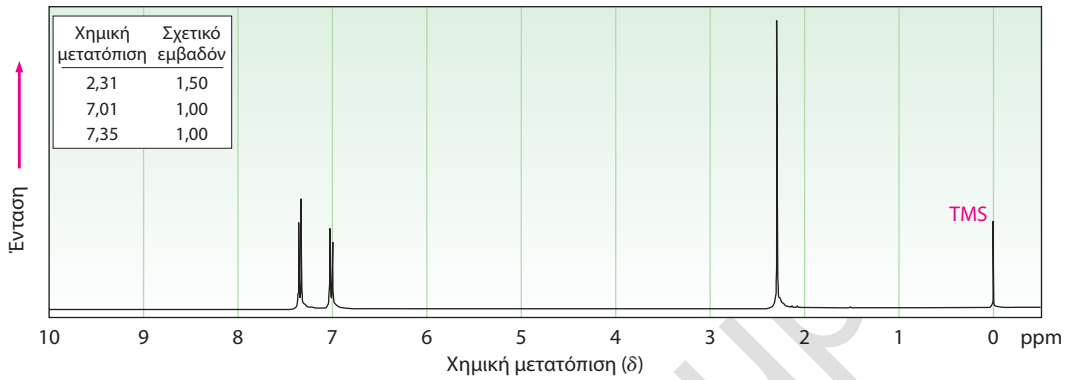
www.up.gr

13-58 Προτείνετε δομές για τις τρεις ενώσεις, των οποίων τα φάσματα ^{1}H NMR απεικονίζονται παρακάτω.

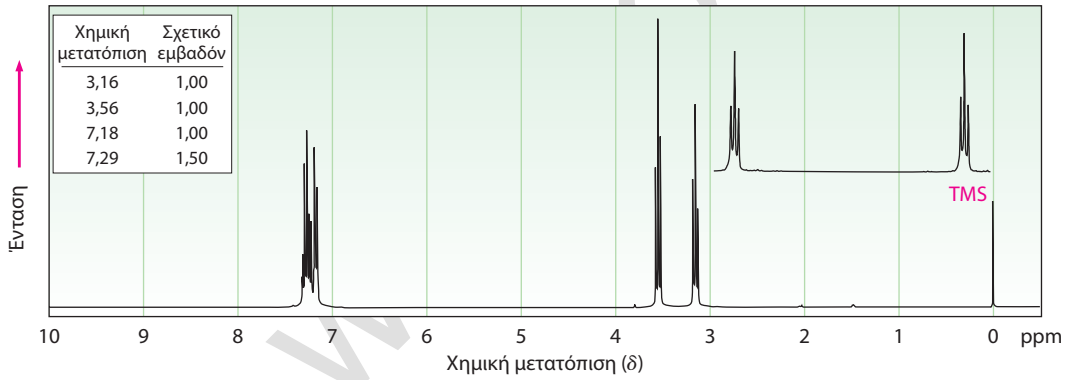
(α) $C_5H_{10}O$



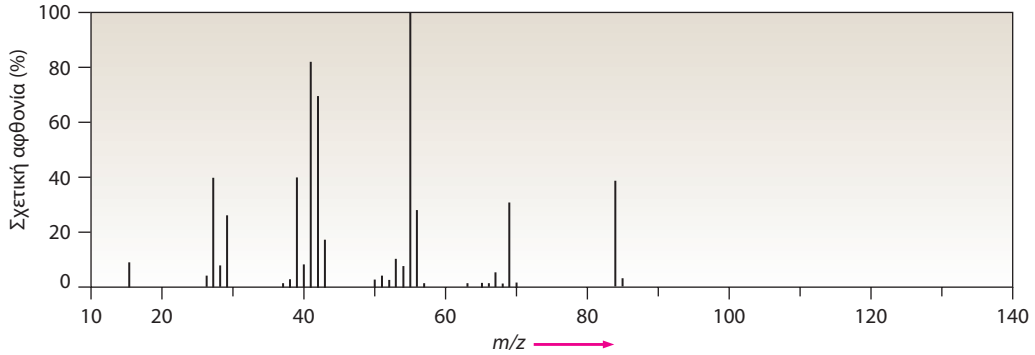
(β) C_7H_7Br

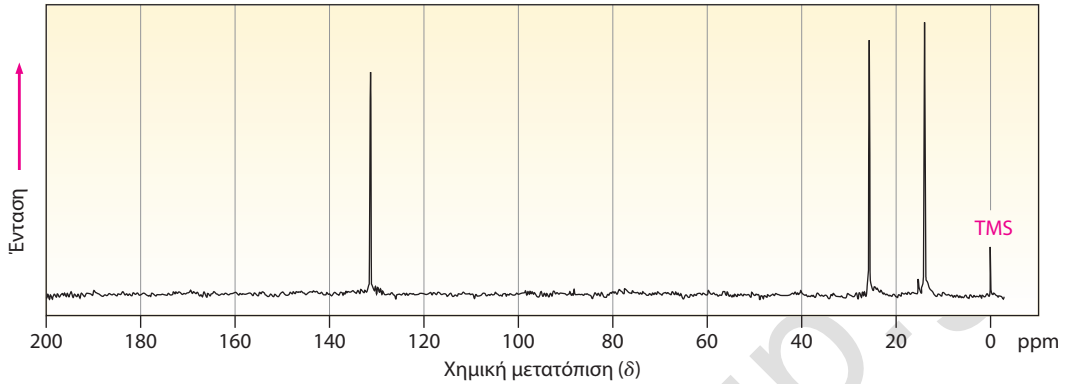


(γ) C_8H_9Br



13-59 Δίνονται το φάσμα μαζών και το φάσμα ^{13}C NMR ενός υδρογονάνθρακα. Προτείνετε κάποια δομή για τον υδρογονάνθρακα και εξηγήστε τα φασματοσκοπικά δεδομένα.





13-60 Η ένωση **A**, ένας υδρογονάνθρακας με $M^+ = 96$ στο φάσμα μαζών του, διαθέτει τα φασματοσκοπικά δεδομένα ^{13}C NMR που δίνονται παρακάτω. Κατά την αντίδρασή της με BH_3 ακολουθούμενη από κατεργασία με βασικό διάλυμα H_2O_2, η **A** μετατρέπεται στην ένωση **B**, της οποίας τα φασματοσκοπικά δεδομένα του ^{13}C επίσης δίνονται. Προτείνετε δομές για τις ενώσεις **A** και **B**.

Ένωση A

Αποσυζευγμένο φάσμα ευρείας ζώνης ^{13}C NMR: 26,8 - 28,7 - 35,7 - 106,9 - 149,7 *δ*
DEPT-90: δεν εμφανίζονται κορυφές
DEPT-135: καμία θετική κορυφή και αρνητικές κορυφές στα 26,8 - 28,7 - 35,7 - 106,9 *δ*

Ένωση B

Αποσυζευγμένο φάσμα ευρείας ζώνης ^{13}C NMR: 26,1 - 26,9 - 29,9 - 40,5 - 68,2 *δ*
DEPT-90: 40,5 *δ*
DEPT-135: θετική κορυφή στα 40,5 *δ* και αρνητικές κορυφές στα 26,1 - 26,9 - 29,9 - 68,2 *δ*

13-61 Προτείνετε μια δομή για την ένωση **Γ**, η οποία στο φάσμα μαζών έχει $M^+ = 86$, μία απορρόφηση IR στα 3.400 cm^{-1}, και τα ακόλουθα φασματοσκοπικά δεδομένα ^{13}C NMR:

Ένωση Γ

Αποσυζευγμένο φάσμα ευρείας ζώνης ^{13}C NMR: 30,2 - 31,9 - 61,8 - 114,7 - 138,4 *δ*
DEPT-90: 138,4 *δ*
DEPT-135: θετική κορυφή στα 138,4 *δ* και αρνητικές κορυφές στα 30,2 - 31,9 - 61,8 - 114,7 *δ*

13-62 Προτείνετε μια δομή για την ένωση **Δ**, η οποία είναι ισομερής με την ένωση **Γ** του Προβλήματος 13-61 και έχει τα ακόλουθα δεδομένα ^{13}C NMR:

Ένωση Δ

Αποσυζευγμένο φάσμα ευρείας ζώνης ^{13}C NMR: 9,7 - 29,9 - 74,4 - 114,4 - 141,4 *δ*
DEPT-90: 74,4 - 141,4 *δ*
DEPT-135: θετικές κορυφές στα 9,7 - 74,4 - 141,4 *δ* και αρνητικές κορυφές στα 29,9 - 114,4 *δ*

13-63 Προτείνετε μια δομή για την ένωση **E**, $C_7H_{12}O_2$, η οποία διαθέτει τα ακόλουθα φασματοσκοπικά δεδομένα ^{13}C NMR:

Ένωση E

Αποσυζευγμένο φάσμα ευρείας ζώνης ^{13}C NMR: 19,1 - 28,0 - 70,5 - 129,0 - 129,8 - 165,8 *δ*
DEPT-90: 28,0 - 129,8 *δ*
DEPT-135: θετικές κορυφές στα 19,1 - 28,0 - 129,8 *δ* και αρνητικές κορυφές στα 70,5 - 129,0 *δ*

www.cup.gr

13-64 Η ένωση **ΣΤ**, ένας υδρογονάνθρακας με $M^+ = 96$ στο φάσμα μαζών του, αντιδρά με HBr και σχηματίζεται η ένωση **Z**. Προτείνετε δομές για τις ενώσεις **ΣΤ** και **Z**, των οποίων τα φασματοσκοπικά δεδομένα ^{13}C NMR είναι:

Ένωση ΣΤ

Αποσυζευγμένο φάσμα ευρείας ζώνης ^{13}C NMR: 27,6 - 29,3 - 32,2 - 132,4 δ

DEPT-90: 132,4 δ

DEPT-135: θετική κορυφή στα 132,4 δ και αρνητικές κορυφές στα 27,6 - 29,3 - 32,2 δ

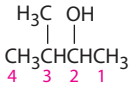
Ένωση Z

Αποσυζευγμένο φάσμα ευρείας ζώνης ^{13}C NMR: 25,1 - 27,7 - 39,9 - 56,0 δ

DEPT-90: 56,0 δ

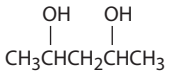
DEPT-135: θετική κορυφή στα 56,0 δ και αρνητικές κορυφές στα 25,1 - 27,7 - 39,9 δ

13-65 Η 3-μεθυλο-2-βουτανόλη εμφανίζει πέντε κορυφές στο φάσμα ^{13}C NMR, στα 17,9 - 18,15 - 20,0 - 35,05 και 72,75 δ. Γιατί τα δύο μεθύλια που συνδέονται στον C3 δεν είναι ισοδύναμα; Η κατασκευή ενός μοριακού μοντέλου θα βοηθούσε.



3-Μεθυλο-2-βουτανόλη

13-66 Το φάσμα ^{13}C NMR της 2,4-πεντανοδιόλης του εμπορίου εμφανίζει πέντε κορυφές, στα 23,3 - 23,9 - 46,5 - 64,8 και 68,1 δ. Εξηγήστε.



2,4-Πεντανοδιόλη

13-67 Τα καρβοξυλικά οξέα (RCO_2H) αντιδρούν με αλκοόλες (R′OH) παρουσία ενός όξινου καταλύτη. Το προϊόν της αντίδρασης του προπανοϊκού οξέος με τη μεθανόλη εμφανίζει τα παρακάτω φασματοσκοπικά δεδομένα. Προτείνετε μια δομή.

Προπανοϊκό οξύ

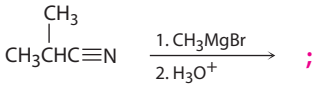
MS: $M^+ = 88$

IR: 1.735 cm^{-1}

^1H NMR: 1,11 δ (3 H, τριπλή, $J = 7$ Hz) - 2,32 δ (2 H, τετραπλή, $J = 7$ Hz) - 3,65 δ (3 H, απλή)

^{13}C NMR: 9,3 - 27,6 - 51,4 - 174,6 δ

13-68 Τα νιτρίλια (RC≡N) αντιδρούν με τα αντιδραστήρια Grignard (R′MgBr). Το προϊόν της αντίδρασης του 2-μεθυλοπροπανονιτριλίου με το μεθυλομαγνησιο βρωμίδιο εμφανίζει τα παρακάτω φασματοσκοπικά δεδομένα. Προτείνετε τη δομή του.



2-Μεθυλοπροπανονιτρίλιο

MS: $M^+ = 86$

IR: 1.715 cm^{-1}

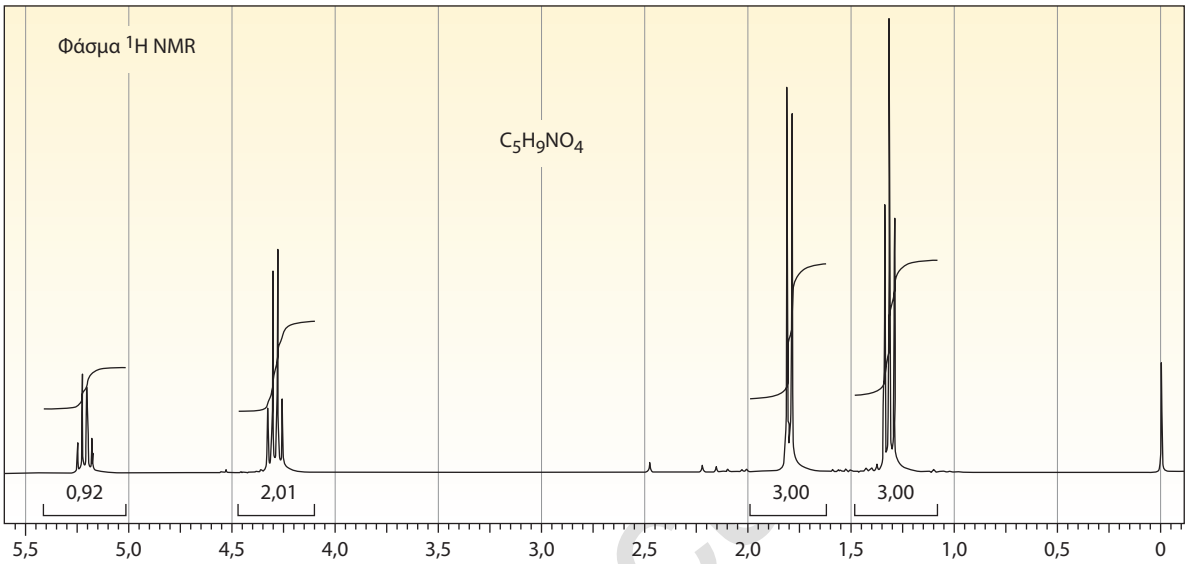
^1H NMR: 1,05 δ (6 H, διπλή, $J = 7$ Hz) - 2,12 δ (3 H, απλή) - 2,67 δ (1 H, επταπλή, $J = 7$ Hz)

^{13}C NMR: 18,2 - 27,2 - 41,6 - 211,2 δ

www.cup.gr

13-69 Παρακάτω παρατίθεται το φάσμα ^{1}H NMR για μια ένωση με μοριακό τύπο $C_5H_9NO_4$. Στο φάσμα υπερύθρου υπάρχουν ισχυρές ταινίες απορρόφησης στα 1.750 και 1.562 cm^{-1} και μία μέσης έντασης στα 1.320 cm^{-1}. Τα δεδομένα του φάσματος ^{13}C NMR και των πειραμάτων DEPT παρατίθενται στον πίνακα. Σχεδιάστε τη δομή αυτής της ένωσης.

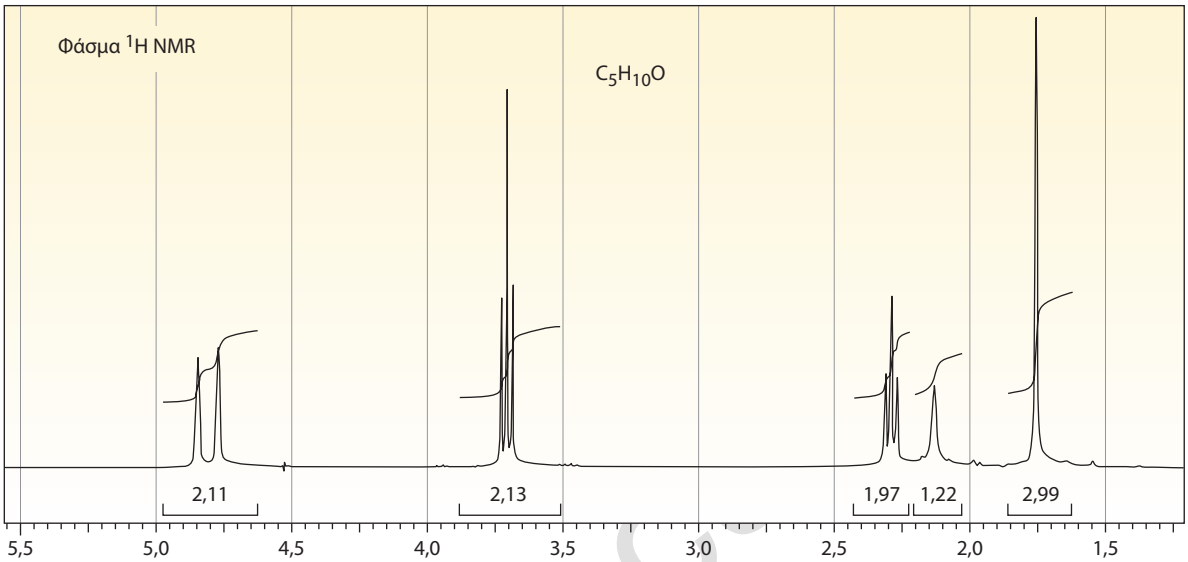
Απορροφήσεις ^{13}C NMR	DEPT-135	DEPT-90
14 ppm	Θετική κορυφή	Καμία κορυφή
16	Θετική κορυφή	Καμία κορυφή
63	Αρνητική κορυφή	Καμία κορυφή
83	Θετική κορυφή	Θετική κορυφή
165	Καμία κορυφή	Καμία κορυφή



www.c

13-70 Παρακάτω παρατίθεται το φάσμα ^{1}H NMR για μια ένωση με μοριακό τύπο $C_5H_{10}O$. Τα δεδομένα του φάσματος ^{13}C NMR και των πειραμάτων DEPT παρατίθενται στον πίνακα. Στο φάσμα υπερύθρου υπάρχει μία ευρεία ταινία απορρόφησης περίπου στα 3.340 cm^{-1} και μία κορυφή μέσης έντασης στα 1.651 cm^{-1}. Σχεδιάστε τη δομή αυτής της ένωσης.

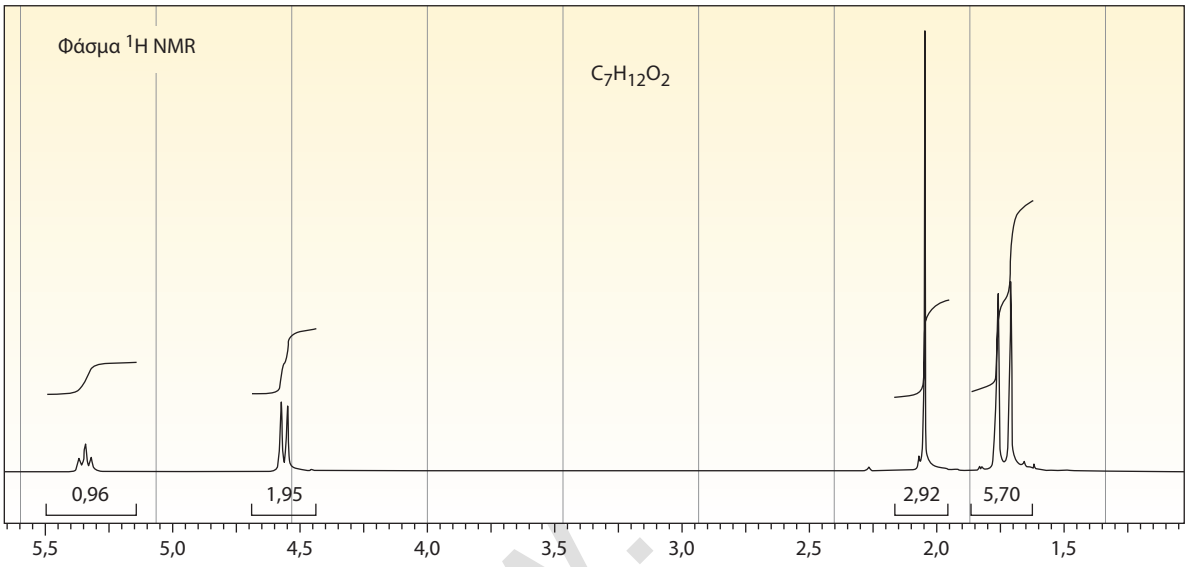
Απορροφήσεις ^{13}C NMR	DEPT-135	DEPT-90
22,2 ppm	Θετική κορυφή	Καμία κορυφή
40,9	Αρνητική κορυφή	Καμία κορυφή
60,2	Αρνητική κορυφή	Καμία κορυφή
112,5	Αρνητική κορυφή	Καμία κορυφή
142,3	Καμία κορυφή	Καμία κορυφή



www.c

13-71 Παρακάτω παρατίθεται το φάσμα ^{1}H NMR για μια ένωση με μοριακό τύπο $C_7H_{12}O_2$. Στο φάσμα υπερύθρου υπάρχει μία ισχυρή ταινία απορρόφησης στα 1.738 cm^{-1} και μία ασθενής στα 1.689 cm^{-1}. Τα δεδομένα του φάσματος ^{13}C NMR και των πειραμάτων DEPT παρατίθενται στον πίνακα. Σχεδιάστε τη δομή αυτής της ένωσης.

Απορροφήσεις ^{13}C NMR	DEPT-135	DEPT-90
18 ppm	Θετική κορυφή	Καμία κορυφή
21	Θετική κορυφή	Καμία κορυφή
26	Θετική κορυφή	Καμία κορυφή
61	Αρνητική κορυφή	Καμία κορυφή
119	Θετική κορυφή	Θετική κορυφή
139	Καμία κορυφή	Καμία κορυφή
171	Καμία κορυφή	Καμία κορυφή



www.

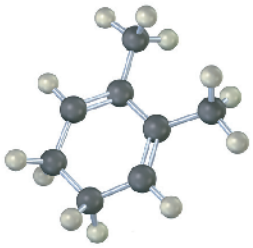
14 Συζυγιακές ενώσεις και φασματοσκοπία υπεριώδους

14-1 Το αλλένιο, $H_2C{=}C{=}CH_2$, έχει θερμότητα υδρογόνωσης –298 kJ/mol (–71,3 kcal/mol). Κατατάξτε ένα συζυγιακό διένιο, ένα μη συζυγιακό διένιο και ένα αλλένιο κατά σειρά σταθερότητας.

14-2 Σχεδιάστε τις δομές των προϊόντων 1,2- και 1,4-προσθήκης που προκύπτουν από την αντίδραση ενός ισοδυνάμου HCl με το 1,3-πενταδιένιο.

14-3 Εξετάστε τα πιθανά ενδιάμεσα καρβοκατιόντα που σχηματίζονται κατά την προσθήκη HCl στο 1,3-πενταδιένιο (Πρόβλημα 14-2) και εκτιμήστε ποια από τα προϊόντα προσθήκης 1,2- και 1,4- θα υπερισχύσουν.

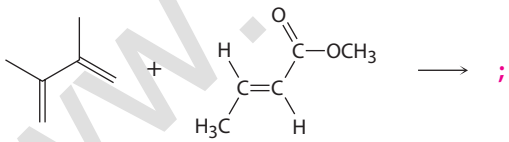
14-4 Σχεδιάστε τις δομές των προϊόντων 1,2- και 1,4-προσθήκης που προκύπτουν από την αντίδραση ενός ισοδυνάμου HBr με την ακόλουθη ένωση:



14-5 Τα προϊόντα της 1,2- και της 1,4-προσθήκης που σχηματίζονται κατά την αντίδραση του HBr με το 1,3-βουταδιένιο βρίσκονται σε ισορροπία στους 40°C. Προτείνετε τον μηχανισμό με τον οποίο πραγματοποιείται η αλληλομετατροπή των προϊόντων.

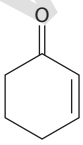
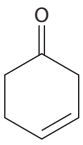
14-6 Για ποιον λόγο τα προϊόντα της 1,4-προσθήκης στο 1,3-βουταδιένιο είναι γενικά σταθερότερα από τα προϊόντα της 1,2-προσθήκης;

14-7 Προβλέψτε το προϊόν της ακόλουθης αντίδρασης Diels-Alder:

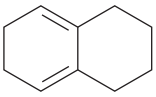
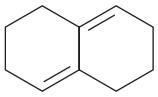
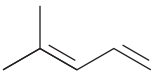


14-8 Ποια από τα παρακάτω αλκένια θα αναμένατε να είναι δραστικά διενόφιλα σε αντιδράσεις Diels-Alder;

(α) $H_2C{=}CH\overset{O}{\overset{\|}{C}}Cl$ **(β)** $H_2C{=}CHCH_2CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}OCH_3$

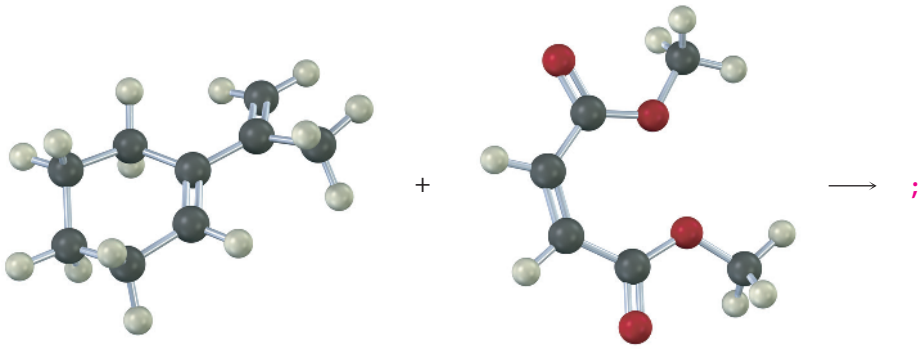
(γ) **(δ)**  **(ε)** 

14-9 Ποια από τα παρακάτω διένια έχουν *s*-cis διαμόρφωση και ποια έχουν *s*-trans; Από τα *s*-trans διένια, ποιο μπορεί άμεσα να υιοθετήσει διαμόρφωση *s*-cis μέσω περιστροφής δεσμού;

(α)  **(β)**  **(γ)** 

www.cup.gr

14-20 Προβλέψτε το προϊόν της ακόλουθης αντίδρασης Diels-Alder:



14-11 Σχεδιάστε ένα τμήμα του πολυμερούς που μπορεί να παρασκευαστεί από το 2-φαινυλο-1,3-βουταδιένιο.

14-12 Γράψτε τον μηχανισμό του όξινα καταλυόμενου πολυμερισμού του 1,3-βουταδιενίου.

14-13 Υπολογίστε το ενεργειακό εύρος της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας στην περιοχή UV μεταξύ 200 και 400 nm (ανατρέξτε στην **Ενότητα 12-5**) και συγκρίνετε τις τιμές της ενέργειας με τις αντίστοιχες τιμές που είχατε υπολογίσει στις φασματοσκοπίες IR και NMR.

14-14 Εάν η καθαρή βιταμίνη Α έχει λ_{max} = 325 (ε = 50.100), ποια είναι η συγκέντρωση της βιταμίνης Α σε ένα δείγμα, του οποίου η απορρόφηση στα 325 nm είναι A = 0,735 σε μια κυψελίδα μήκους 1,00 cm;

14-15 Ποιες από τις ακόλουθες ενώσεις θα αναμένατε να εμφανίζουν απορροφήσεις UV στην περιοχή των 200-400 nm;

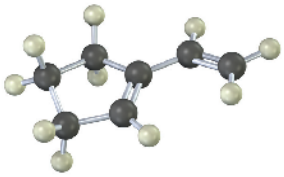
(α)

(β)

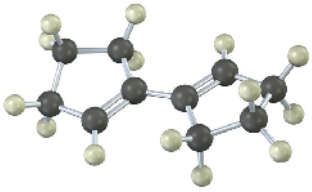
(γ)

ΟΠΤΙΚΟΠΟΙΗΜΕΝΗ ΧΗΜΕΙΑ

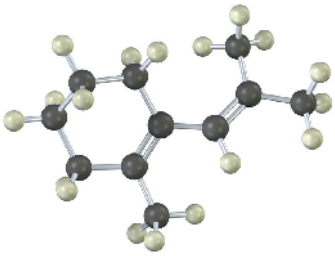
14-16 Σχεδιάστε τις δομές όλων των πιθανών προϊόντων προσθήκης του παρακάτω διενίου με 1 ισοδύναμο HCl:



14-17 Σχεδιάστε το προϊόν της αντίδρασης Diels-Alder του παρακάτω διενίου με την 3-βουτεν-2-όνη ($H_2C{=}CHCOCH_3$). Βεβαιωθείτε ότι θα παρουσιάσετε την πλήρη στερεοχημεία του προϊόντος της αντίδρασης.

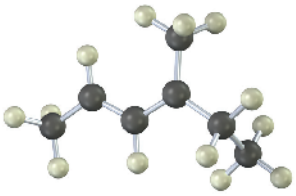


14-18 Εξηγήστε γατί το παρακάτω διένιο δεν πραγματοποιεί αντιδράσεις Diels-Alder.



www.cup.gr

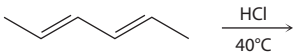
14-19 Η παρακάτω δομή αντιστοιχεί σε ένα ενδιάμεσο αλλυλικό καρβοκατιόν που σχηματίζεται από την πρωτονίωση ενός συζυγιακού διενίου με HBr. Σχεδιάστε τη δομή του διενίου και τις δομές των τελικών προϊόντων της αντίδρασης.



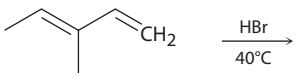
ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ ΜΗΧΑΝΙΣΜΩΝ

14-20 Προβλέψτε το(α) κύριο(α) προϊόν(τα) από την προσθήκη ενός ισοδυνάμου HX και σχεδιάστε τον μηχανισμό κάθε μιας από τις παρακάτω αντιδράσεις:

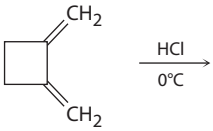
(α)



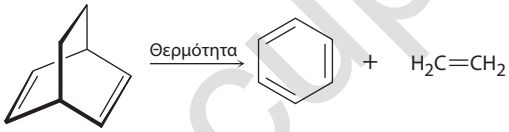
(β)



(γ)

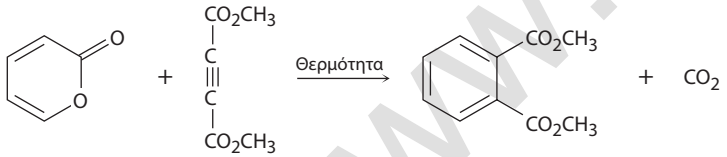


14-21 Είδαμε ότι η αντίδραση κυκλοπροσθήκης Diels-Alder αποτελεί μια περικυκλική διαδικασία ενός σταδίου, που πραγματοποιείται μέσω μιας κυκλικής μεταβατικής κατάστασης. Προτείνετε έναν μηχανισμό για την ακόλουθη αντίδραση:

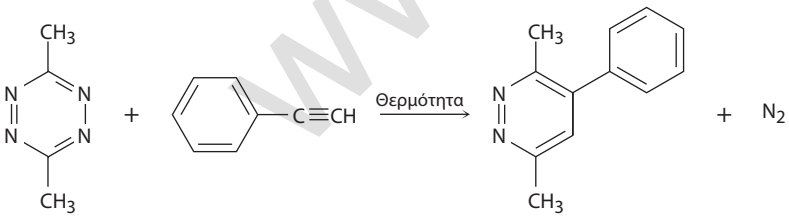


14-22 Με γνώμονα την απάντησή σας στο Πρόβλημα 14-21, προτείνετε μηχανισμούς για τις ακόλουθες αντιδράσεις.

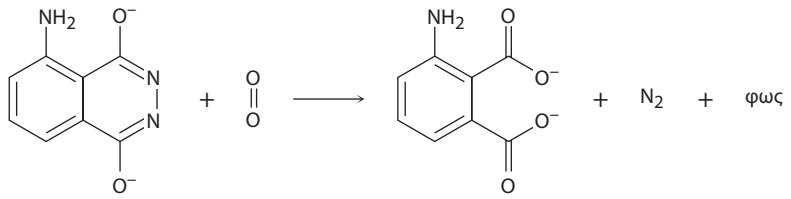
(α)



(β)



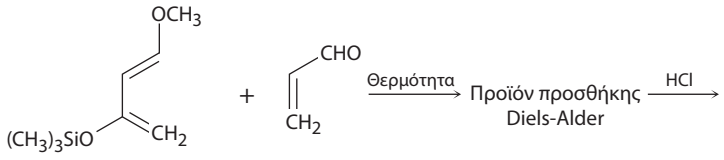
14-23 Η λουμινόλη, που χρησιμοποιείται στην εγκληματολογική έρευνα για τον εντοπισμό αίματος, φωσφορίζει ως αποτέλεσμα μιας διεργασίας τύπου Diels-Alder. Το διανιόν της λουμινόλης αντιδρά με το O_2, σχηματίζοντας ένα ασταθές ενδιάμεσο υπεροξείδιο, το οποίο στη συνέχεια, με αποβολή N_2, μετατρέπεται σε ένα δικαρβοξυλικό ανιόν, εκπέμποντας ταυτόχρονα φως. Η διαδικασία είναι παρόμοια με εκείνη στα Προβλήματα 14-21 και 14-22. Προτείνετε έναν μηχανισμό.



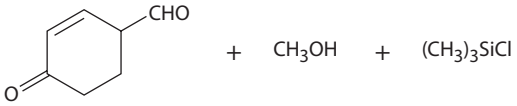
Διανιόν λουμινόλης

www.cup.gr

14-24 Ένα εξαιρετικά χρήσιμο διένιο στη σύνθεση πολλών φυσικών προϊόντων είναι γνωστό με το όνομα διένιο Danishefsky. Η ένωση αυτή είναι χρήσιμη, επειδή μετά από αντίδραση Diels-Alder μπορεί να μετατραπεί σε προϊόν που δεν μπορεί να προκύψει μέσω μιας τυπικής αντίδρασης Diels-Alder. Σχεδιάστε το προϊόν προσθήκης Diels-Alder και προτείνετε τον μηχανισμό σχηματισμού των τελικών προϊόντων.



Διένιο Danishefsky



ΠΡΟΣΘΕΤΑ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ

Συζυγιακά διένια

14-25 Δώστε τις ονομασίες κατά IUPAC των παρακάτω ενώσεων:

(α) $CH_3CH{=}C(CH_3){-}CH{=}CHCH_3$

(β) $H_2C{=}CHCH{=}CHCH{=}CHCH_3$

(γ) $CH_3CH{=}C{=}CHCH{=}CHCH_3$

(δ) $CH_3CH{=}C(CH_2CH_2CH_3){-}CH{=}CH_2$

14-26 Σχεδιάστε και ονοματίστε τα έξι πιθανά ισομερή διένια με μοριακό τύπο C_5H_8. Ποια από αυτά είναι συζυγιακά;

14-27 Ποια προϊόντα θα αναμένατε να προκύψουν από την αντίδραση του 1,3-κυκλοεξαδιενίου με κάθε ένα από τα παρακάτω;

(α) 1 mol Br_2 σε CH_2Cl_2

(β) O_3 και κατόπιν Zn

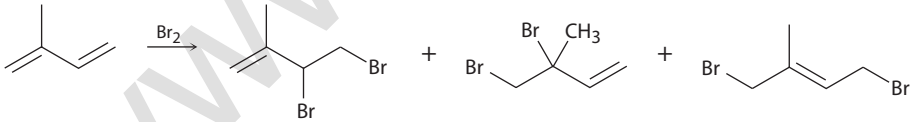
(γ) 1 mol HCl σε αιθέρα

(δ) 1 mol DCl σε αιθέρα

(ε) 3-Βουτεν-2-όνη ($H_2C{=}CHCOCH_3$)

(στ) Περίσσεια OsO_4 και κατόπιν $NaHSO_3$

14-28 Η ηλεκτρονιόφιλη προσθήκη Br_2 στο ισοπρένιο (2-μεθυλο-1,3-βουταδιένιο) οδηγεί στο ακόλουθο μείγμα προϊόντων:

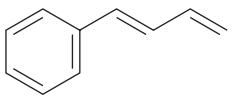


(3%) **(21%)** **(76%)**

Εξηγήστε γιατί από τα προϊόντα της 1,2-προσθήκης, το 3,4-διβρωμο-3-μεθυλο-1-βουτένιο (21%) υπερισχύει έναντι του 3,4-διβρωμο-2-μεθυλο-1-βουτενίου (3%).

14-29 Προτείνετε τη δομή ενός συζυγιακού διενίου, το οποίο σχηματίζει το ίδιο προϊόν 1,2- και 1,4-προσθήκης με HBr.

14-30 Σχεδιάστε τα πιθανά προϊόντα που προκύπτουν από την προσθήκη ενός ισοδυνάμου HCl στο 1-φαινυλο-1,3-βουταδιένιο. Ποιο θα αναμένατε να υπερισχύει και γιατί;

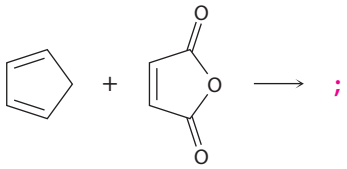


1-Φαινυλο-1,3-βουταδιένιο

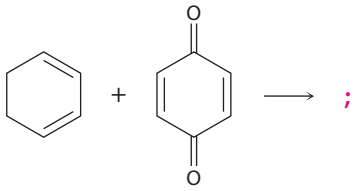
Αντιδράσεις Diels-Alder

14-31 Προβλέψτε τα προϊόντα των παρακάτω αντιδράσεων Diels-Alder:

(α)

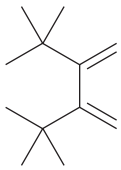


(β)



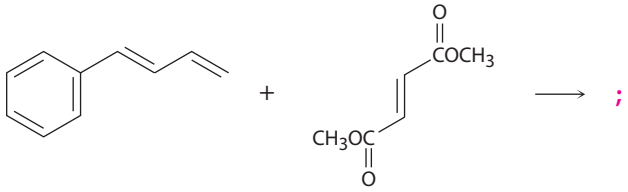
www.cup.gr

14-32 Το 2,3-δι-*tert*-βουτυλο-1,3-βουταδιένιο δεν πραγματοποιεί αντιδράσεις Diels-Alder. Εξηγήστε γιατί.



2,3-Δι-*tert*-βουτυλο-1,3-βουταδιένιο

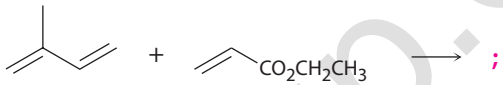
14-33 Σχεδιάστε τη δομή του προϊόντος της παρακάτω αντίδρασης Diels-Alder, συμπεριλαμβάνοντας και τη στερεοχημεία του:



14-34 Πώς εξηγείτε το γεγονός ότι το *cis*-1,3-πενταδιένιο είναι πολύ λιγότερο δραστικό από το *trans*-1,3-πενταδιένιο σε αντιδράσεις Diels-Alder;

14-35 Θα αναμένατε ένα συζυγιακό διύνιο, όπως το 1,3-βουταδιύνιο, να συμμετέχει με διενόφιλα σε αντιδράσεις Diels-Alder; Εξηγήστε.

14-36 Η αντίδραση του ισοπρενίου (2-μεθυλο-1,3-βουταδιενίου) με τον προπενοϊκό αιθυλεστέρα σχηματίζει μείγμα δύο προϊόντων κυκλοπροσθήκης Diels-Alder. Σχεδιάστε τη δομή του καθενός και εξηγήστε γιατί σχηματίζεται μείγμα.



14-37 Κατατάξτε τα ακόλουθα διενόφιλα κατά σειρά αναμενόμενης δραστικότητας σε αντιδράσεις Diels-Alder.

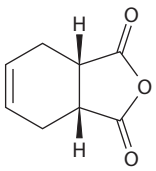
14-38 Το 1,3-κυκλοπενταδιένιο είναι ιδιαίτερα δραστικό σε αντιδράσεις κυκλοπροσθήκης Diels-Alder, ενώ το 1,3-κυκλοεξαδιένιο είναι λιγότερο δραστικό και το 1,3-κυκλοεπταδιένιο σχεδόν αδρανές. Εξηγήστε. (Τα μοριακά μοντέλα θα σας διευκολύνουν στην απάντησή σας).

14-39 Το 1,3-πενταδιένιο είναι πολύ πιο δραστικό σε αντιδράσεις Diels-Alder από την 2,4-πενταδιενάλη. Για ποιον λόγο;

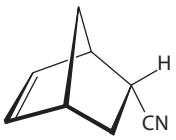
1,3-Πενταδιένιο **2,4-Πενταδιενάλη**

14-40 Πώς θα χρησιμοποιούσετε αντιδράσεις Diels-Alder για να παρασκευάσετε τα ακόλουθα προϊόντα; Υποδείξτε, σε κάθε περίπτωση, το αρχικό διένιο και διενόφιλο.

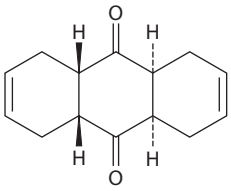
(α)



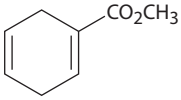
(β)



(γ)



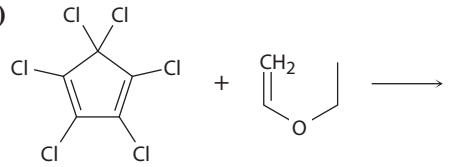
(δ)



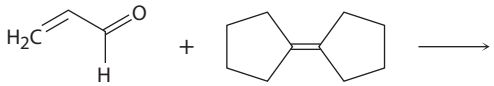
www.cup.gr

14-41 Μολονότι κατά κανόνα η αντίδραση Diels-Alder πραγματοποιείται μεταξύ ενός ηλεκτρονιακά πλούσιου διενίου και ενός ηλεκτρονιακά φτωχού διενόφιλου, εν τούτοις, είναι δυνατή η πραγματοποίηση αντιδράσεων Diels-Alder αντίστροφων ηλεκτρονιακών απαιτήσεων (inverse-demand Diels-Alder reactions), μεταξύ κατάλληλων ηλεκτρονιακά φτωχών συζυγιακών διπλών δεσμών και ηλεκτρονιακά πλούσιων αλκενίων. Οι αντιδράσεις αυτές είναι ιδιαίτερα χρήσιμες, γιατί επιτρέπουν την ενσωμάτωση ετεροατόμων στον νέο εξαμελή δακτύλιο. Προβλέψτε τα προϊόντα για κάθε μία από τις παρακάτω αντιδράσεις Diels-Alder αυτού του τύπου. Βεβαιωθείτε ότι στα προϊόντα αντικατοπτρίζεται η σωστή στερεοχημεία. Εάν σχηματίζονται περισσότερα του ενός τοποϊσομερή, σχεδιάστε τα.

(α)



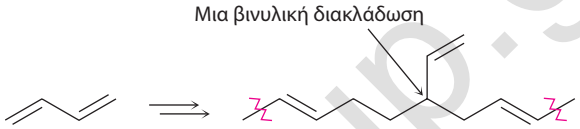
(β)



(γ)

Πολυμερή διενίων

14-42 Τα πολυμερή διενίων περιέχουν ορισμένες φορές τυχαίες βινυλικές διακλαδώσεις κατά μήκος της πολυμερικής αλυσίδας. Πώς δημιουργούνται αυτές οι διακλαδώσεις;



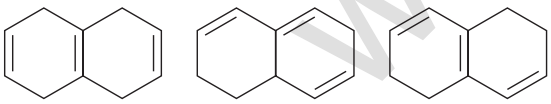
14-43 Τα ελαστικά αυτοκινήτων, των οποίων τα πλευρικά τοιχώματα είναι κατασκευασμένα από φυσικό καουτσούκ, έχουν την τάση να δημιουργούν ρωγμές και να διαβρώνονται ταχύτερα σε αστικές περιοχές, όπου εντοπίζονται υψηλά επίπεδα όζοντος και άλλων βιομηχανικών ρύπων. Εξηγήστε.

14-44 Το 1,3-κυκλοπενταδιένιο πολυμερίζεται με βραδύ ρυθμό σε θερμοκρασία δωματίου και σχηματίζεται ένα πολυμερές χωρίς διπλούς δεσμούς εκτός από τα άκρα του. Με θέρμανση, το πολυμερές αποσυντίθεται και αναγεννάται το 1,3-κυκλοπενταδιένιο. Προτείνετε μια δομή για το πολυμερές.

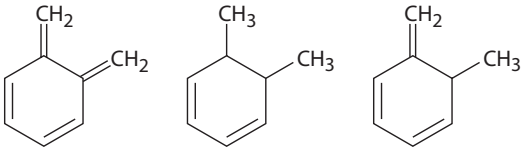
Φασματοσκοπία UV

14-45 Κατατάξτε τα μόρια ανάλογα με το πού θα αναμένατε να εμφανίζεται το μήκος κύματος της μέγιστης απορρόφησής τους στη φασματοσκοπία UV, από το μικρότερο στο μεγαλύτερο μήκος κύματος (λ_{max}).

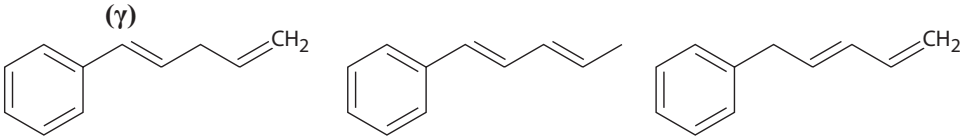
(α)



(β)

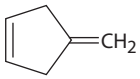


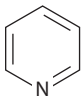
(γ)



www.cup.gr

14-46 Ποιες από τις παρακάτω ενώσεις θα αναμένατε να εμφανίζουν απορρόφηση $\pi \rightarrow \pi^*$ στο φάσμα UV, στην περιοχή από 200 έως 400 nm;

(α) 

(β) 

Πυριδίνη

(γ) $(CH_3)_2C{=}C{=}O$

Μια κετένη

14-47 Θα αναμένατε το αλλένιο, $H_2C{=}C{=}CH_2$, να εμφανίζει απορρόφηση UV στην περιοχή 200-400 nm; Εξηγήστε.

14-48 Έχουν μετρηθεί οι ακόλουθες τιμές λ_{max} στα φάσματα υπεριώδους:

1,3-Βουταδιένιο	217 nm
2-Μεθυλο-1,3-βουταδιένιο	220 nm
1,3-Πενταδιένιο	223 nm
2,3-Διμεθυλο-1,3-βουταδιένιο	226 nm
2,4-Εξαδιένιο	227 nm
2,4-Διμεθυλο-1,3-πενταδιένιο	232 nm
2,5-Διμεθυλο-2,4-εξαδιένιο	240 nm

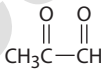
Τι συμπέρασμα μπορεί να εξαχθεί σχετικά με την επίδραση της αλκυλο υποκατάστασης στις τιμές λ_{max}; Ποια είναι κατά προσέγγιση η επίδραση κάθε προστιθέμενης αλκυλομάδας σε αυτή την τιμή;

14-49 Το 1,3,5-εξατριένιο έχει λ_{max} = 258 nm. Με βάση την απάντησή σας στο Πρόβλημα 14-48, πού θα αναμένατε κατά προσέγγιση να απορροφά το 2,3-διμεθυλο-1,3,5-εξατριένιο;

14-50 Το β-οκιμένιο είναι ένας υδρογονάνθρακας με ευχάριστη οσμή που απαντά στα φύλλα ορισμένων βοτάνων. Έχει μοριακό τύπο $C_{10}H_{16}$ και λ_{max} = 232 nm στο φάσμα UV. Κατά την υδρογόνωσή του παρουσία ενός καταλύτη του παλλαδίου σχηματίζεται 2,6-διμεθυλοοκτάνιο. Με οζονόλυση του β-οκιμενίου ακολουθούμενη από κατεργασία με ψευδάργυρο και οξικό οξύ, σχηματίζονται τα ακόλουθα τέσσερα προϊόντα διάσπασης:

Ακετόνη

Φορμαλδεΰδη



Πυρουβική αλδεΰδη

Μηλονική αλδεΰδη

(α) Πόσους διπλούς δεσμούς έχει το β-οκιμένιο;

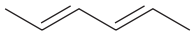
(β) Είναι συζυγιακό ή μη συζυγιακό μόριο το β-οκιμένιο;

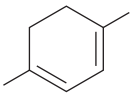
(γ) Προτείνετε μια δομή για το β-οκιμένιο.

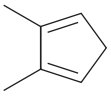
(δ) Γράψτε όλες τις αντιδράσεις.

Γενικά προβλήματα

14-51 Σχεδιάστε τις δομές συντονισμού των καρβοκατιόντων που προκύπτουν από την πρωτονίωση των παρακάτω διενίων. Εάν οι δομές συντονισμού διαφέρουν ενεργειακά, υποδείξτε τη σταθερότερη.

(α) 

(β) 

(γ) 

14-52 Απαντήστε στα παρακάτω ερωτήματα για το 1,3,5-κυκλοεπτατριένιο:

(α) Πόσα ατομικά τροχιακά p υπάρχουν στο συζυγιακό σύστημα;

(β) Πόσα μοριακά τροχιακά περιγράφουν το συζυγιακό σύστημα;

(γ) Πόσα από τα μοριακά τροχιακά είναι δεσμικά;

(δ) Πόσα από τα μοριακά τροχιακά είναι αντιδεσμικά;

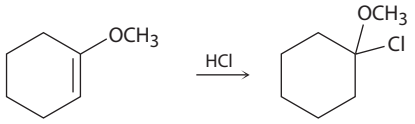
(ε) Ποια από τα μοριακά τροχιακά είναι κατειλημμένα με ηλεκτρόνια;

(στ) Εάν το μόριο αυτό απορροφήσει ένα φωτόνιο ακτινοβολίας UV, μεταξύ ποιων δύο μοριακών τροχιακών θα μετακινηθεί ένα ηλεκτρόνιο;

14-53 Η κατεργασία του 3,4-διβρωμοεξανίου με ισχυρή βάση οδηγεί σε απώλεια δύο ισοδυνάμων HBr και τον σχηματισμό ενός προϊόντος με μοριακό τύπο C_6H_{10}. Τρία προϊόντα είναι πιθανά. Ονοματίστε τα και αναφέρετε πώς θα χρησιμοποιούσατε τη φασματοσκοπία ^1H και ^{13}C NMR για την ταυτοποίησή τους. Πώς θα χρησιμοποιούσατε τη φασματοσκοπία UV;

www.cup.gr

14-54 Από την προσθήκη HCl στο 1-μεθοξυκυκλοεξένιο σχηματίζεται ως μοναδικό προϊόν το 1-χλωρο-1-μεθοξυκυκλοεξάνιο. Χρησιμοποιήστε δομές συντονισμού ώστε να εξηγήσετε γιατί δεν σχηματίζεται καθόλου το άλλο τοποϊσομερές.

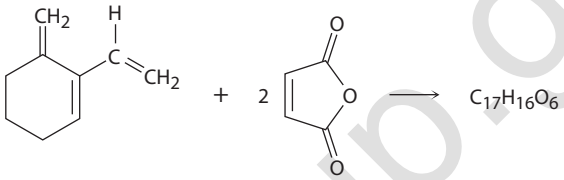


14-55 Το χλωριωμένο εντομοκτόνο Aldrin, του οποίου η χρήση έχει απαγορευθεί στις ΗΠΑ, μπορεί να παρασκευαστεί από αντίδραση Diels-Alder του εξαχλωρο-1,3-κυκλοπενταδιενίου με το νορβορναδιένιο. Ποια είναι η δομή του Aldrin;

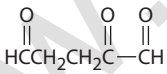
Νορβορναδιένιο

14-56 Το νορβορναδιένιο (Πρόβλημα 14-55) μπορεί να παρασκευαστεί από την αντίδραση του χλωροαιθυλενίου με το 1,3-κυκλοπενταδιένιο, ακολουθούμενη από κατεργασία του προϊόντος με αιθοξείδιο του νατρίου. Γράψτε τις αντιδράσεις της συνολικής μετατροπής και προσδιορίστε τα δύο είδη των αντιδράσεων αυτών.

14-57 Το παρακάτω τριένιο αντιδρά με δύο ισοδύναμα μηλεϊνικού ανυδρίτη προς σχηματισμό ενός προϊόντος με μοριακό τύπο $C_{17}H_{16}O_6$. Προβλέψτε τη δομή του προϊόντος.



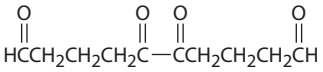
14-58 Το μυρκένιο, $C_{10}H_{16}$, το οποίο απαντά στα φύλλα της δάφνης, είναι ισομερές με το *β*-οκιμένιο (Πρόβλημα 14-50). Εμφανίζει απορρόφηση υπεριώδους στα 226 nm και μπορεί να υδρογονωθεί καταλυτικά σχηματίζοντας 2,6-διμεθυλοοκτάνιο. Με οζονόλυση, ακολουθούμενη από κατεργασία με ψευδάργυρο και οξικό οξύ, το μυρκένιο διασπάται σε φορμαλδεΰδη, ακετόνη και 2-οξοπεντανοδιάλη.



2-Οξοπεντανοδιάλη

Προτείνετε μια δομή για το μυρκένιο και γράψτε τις αντιδράσεις.

14-59 Ο υδρογονάνθρακας **A**, $C_{10}H_{14}$, εμφανίζει στο φάσμα UV τιμή λ_{max} = 236 nm, και σχηματίζει τον υδρογονάνθρακα **B**, $C_{10}H_{18}$, με καταλυτική υδρογόνωση. Η οζονόλυση του **A** ακολουθούμενη από κατεργασία με ψευδάργυρο και οξικό οξύ, οδηγεί στην ακόλουθη δικετο διαλδεΰδη:



(α) Προτείνετε δύο πιθανές δομές για τον **A**.

(β) Ο υδρογονάνθρακας **A** αντιδρά με μηλεϊνικό ανυδρίτη και σχηματίζεται ένα προϊόν κυκλοπροσθήκης Diels-Alder. Ποια από τις δομές που προτείνατε για την ένωση **A** είναι η σωστή;

(γ) Γράψτε όλες τις αντιδράσεις.

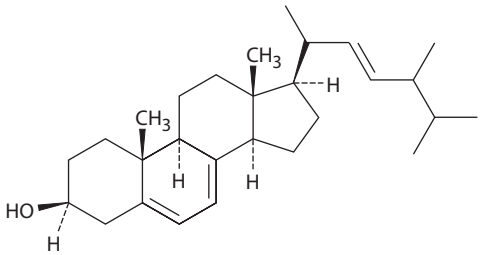
14-60 Το αδιπονιτρίλιο, μια από τις πρώτες ύλες για τη βιομηχανική παραγωγή του νάιλον, μπορεί να παρασκευαστεί σε τρία στάδια από το 1,3-βουταδιένιο. Πώς θα πραγματοποιούσατε τη σύνθεση αυτή;

$$H_2C{=}CHCH{=}CH_2 \xrightarrow{\text{3 στάδια}} N{\equiv}CCH_2CH_2CH_2CH_2C{\equiv}N$$

Αδιπονιτρίλιο

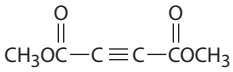
www.eup.gr

14-61 Η εργοστερόλη, πρόδρομη ένωση της βιταμίνης D, έχει λ_{max} = 282 nm και γραμμομοριακό συντελεστή απορροφητικότητας ε = 11.900. Ποια είναι η συγκέντρωση της εργοστερόλης σε ένα διάλυμα του οποίου η απορροφητικότητα είναι A = 0,065, με μήκος διαδρομής δείγματος l = 1,00 cm;



Εργοστερόλη ($C_{28}H_{44}O$)

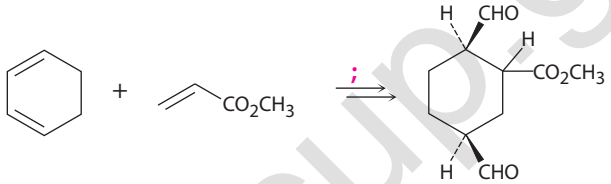
14-62 Ο βουτυνοδιοϊκός διμεθυλεστέρας υφίσταται αντίδραση Diels-Alder με το (2*E*,4*E*)-2,4-εξαδιένιο. Υποδείξτε τη δομή και τη στερεοχημεία του προϊόντος της αντίδρασης.



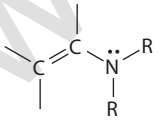
Βουτυνοδιοϊκός διμεθυλεστέρας

14-63 Ο βουτυνοδιοϊκός διμεθυλεστέρας υφίσταται επίσης αντίδραση Diels-Alder με το (2*E*,4*Z*)-2,4-εξαδιένιο, αλλά η στερεοχημεία του προϊόντος διαφέρει από εκείνη του (2*E*,4*E*) ισομερούς (Πρόβλημα 14-62). Εξηγήστε.

14-64 Πώς θα πραγματοποιήσετε την παρακάτω σύνθεση (απαιτούνται περισσότερα του ενός στάδια); Ποια η στερεοχημική συσχέτιση μεταξύ της ομάδας $—CO_2CH_3$ που είναι συνδεδεμένη στον κυκλοεξανικό δακτύλιο με τις ομάδες —CHO;



14-65 Ο διπλός δεσμός μιας *εναμίνης* (αλκένιο + *αμίνη*) είναι πολύ πιο πυρηνόφιλος από έναν τυπικό διπλό δεσμό αλκενίου. Θεωρώντας ότι το άτομο του αζώτου σε μια εναμίνη έχει υβριδισμό sp^2, λόγω συντονισμού, εξηγήστε γιατί ο διπλός της δεσμός είναι ηλεκτρονιακά πλούσιος.



Μια εναμίνη

14-66 Το βενζόλιο εμφανίζει απορρόφηση υπεριώδους σε λ_{max} = 204 nm, και η *para*-τολουιδίνη σε λ_{max} = 235 nm. Πώς εξηγείτε αυτή τη διαφορά;

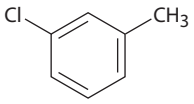
Βενζόλιο
(λ_{max} = 204 nm)

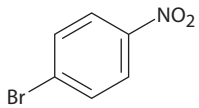
***p*-Τολουιδίνη**
(λ_{max} = 235 nm)

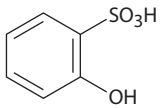
www.cup.gr

15 Βενζόλιο και αρωματικότητα

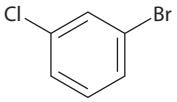
15-1 Διευκρινίστε αν οι παρακάτω ενώσεις είναι ortho-, meta- ή para-υποκατεστημένες:

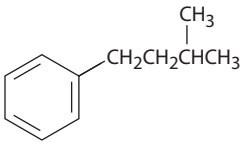
(α) 

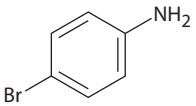
(β) 

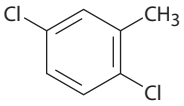
(γ) 

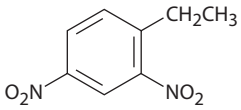
15-2 Γράψτε τις ονομασίες κατά IUPAC στις ακόλουθες ενώσεις:

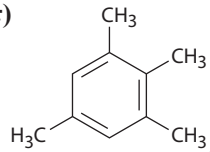
(α) 

(β) 

(γ) 

(δ) 

(ε) 

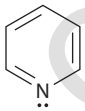
(στ) 

15-3 Σχεδιάστε τις δομές που αντιστοιχούν στις ακόλουθες ονομασίες κατά IUPAC:

(α) *p*-Βρωμοχλωροβενζόλιο **(β)** *p*-Βρωμοτολουόλιο

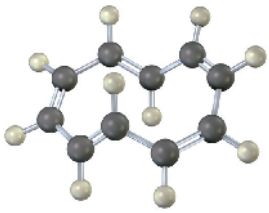
(γ) *m*-Χλωροανιλίνη **(δ)** 1-Χλωρο-3,5-διμεθυλοβενζόλιο

15-4 Η πυριδίνη είναι ένα επίπεδο εξαγωνικό μόριο με γωνίες δεσμών 120°. Υφίσταται αντιδράσεις υποκατάστασης και όχι προσθήκης, και γενικά συμπεριφέρεται όπως και το βενζόλιο. Σχεδιάστε την απεικόνιση των τροχιακών *π* της πυριδίνης για εξηγήστε αυτές τις ιδιότητες. Ελέγξτε την απάντησή σας μελετώντας την **Ενότητα 15-5**.



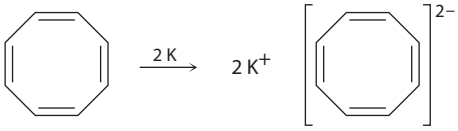
Πυριδίνη

15-5 Για να είναι ένα μόριο αρωματικό, πρέπει να έχει $4\nu + 2$ ηλεκτρόνια *π* και να αποτελεί ένα επίπεδο μονοκυκλικό συζυγιακό σύστημα. Το κυκλοδεκαπενταένιο, που φαίνεται δίπλα, πληροί το ένα από αυτά τα κριτήρια αλλά όχι το άλλο, και κάθε προσπάθεια σύνθεσής του έχει αποτύχει. Εξηγήστε.



15-6 Σχεδιάστε τις πέντε δομές συντονισμού του κυκλοπενταδιενυλικού ανιόντος. Είναι όλοι οι δεσμοί άνθρακα–άνθρακα ισοδύναμοι; Πόσες απορροφήσεις θα αναμένατε στα φάσματα ^{1}H και ^{13}C NMR του ανιόντος;

15-7 Το κυκλοοκτατετραένιο αντιδρά ταχύτατα με μεταλλικό κάλιο και σχηματίζεται το σταθερό διανιόν του κυκλοοκτατετραενίου, $C_8H_8^{2-}$. Για ποιον λόγο πιστεύετε ότι η αντίδραση αυτή πραγματοποιείται τόσο εύκολα; Τι είδους γεωμετρία θα αναμένατε να εμφανίζει το διανιόν του κυκλοοκτατετραενίου;



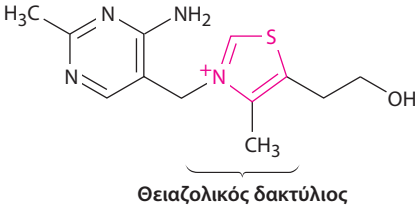
15-8 Τα σχετικά ενεργειακά επίπεδα των πέντε μοριακών τροχιακών *π* του κυκλοπενταδιενυλικού συστήματος είναι παρόμοια με εκείνα του βενζολίου. Αυτό σημαίνει ότι υπάρχει ένα MO ελάχιστης ενέργειας, πάνω από το οποίο τα τροχιακά εμφανίζονται σαν εκφυλισμένα ζεύγη. Σχεδιάστε ένα διάγραμμα όπως εκείνο της Εικόνας 15-5 και αναφέρετε ποια από τα πέντε τροχιακά είναι κατειλημμένα στην περίπτωση του κατιόντος, της ρίζας και του ανιόντος.

www.cup.gr

15-9 Σχεδιάστε μια απεικόνιση των τροχιακών του φουρανίου προκειμένου να αποδείξετε ότι το μόριο είναι αρωματικό.

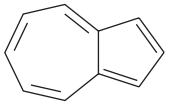
Φουράνιο

15-10 Η θειαμίνη (βιταμίνη B_1) περιλαμβάνει έναν θετικά φορτισμένο πενταμελή ετεροκυκλικό δακτύλιο που περιέχει άζωτο και θείο, και ο οποίος ονομάζεται *θειαζολικός* δακτύλιος. Εξηγήστε γιατί ο θειαζολικός δακτύλιος είναι αρωματικός.



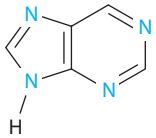
Θειαμίνη

15-11 Το αζουλένιο, ένας υδρογονάνθρακας με όμορφο γαλάζιο χρώμα, είναι ισομερές του ναφθαλενίου. Είναι το αζουλένιο αρωματική ένωση; Σχεδιάστε μια δεύτερη δομή συντονισμού του αζουλενίου εκτός από αυτή που απεικονίζεται.



Αζουλένιο

15-12 Πόσα ηλεκτρόνια συνεισφέρει κάθε άτομο αζώτου της πουρίνης στο *π* αρωματικό σύστημα;

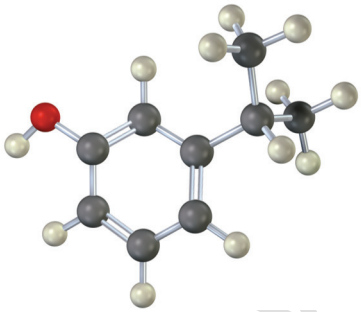


Πουρίνη

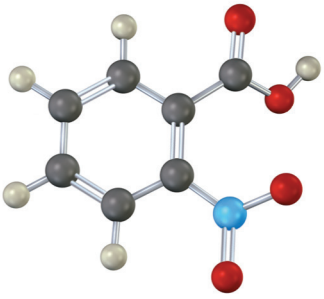
ΟΠΤΙΚΟΠΟΙΗΜΕΝΗ ΧΗΜΕΙΑ

15-13 Ονομάστε κατά IUPAC τις ακόλουθες ενώσεις (κόκκινο = O, γαλάζιο = N):

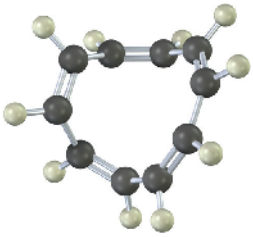
(α)



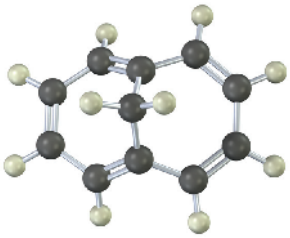
(β)



15-14 Το 1,3,5,9,11-κυκλοδεκαπενταένιο που έχει όλους τους διπλούς δεσμούς cis είναι ένα σταθερό μόριο, στο φάσμα ^{1}H NMR του οποίου υπάρχει μια απλή απορρόφηση στα 5,67 *δ*. Αναφέρετε εάν πρόκειται για αρωματική ένωση και ερμηνεύστε το φάσμα NMR.

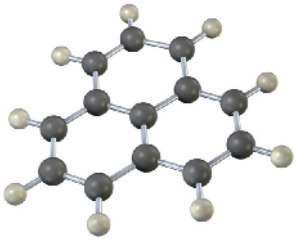


15-15 Το 1,6-μεθανοναφθαλένιο έχει ένα πολύ ενδιαφέρον φάσμα ^{1}H NMR, στο οποίο τα οκτώ πρωτόνια της περιφέρειας του μορίου απορροφούν στην περιοχή από 6,9 έως 7,3 δ, ενώ τα δύο πρωτόνια της ομάδας $–CH_2–$ απορροφούν στα –0,5 δ. Αναφέρετε εάν πρόκειται για αρωματική ένωση και ερμηνεύστε το φάσμα NMR.

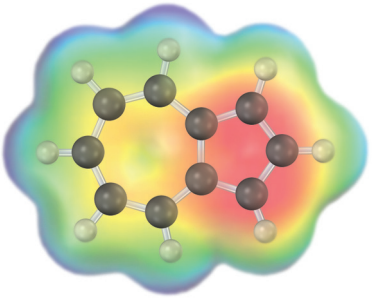


1,6-Μεθανοναφθαλένιο

15-16 Το παρακάτω μοριακό μοντέλο απεικονίζει ένα καρβοκατιόν. Σχεδιάστε δύο δομές συντονισμού υποδεικνύοντας τις θέσεις των διπλών δεσμών.



15-17 Το αζουλένιο, ένα ισομερές του ναφθαλενίου, έχει τιμή διπολικής ροπής ασυνήθιστα υψηλή για υδρογονάνθρακα (μ = 1,0 D). Εξηγήστε το γεγονός χρησιμοποιώντας δομές συντονισμού της ένωσης.

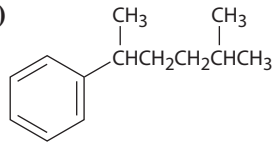


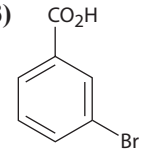
Αζουλένιο

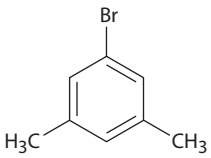
ΠΡΟΣΘΕΤΑ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ

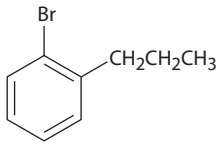
Ονοματολογία οργανικών ενώσεων

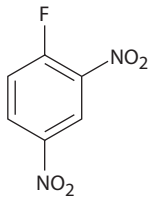
15-18 Ονοματίστε κατά IUPAC τις ακόλουθες ενώσεις:

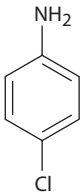
(α)


(β)


(γ)


(δ)


(ε)


(στ)


15-19 Σχεδιάστε τις δομές που αντιστοιχούν στις ακόλουθες ονομασίες:

(α) 3-Μεθυλο-1,2-βενζολοδιαμίνη
(β) 1,3,5-Βενζολοτριόλη
(γ) 3-Μεθυλο-2-φαινυλοεξάνιο
(δ) *o*-Αμινοβενζοϊκό οξύ
(ε) *m*-Βρωμοφαινόλη
(στ) 2,4,6-Τρινιτροφαινόλη (πικρικό οξύ)

www.ip.gr

15-20 Σχεδιάστε και ονοματίστε όλα τα πιθανά ισομερή των παρακάτω:

(α) Δινιτροβενζόλιο **(β)** Βρωμοδιμεθυλοβενζόλιο **(γ)** Τρινιτροφαινόλη

15-21 Σχεδιάστε και ονοματίστε όλες τις πιθανές αρωματικές ενώσεις με μοριακό τύπο C_7H_7Cl.

15-22 Σχεδιάστε και ονοματίστε όλες τις πιθανές αρωματικές ενώσεις με μοριακό τύπο C_8H_9Br. (Υπάρχουν 14.)

Δομή των αρωματικών ενώσεων

15-23 Προτείνετε δομές για αρωματικούς υδρογονάνθρακες που ανταποκρίνονται στις ακόλουθες περιγραφές:

(α) Η ένωση με ΜΤ C_9H_{12} σχηματίζει ένα μόνο προϊόν $C_9H_{11}Br$, κατά την υποκατάσταση ενός υδρογόνου του αρωματικού δακτυλίου με βρώμιο.

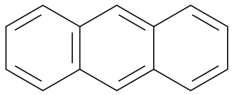
(β) Η ένωση με ΜΤ $C_{10}H_{14}$ σχηματίζει ένα μόνο προϊόν $C_{10}H_{13}Cl$, κατά την υποκατάσταση ενός υδρογόνου του αρωματικού δακτυλίου με χλώριο.

(γ) Η ένωση με ΜΤ C_8H_{10} σχηματίζει τρία προϊόντα C_8H_9Br, κατά την υποκατάσταση ενός υδρογόνου του αρωματικού δακτυλίου με βρώμιο.

(δ) Η ένωση με ΜΤ $C_{10}H_{14}$ σχηματίζει δύο προϊόντα $C_{10}H_{13}Cl$, κατά την υποκατάσταση ενός υδρογόνου του αρωματικού δακτυλίου με χλώριο.

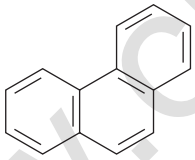
15-24 Μελετήστε τις τρεις δομές συντονισμού του ναφθαλενίου, που απεικονίστηκαν στην Ενότητα 15-6, και εξηγήστε το γεγονός ότι δεν έχουν όλοι οι δεσμοί άνθρακα–άνθρακα το ίδιο μήκος. Ο δεσμός C1—C2 έχει μήκος 136 pm, ενώ ο δεσμός C2—C3 139 pm.

15-25 Υπάρχουν τέσσερις δομές συντονισμού για το ανθρακένιο, μία από τις οποίες απεικονίζεται παρακάτω. Σχεδιάστε τις υπόλοιπες τρεις.



Ανθρακένιο

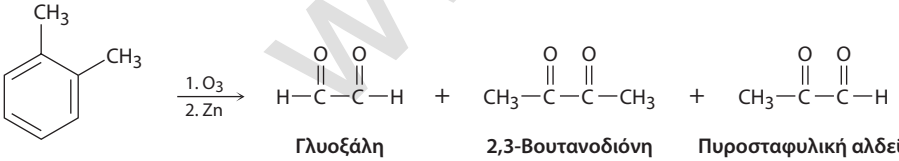
15-26 Υπάρχουν πέντε δομές συντονισμού για το φαινανθρένιο, μία από τις οποίες απεικονίζεται παρακάτω. Σχεδιάστε τις υπόλοιπες τέσσερις.



Φαινανθρένιο

15-27 Παρατηρήστε τις πέντε δομές συντονισμού του φαινανθρενίου (Πρόβλημα 15-26), και προβλέψτε ποιος από τους δεσμούς άνθρακα–άνθρακα είναι ο βραχύτερος.

15-28 Το 1932, οι A. A. Levine και A. G. Cole μελέτησαν την οζονόλυση του *o*-ξυλολίου και απομόνωσαν τρία προϊόντα: τη γλυοξάλη, τη 2,3-βουτανοδιόνη και την πυροσταφυλική αλδεΰδη:



Γλυοξάλη **2,3-Βουτανοδιόνη** **Πυροσταφυλική αλδεΰδη**

Σε τι αναλογία περιμένετε να σχηματιστούν τα τρία αυτά προϊόντα εάν το *o*-ξυλόλιο θεωρηθεί υβρίδιο δύο δομών συντονισμού; Η πραγματική αναλογία ήταν: τρία ισοδύναμα γλυοξάλης, ένα ισοδύναμο 1,3-βουτανοδιόνης και δύο ισοδύναμα πυροσταφυλικής αλδεΰδης. Τι συμπέρασμα εξάγετε για τη δομή του *o*-ξυλολίου;

Αρωματικότητα και κανόνας του Hückel

15-29 Κατά την κατεργασία του 3-χλωροκυκλοπροπενίου με $AgBF_4$, σχηματίζεται ίζημα AgCl και ένα σταθερό διάλυμα ενός προϊόντος που παρουσιάζει μια απλή απορρόφηση στο φάσμα ^{1}H NMR στα 11,04 *δ*. Ποια είναι η πιθανή δομή του προϊόντος αυτού και ποια η σχέση του με τον κανόνα του Hückel;

3-Χλωροκυκλοπροπένιο

15-30 Σχεδιάστε ένα ενεργειακό διάγραμμα για τα τρία μοριακά τροχιακά του κυκλοπροπενυλικού συστήματος (C_3H_3). Πώς είναι κατειλημμένα τα τρία μοριακά τροχιακά στο κυκλοπροπενυλικό ανιόν, στο κυκλοπροπενυλικό κατιόν και στην κυκλοπροπενυλική ρίζα; Ποια από τις τρεις ενώσεις είναι αρωματική σύμφωνα με τον κανόνα του Hückel;

www.cup.gr

15-31 Η κυκλοπροπανόνη είναι ιδιαίτερα δραστική ένωση, επειδή έχει υψηλή γωνιακή τάση. Η μεθυλοκυκλοπροπενόνη, αν και έχει υψηλότερη τάση από την κυκλοπροπανόνη, είναι εν τούτοις αρκετά σταθερή και μπορεί ακόμη και να αποσταχθεί. Εξηγήστε, λαμβάνοντας υπόψη την πολικότητα της καρβονυλομάδας.

Κυκλοπροπανόνη **Μεθυλοκυκλοπροπενόνη**

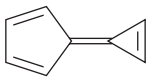
15-32 Η κυκλοεπτατριενόνη είναι σταθερή ένωση, ενώ η κυκλοπενταδιενόνη είναι τόσο δραστική, ώστε δεν είναι απομονώσιμη. Εξηγήστε, λαμβάνοντας υπόψη την πολικότητα της καρβονυλομάδας.

Κυκλοεπτατριενόνη **Κυκλοπενταδιενόνη**

15-33 Ποια θα αναμένατε να είναι σταθερότερη ένωση, η κυκλοεννεατετραενυλική ρίζα, το αντίστοιχο κατιόν ή το αντίστοιχο ανιόν;

15-34 Πώς θα μετατρέψετε το 1,3,5,7-κυκλοεννεατετραένιο σε αρωματική ένωση;

15-35 Το καλικένιο, όπως και το αζουλένιο (Πρόβλημα 15-17), έχει τιμή διπολικής ροπής ιδιαίτερα μεγάλη για υδρογονάνθρακα. Εξηγήστε, χρησιμοποιώντας δομές συντονισμού.



Καλικένιο

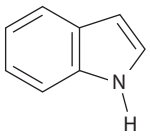
15-36 Το πενταλένιο είναι ένα ιδιαίτερα ασταθές μόριο το οποίο έχει απομονωθεί μόνο σε θερμοκρασία υγρού αζώτου (περίπου –196 °C). Το διανιόν του πενταλενίου, όμως, είναι γνωστή ένωση και αρκετά σταθερή. Εξηγήστε.

Πενταλένιο **Διανιόν πενταλενίου**

15-37 Το ινδόλιο είναι μια αρωματική ετεροκυκλική ένωση η οποία περιέχει συμπυκνωμένους έναν βενζολικό με έναν πυρρολικό δακτύλιο. Σχεδιάστε τα τροχιακά του ινδολίου.

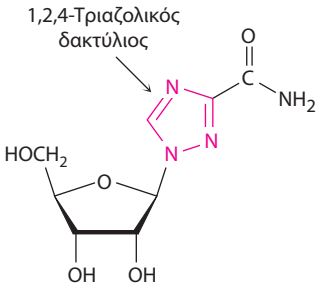
(α) Πόσα ηλεκτρόνια *π* έχει το ινδόλιο;

(β) Ποια είναι η ηλεκτρονιακή σχέση του ινδολίου με το ναφθαλένιο;



Ινδόλιο

15-38 Η ριμπαβιρίνη, ένα αντι-ιικό φάρμακο που χρησιμοποιείται στην αντιμετώπιση της ηπατίτιδας C και της ιογενούς πνευμονίας, περιέχει έναν δακτύλιο 1,2,4-τριαζολίου. Γιατί είναι ο δακτύλιος αυτός αρωματικός;



Ριμπαβιρίνη

Φασματοσκοπία

15-39 Όταν η ένωση **A**, C_8H_{10} αντιδράσει με Br_2, προκύπτουν τρία προϊόντα υποκατάστασης, C_8H_9Br. Προτείνετε δύο πιθανές δομές για την **A**. Στο φάσμα ^{1}H NMR της **A** εμφανίζεται μία πολλαπλή απορρόφηση τεσσάρων πρωτονίων στα 7,0 *δ* και μία απλή έξι πρωτόνιων στα 2,30 *δ*. Ποια είναι η δομή της **A**;

www.cup.gr

15-40 Ποια είναι η δομή ενός υδρογονάνθρακα που εμφανίζει τιμή $M^+ = 120$ στο φάσμα μαζών του και έχει τις ακόλουθες απορροφήσεις στο φάσμα ^{1}H NMR;

7,25 δ (5 H, ευρεία απλή), 2,90 δ (1 H, επταπλή, $J = 7$ Hz), 1,22 δ (6 H, διπλή, $J = 7$ Hz)

15-41 Προτείνετε δομές ενώσεων που πληρούν τα ακόλουθα φασματοσκοπικά δεδομένα:

(α) $C_{10}H_{14}$

^{1}H NMR: 7,18 δ (4 H, ευρεία απλή), 2,70 δ (4 H, τετραπλή, $J = 7$ Hz), 1,20 δ (6 H, τριπλή, $J = 7$ Hz)

IR: 745 cm^{-1}

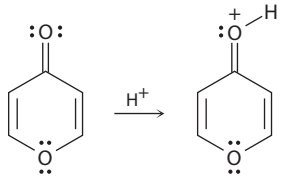
(β) $C_{10}H_{14}$

^{1}H NMR: 7,0 δ (4 H, ευρεία απλή), 2,85 δ (1 H, επταπλή, $J = 8$ Hz), 2,28 δ (3 H, απλή), 1,20 δ (6 H, διπλή, $J = 8$ Hz)

IR: 825 cm^{-1}

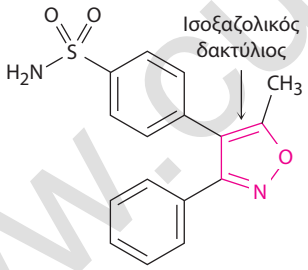
Γενικά προβλήματα

15-42 Όταν η 4-πυρόνη αντιδράσει με οξύ πρωτονιώνεται στο καρβονυλικό οξυγόνο και προκύπτει ένα σταθερό κατιόν. Χρησιμοποιώντας δομές συντονισμού και τον κανόνα $4\nu + 2$ του Hückel εξηγήστε γιατί το πρωτονιωμένο προϊόν είναι τόσο σταθερό.



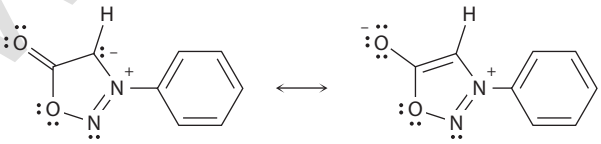
4-Πυρόνη

15-43 Το σκεύασμα με την εμπορική ονομασία Bextra, ένας αναστολέας της COX-2 που είχε χρησιμοποιηθεί παλαιότερα στη θεραπεία της αρθρίτιδας, περιέχει έναν ισοξαζολικό δακτύλιο. Γιατί είναι αρωματικός αυτός ο δακτύλιος;



Bextra

15-44 Η *N*-φαινυλοσυδνόνη, η οποία ονομάστηκε έτσι γιατί μελετήθηκε αρχικά στο Πανεπιστήμιο του Σύδνεϋ της Αυστραλίας, συμπεριφέρεται σαν ένα τυπικό αρωματικό μόριο. Εξηγήστε γιατί, χρησιμοποιώντας τον κανόνα $4\nu + 2$ του Hückel.



***N*-Φαινυλοσυδνόνη**

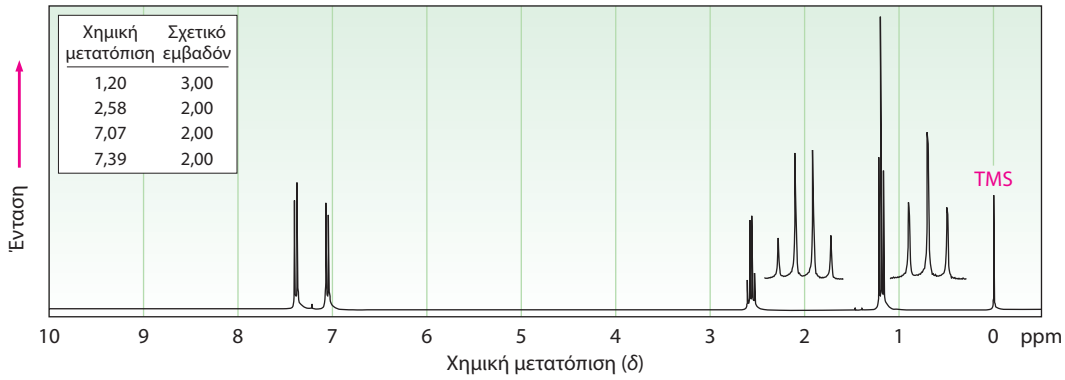
15-45 Σχεδιάστε τα σχετικά ενεργειακά επίπεδα για τα επτά μοριακά τροχιακά π του κυκλοεπτατριενυλικού συστήματος. Αναφέρετε ποια από τα επτά τροχιακά είναι κατειλημμένα στο κατιόν, στη ρίζα και στο ανιόν της ένωσης, και αιτιολογήστε τον αρωματικό χαρακτήρα του κυκλοεπτατριενυλικού κατιόντος.

15-46 Το 1-φαινυλο-2-βουτένιο εμφανίζει μέγιστο απορρόφησης στο φάσμα υπεριώδους σε $\lambda_{max} = 208$ nm ($\varepsilon = 8.000$). Κατά την κατεργασία του με καταλυτική ποσότητα ισχυρού οξέος λαμβάνει χώρα ισομερείωση και σχηματίζεται μια νέα ένωση με $\lambda_{max} = 250$ nm ($\varepsilon = 15.800$). Προτείνετε τη δομή του ισομερούς αυτού και τον μηχανισμό σχηματισμού του.

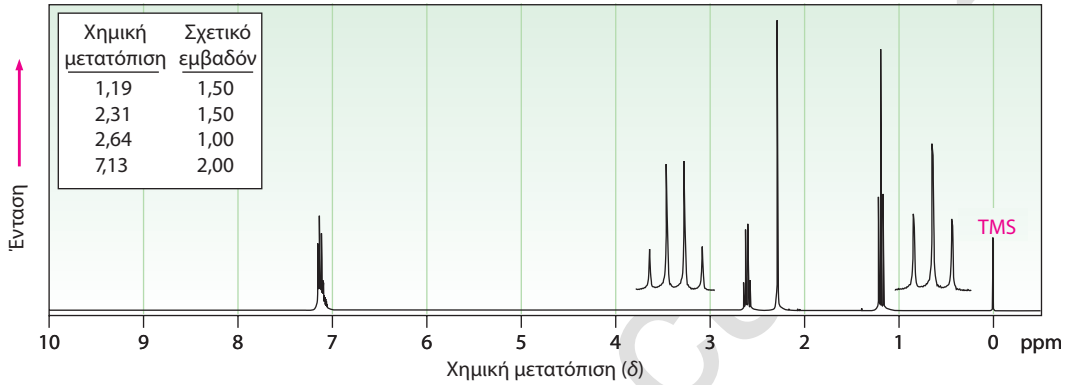
www.cup.gr

15-47 Προτείνετε τις δομές των αρωματικών ενώσεων με τα ακόλουθα φάσματα ^{1}H NMR:

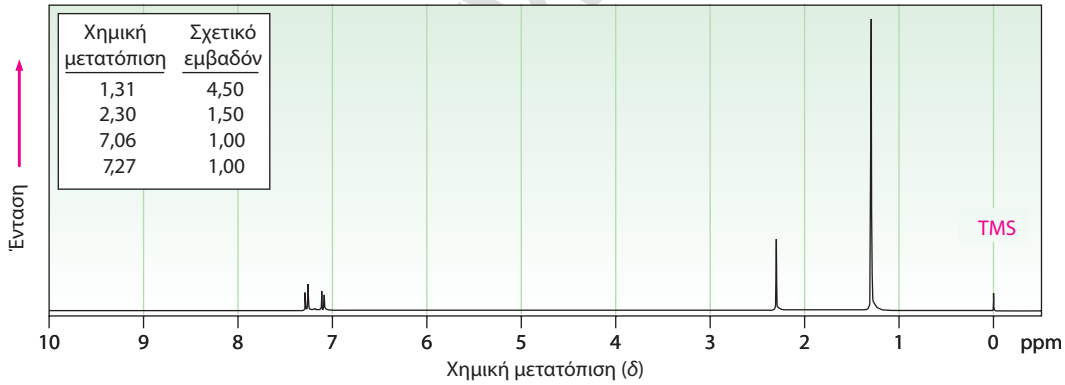
(α) C_8H_9Br
IR: 820 cm^{-1}



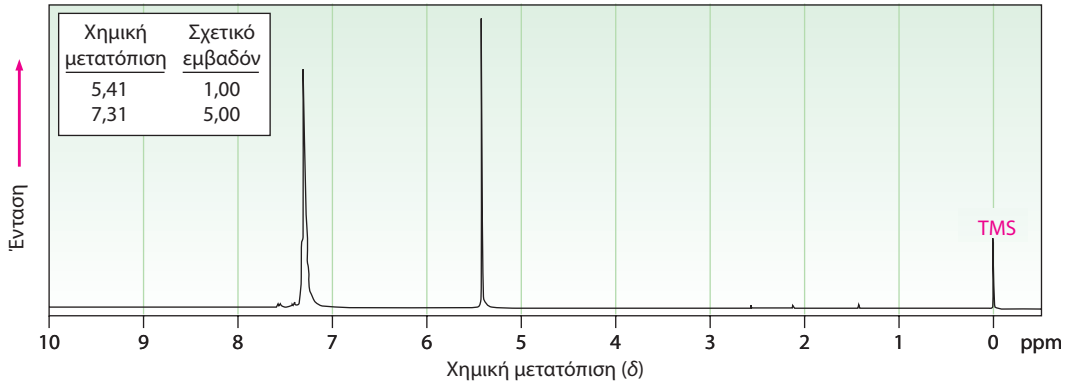
(β) C_9H_{12}
IR: 750 cm^{-1}



(γ) $C_{11}H_{16}$
IR: 820 cm^{-1}

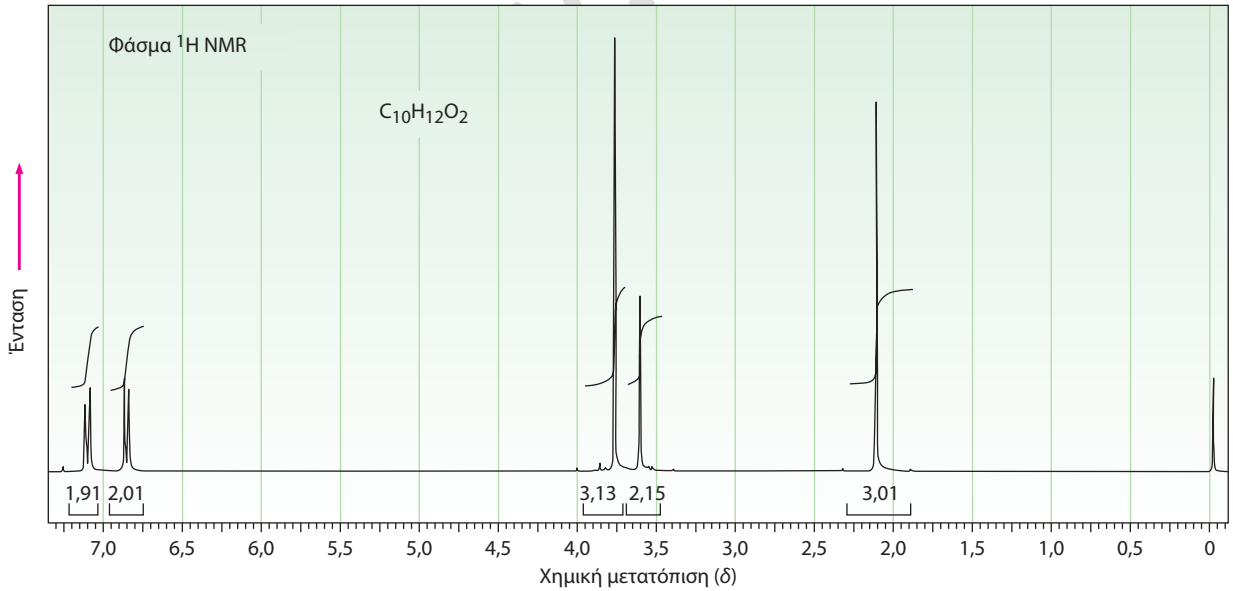


15-48 Προτείνετε τη δομή του μορίου $C_{14}H_{12}$ που έχει το ακόλουθο φάσμα ^{1}H NMR και εμφανίζει απορροφήσεις στο φάσμα IR στα 700, 740 και 890 cm^{-1}:



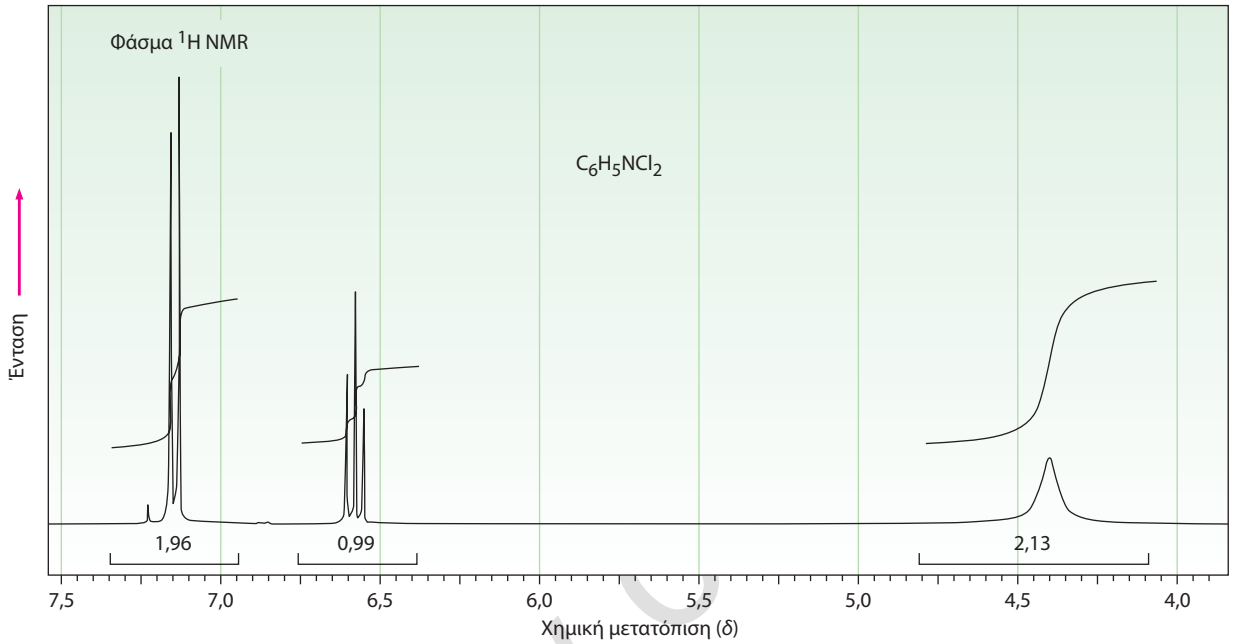
15-49 Το φάσμα ^{1}H NMR της ένωσης με μοριακό τύπο $C_{10}H_{12}O_2$ απεικονίζεται παρακάτω. Στο φάσμα υπερύθρου εμφανίζεται μία ισχυρή απορρόφηση στα 1.711 cm^{-1}. Τα δεδομένα του φάσματος ^{13}C NMR και των πειραμάτων DEPT-135 και DEPT-90 παρατίθενται στον ακόλουθο πίνακα. Σχεδιάστε τη δομή αυτής της ένωσης.

Απορροφήσεις ^{13}C NMR	DEPT-135	DEPT-90
29 ppm	Θετική κορυφή	Καμία κορυφή
50	Αρνητική κορυφή	Καμία κορυφή
55	Θετική κορυφή	Καμία κορυφή
114	Θετική κορυφή	Θετική κορυφή
126	Καμία κορυφή	Καμία κορυφή
130	Θετική κορυφή	Θετική κορυφή
159	Καμία κορυφή	Καμία κορυφή
207	Καμία κορυφή	Καμία κορυφή



15-50 Το φάσμα ^{1}H NMR της ένωσης με μοριακό τύπο $C_6H_5NCl_2$ απεικονίζεται παρακάτω. Τα δεδομένα του φάσματος ^{13}C NMR και των πειραμάτων DEPT παρατίθενται στον ακόλουθο πίνακα. Στο φάσμα υπερύθρου εμφανίζονται απορροφήσεις στα 3.432 και 3.313 cm^{-1}, καθώς και μια συστοιχία απορροφήσεων μέτριας έντασης στην περιοχή μεταξύ των 1.618 και 1.466 cm^{-1}. Σχεδιάστε τη δομή αυτής της ένωσης.

Απορροφήσεις ^{13}C NMR	DEPT-135	DEPT-90
118,0 ppm	Θετική κορυφή	Θετική κορυφή
119,5	Καμία κορυφή	Καμία κορυφή
128,0	Θετική κορυφή	Θετική κορυφή
140,0	Καμία κορυφή	Καμία κορυφή

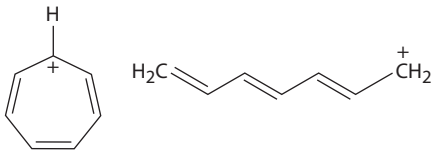


15-51 Οι αντιδράσεις αρωματικής υποκατάστασης λαμβάνουν χώρα κατά την προσθήκη ενός ηλεκτρονιόφιλου, όπως το Br^+, σε έναν αρωματικό δακτύλιο, με αποτέλεσμα τον σχηματισμό ενός ενδιάμεσου αλλυλικού καρβοκατιόντος, το οποίο στη συνέχεια αποβάλλει ένα H^+. Σχεδιάστε τη δομή του ενδιαμέσου που σχηματίζεται από την αντίδραση του βενζολίου με το Br^+.

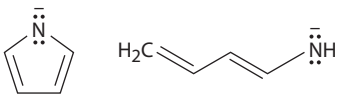
15-52 Η αντίδραση υποκατάστασης του τολουολίου με επίδραση Br_2 μπορεί, θεωρητικά, να οδηγήσει στον σχηματισμό τριών ισομερών του βρωμοτολουολίου. Στην πράξη όμως, σχηματίζονται μόνο το ortho- και το para-βρωμοτολουόλιο, ενώ το meta-προϊόν δεν σχηματίζεται. Σχεδιάστε τις δομές των τριών πιθανών ενδιάμεσων καρβοκατιόντων (Πρόβλημα 15-51), και εξηγήστε γιατί τα ortho- και para- προϊόντα επικρατούν του meta-προϊόντος.

15-53 Θεωρήστε τα ακόλουθα αρωματικά ιόντα και τα γραμμικά τους ομόλογα. Σχεδιάστε όλες τις δομές συντονισμού για το καθένα και αναφέρετε ποιες είναι αρωματικές ενώσεις.

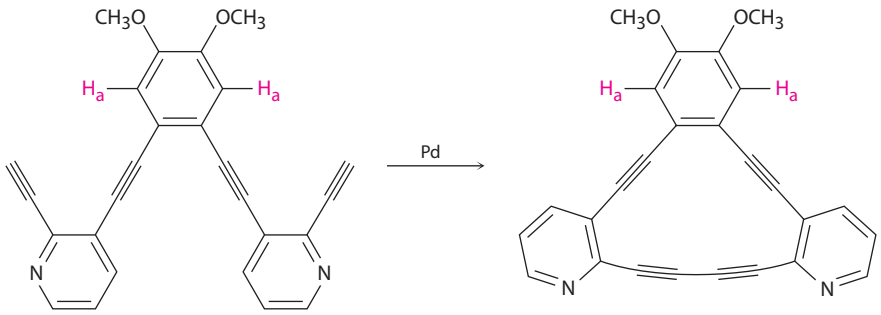
(α)



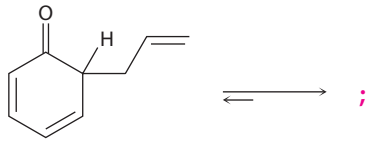
(β)



15-54 Μετά την πραγματοποίηση της παρακάτω αντίδρασης, η χημική μετατόπιση των πρωτονίων H_a μετατοπίζεται σε χαμηλότερο πεδίο, από τα 6,98 ppm στα 7,30 ppm. Εξηγήστε.

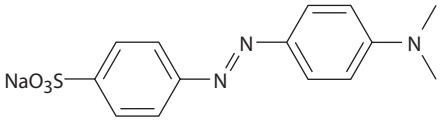


15-55 Η ακόλουθη ένωση είναι το αρχικό προϊόν μιας αναδιάταξης Claisen (Ενότητα 18-4). Αυτό το προϊόν δεν είναι απομονώσιμο αλλά ταυτομερίζεται στην ενολική του μορφή. Σχεδιάστε τη δομή της ενόλης και εξηγήστε γιατί ευνοείται το ενολικό ταυτομερές.



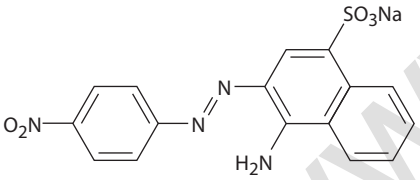
15-56 Οι έντονα χρωματισμένες αζω ενώσεις χρησιμοποιούνται ευρέως ως τεχνητές βαφές υφασμάτων και χρωστικές τροφίμων. Ένας από τους λόγους του έντονου χρωματισμού τους είναι η εκτεταμένη συζυγία από μια ηλεκτρονιοδοτική ομάδα σε μια ηλεκτρονιοελκτική ομάδα στην άλλη πλευρά του μορίου μέσω της διαζω-γέφυρας (–N = N–). Χρησιμοποιώντας καμπύλα βέλη σχεδιάστε μια δομή συντονισμού για τις παρακάτω έντονα χρωματισμένες αζω ενώσεις, όπου θα φαίνεται πώς η ηλεκτρονιοδοτική ομάδα συσχετίζεται, μέσω της ροής ηλεκτρονίων, με την ηλεκτρονιοελκτική ομάδα στην άλλη πλευρά της διαζω-γέφυρας.

(α)



Πορτοκαλί του μεθυλίου

(β)



Δείκτης χρώματος acid red 74

www.cup.gr

16 Χημεία του βενζολίου: ηλεκτρονιόφιλη αρωματική υποκατάσταση

16-1 Κατά τη μονοβρωμίωση του τολουολίου μπορεί θεωρητικά να προκύψουν τρία ισομερή βρωμοτολουόλια. Σχεδιάστε τα πιθανά προϊόντα και ονοματίστε τα.

16-2 Προτείνετε έναν μηχανισμό για την ηλεκτρονιόφιλη φθορίωση του βενζολίου από το F-TEDA-BF_4.

16-3 Πόσα προϊόντα θα μπορούσαν θεωρητικά να σχηματιστούν κατά τη μονοχλωρίωση των *o*-ξυλολίου (*o*-διμεθυλοβενζολίου), *m*-ξυλολίου και *p*-ξυλολίου;

16-4 Πώς ερμηνεύετε το γεγονός ότι και τα έξι άτομα υδρογόνου στον αρωματικό δακτύλιο αντικαθίστανται αργά από δευτέρια, όταν το βενζόλιο υποστεί κατεργασία με D_2SO_4;

16-5 Ποια από τα παρακάτω αλκυλαλογονίδια θα αναμένατε να πραγματοποιήσουν αντίδραση Friedel-Crafts με αναδιάταξη και ποια χωρίς; Εξηγήστε.

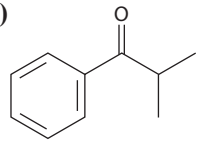
(α) CH_3CH_2Cl **(β)** $CH_3CH_2CH(Cl)CH_3$ **(γ)** $CH_3CH_2CH_2Cl$

(δ) $(CH_3)_3CCH_2Cl$ **(ε)** Χλωροκυκλοεξάνιο

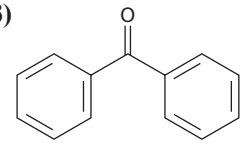
16-6 Ποιο είναι το κύριο προϊόν μονο-υποκατάστασης της αντίδρασης Friedel-Crafts του βενζολίου με το 1-χλωρο-2-μεθυλοπροπάνιο παρουσία $AlCl_3$;

16-7 Προσδιορίστε το ακυλο χλωρίδιο που θα χρησιμοποιηθεί σε μια αντίδραση ακυλίωσης Friedel-Crafts για την παρασκευή κάθε ενός από τα ακόλουθα ακυλοβενζόλια:

(α)



(β)



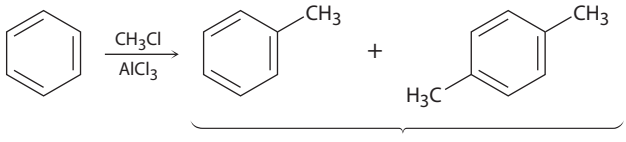
16-8 Κατατάξτε τις ενώσεις σε κάθε ομάδα, κατά σειρά αυξανόμενης δραστικότητας στην αντίδραση ηλεκτρονιόφιλης υποκατάστασης.

(α) Νιτροβενζόλιο, φαινόλη, τολουόλιο, βενζόλιο
(β) Φαινόλη, βενζόλιο, χλωροβενζόλιο, βενζοϊκό οξύ
(γ) Βενζόλιο, βρωμοβενζόλιο, βενζαλδεΰδη, ανιλίνη

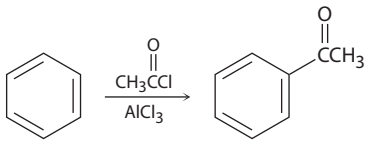
16-9 Προσδιορίστε τα κύρια προϊόντα των ακόλουθων αντιδράσεων:

(α) Νίτρωση του βρωμοβενζολίου **(β)** Βρωμίωση του νιτροβενζολίου
(γ) Χλωρίωση της φαινόλης **(δ)** Βρωμίωση της ανιλίνης

16-10 Χρησιμοποιήστε τα δεδομένα της Εικόνας 16-11 προκειμένου να εξηγήσετε γιατί οι αλκυλιώσεις Friedel-Crafts καταλήγουν συχνά σε πολυ-υποκατάσταση, ενώ οι ακυλιώσεις Friedel-Crafts, όχι.



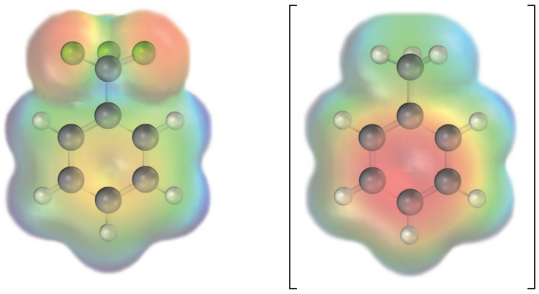
(Μείγμα προϊόντων)



(Μοναδικό προϊόν)

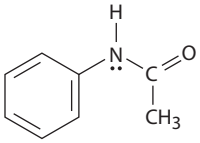
www.cup.gr

16-11 Ο χάρτης ηλεκτροστατικού δυναμικού του (τριφθορομεθυλο)βενζολίου, $C_6H_5CF_3$, φαίνεται παρακάτω. Θα περιμένατε το (τριφθορομεθυλο)βενζόλιο να είναι περισσότερο ή λιγότερο δραστικό από το τολουόλιο, σε μια αντίδραση ηλεκτρονιόφιλης αρωματικής υποκατάστασης; Εξηγήστε.



(Τριφθορομεθυλο)βενζόλιο **Τολουόλιο**

16-12 Το ακετανιλίδιο είναι λιγότερο δραστικό από την ανιλίνη σε αντιδράσεις ηλεκτρονιόφιλης αρωματικής υποκατάστασης. Εξηγήστε.

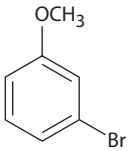


Ακετανιλίδιο

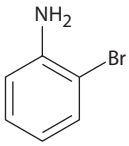
16-13 Σχεδιάστε τις δομές συντονισμού των ενδιαμέσων από την προσβολή ενός ηλεκτρονιόφιλου στις ortho-, meta- και para-θέσεις του νιτροβενζολίου. Ποιο(α) ενδιάμεσο(α) είναι σταθερότερο(α);

16-14 Σε ποια θέση θα αναμένατε να λάβει χώρα η ηλεκτρονιόφιλη υποκατάσταση σε κάθε μία από τις παρακάτω ενώσεις;

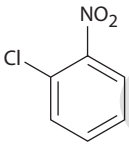
(α)



(β)

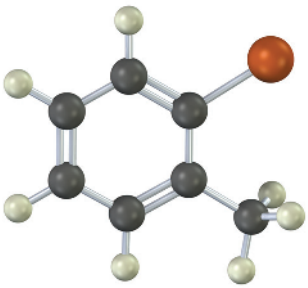


(γ)

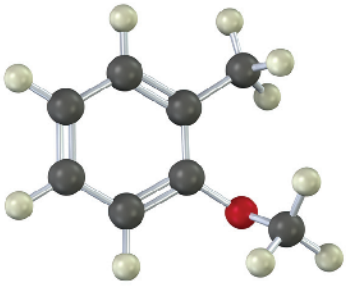


16-15 Γράψτε το κύριο(α) προϊόν(τα) κατά την αντίδραση των παρακάτω ενώσεων με (1) CH_3CH_2Cl, $AlCl_3$ και (2) HNO_3, H_2SO_4:

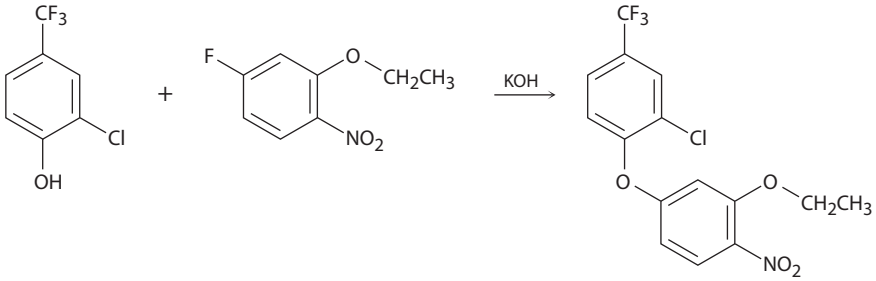
(α)



(β)



16-16 Το ζιζανιοκτόνο oxyfluorfen μπορεί να παρασκευαστεί από αντίδραση μιας υποκατεστημένης φαινόλης με ένα αρυλο φθορίδιο. Προτείνετε τον μηχανισμό.

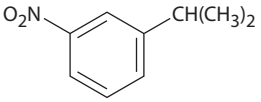


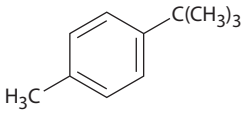
Oxyfluorfen

16-17 Εξηγήστε το γεγονός ότι κατά την κατεργασία του *p*-βρωμοτολουολίου με NaOH στους 300°C σχηματίζεται μείγμα *δύο* προϊόντων, ενώ κατά την κατεργασία του *m*-βρωμοτολουολίου με NaOH σχηματίζεται μείγμα *τριών* προϊόντων.

www.cup.gr

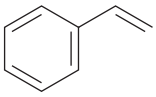
16-18 Ποια αρωματικά προϊόντα προκύπτουν από την οξείδωση των παρακάτω ενώσεων με $KMnO_4$;

(α) 

(β) 

16-19 Ανατρέξτε στα δεδομένα του Πίνακα 6-3 για την αποτίμηση της σταθερότητας μιας βενζυλικής ρίζας. Πόσο πιο σταθερή (σε kJ/mol) είναι η βενζυλική ρίζα από μια πρωτοταγή αλκυλο ρίζα; Συγκρίνετε ως προς τη σταθερότητα τη βενζυλική ρίζα με την αλλυλική.

16-20 Το στυρένιο, το απλούστερο αλκενυλοβενζόλιο που χρησιμοποιείται ως πρώτη ύλη στη βιομηχανία των πλαστικών, παρασκευάζεται σε βιομηχανική κλίμακα με καταλυτική αφυδρογόνωση του αιθυλοβενζολίου. Πώς θα παρασκευάζατε στυρένιο από βενζόλιο, χρησιμοποιώντας αντιδράσεις που έχετε μάθει έως τώρα;



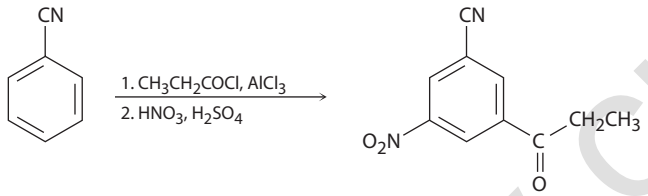
Στυρένιο

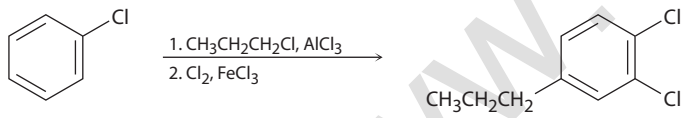
16-21 Πώς θα παρασκευάσετε διφαινυλομεθάνιο, $(Ph)_2CH_2$, από βενζόλιο και το κατάλληλο χλωρίδιο καρβοξυλικού οξέος;

16-22 Προτείνετε τρόπους σύνθεσης των παρακάτω ενώσεων από το βενζόλιο:

(α) *m*-Χλωρονιτροβενζόλιο **(β)** *m*-Χλωροαιθυλοβενζόλιο
(γ) 4-Χλωρο-1-νιτρο-2-προπυλοβενζόλιο **(δ)** 3-Βρωμο-2-μεθυλοβενζολοσουλφονικό οξύ

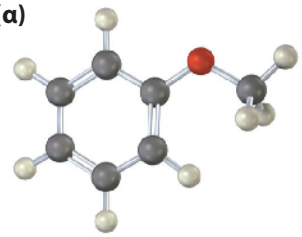
16-23 Κατά τον σχεδιασμό των οργανικών συνθέσεων μιας ένωσης, είναι εξίσου σημαντικό να γνωρίζουμε τι να μην κάνουμε όσο και τι να κάνουμε. Όπως έχουν αναγραφεί, τα ακόλουθα σχήματα αντιδράσεων περιέχουν λάθη. Πού βρίσκεται το λάθος στο κάθε ένα;

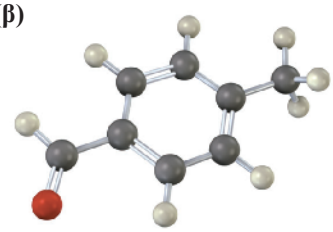
(α) 

(β) 

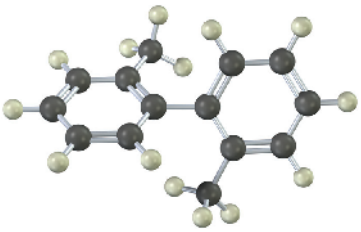
ΟΠΤΙΚΟΠΟΙΗΜΕΝΗ ΧΗΜΕΙΑ

16-24 Γράψτε το προϊόν που θα προκύψει από την αντίδραση κάθε μιας από τις ακόλουθες ενώσεις με (1) Br_2, $FeBr_3$ και (2) CH_3COCl, $AlCl_3$.

(α) 

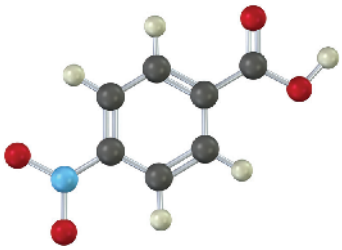
(β) 

16-25 Το ακόλουθο μοριακό μοντέλο αντιπροσωπεύει τη διαμόρφωση χαμηλότερης ενέργειας ενός διμεθυλο-υποκατεστημένου διφαινυλίου. Γιατί οι δύο δακτύλιοι του βενζολίου έχουν γωνία 63° μεταξύ τους και δεν είναι στο ίδιο επίπεδο, έτσι ώστε να υπάρχει επικάλυψη όλων των *p* τροχιακών; Γιατί δεν πραγματοποιείται εύκολα πλήρης περιστροφή γύρω από τον δεσμό *σ* που ενώνει τους δύο δακτυλίους;

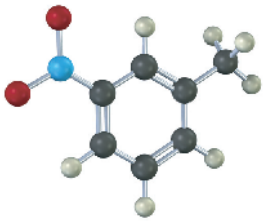


www.cup.gr

16-26 Πώς θα συνθέσετε την ακόλουθη ένωση ξεκινώντας από βενζόλιο; (Απαιτούνται περισσότερα από ένα στάδια.)



16-27 Η ακόλουθη ένωση δεν μπορεί να συντεθεί με τη χρήση μεθόδων που παρουσιάστηκαν σε αυτό το κεφάλαιο. Γιατί όχι;



ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ ΜΗΧΑΝΙΣΜΩΝ

Μηχανισμοί αντιδράσεων ηλεκτρονιόφιλης υποκατάστασης

16-28 Η αρωματική ιωδίωση μπορεί να πραγματοποιηθεί με διάφορα αντιδραστήρια, μεταξύ των οποίων και το μονοχλωριούχο ιώδιο, ICl. Ποια είναι η κατεύθυνση πόλωσης του ICl; Προτείνετε τον μηχανισμό ιωδίωσης του αρωματικού δακτυλίου με επίδραση ICl.

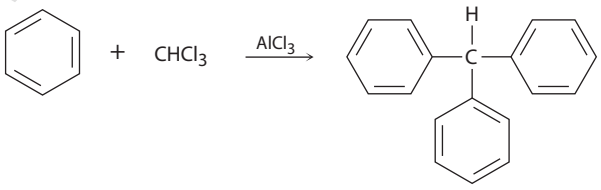
16-29 Η σουλφονίωση ενός αρωματικού δακτύλιου με SO_3 και H_2SO_4 είναι μια αντιστρεπτή αντίδραση. Με θέρμανση, δηλαδή, του βενζολοσουλφονικού οξέος παρουσία H_2SO_4, επανασχηματίζεται βενζόλιο. Γράψτε τον μηχανισμό της αντίδρασης αποσουλφονίωσης του βενζολοσουλφονικού οξέος. Ποιο είναι το ηλεκτρονιόφιλο σε αυτή την αντίδραση;

16-30 Το ηλεκτρονιόφιλο καρβοκατιόν στην αντίδραση Friedel-Crafts μπορεί να σχηματιστεί και με άλλους τρόπους, εκτός από την αντίδραση ενός αλκυλαλογονιδίου με $AlCl_3$. Παραδείγματος χάριν, κατά την αντίδραση του βενζολίου με 2-μεθυλοπροπένιο παρουσία H_3PO_4, σχηματίζεται *tert*-βουτυλοβενζόλιο. Προτείνετε έναν μηχανισμό για τη συγκεκριμένη αντίδραση.

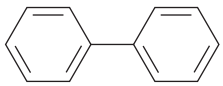
16-31 Η ομάδα του *N*,*N*,*N*-τριμεθυλαμμωνίου, $^+N(CH_3)_3$, είναι μια από τις λίγες meta-κατευθυντήριες απενεργοποιητικές ομάδες, χωρίς ωστόσο αυτό να οφείλεται σε κάποιο ηλεκτρονιοελκτικό φαινόμενο συντονισμού. Εξηγήστε.

16-32 Η νιτροζο ομάδα, —N=O, είναι μία από τις λίγες ομάδες, εκτός των αλογόνων, που συμπεριφέρεται ως ortho- και para-κατευθυντήριος απενεργοποιητής. Εξηγήστε τη συμπεριφορά αυτή γράφοντας τις δομές συντονισμού των ενδιάμεσων καρβοκατιόντων που προκύπτουν από προσβολή σε θέσεις ortho, meta και para κατά την αντίδραση ηλεκτρονιόφιλης υποκατάστασης του νιτροζοβενζολίου, $C_6H_5N{=}O$.

16-33 Το τριφαινυλομεθάνιο μπορεί να παρασκευαστεί κατά την αντίδραση του βενζολίου με το χλωροφόρμιο, παρουσία $AlCl_3$. Προτείνετε τον μηχανισμό για την αντίδραση αυτή.

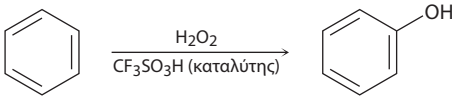


16-34 Χρησιμοποιώντας δομές συντονισμού για τα ενδιάμεσα, εξηγήστε γιατί η βρωμίωση του διφαινυλίου πραγματοποιείται σε θέσεις ortho και para και όχι σε θέση meta.



Διφαινύλιο

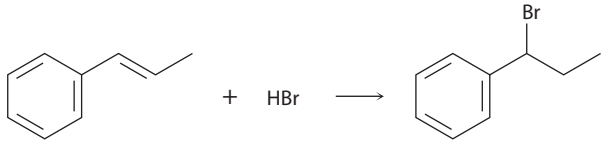
16-35 Το βενζόλιο και τα αλκυλο-υποκατεστημένα βενζόλια μπορούν να υδροξυλιωθούν κατά την αντίδρασή τους με H_2O_2 παρουσία ενός όξινου καταλύτη. Ποια είναι η δομή του δραστικού ηλεκτρονιόφιλου; Προτείνετε έναν μηχανισμό για την αντίδραση αυτή.



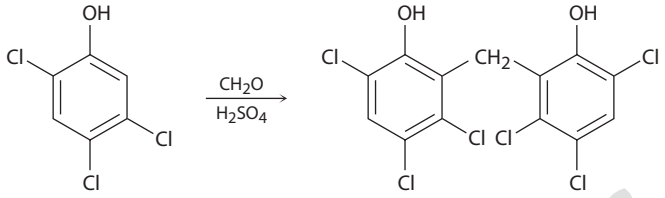
www.oun.gr

Επιπλέον εξάσκηση στους μηχανισμούς των αντιδράσεων

16-36 Κατά την προσθήκη HBr στο 1-φαινυλοπροπένιο σχηματίζεται αποκλειστικά το (1-βρωμοπροπυλο)βενζόλιο. Προτείνετε έναν μηχανισμό για την αντίδραση αυτή και εξηγήστε γιατί δεν σχηματίζεται το άλλο τοποϊσομερές.

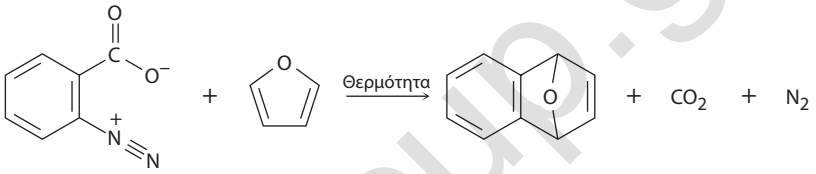


16-37 Το εξαχλωροφαίνιο, μια ένωση που χρησιμοποιείται στην παραγωγή μικροβιοκτόνων σαπουνιών, παρασκευάζεται κατά την αντίδραση της 2,4,5-τριχλωροφαινόλης με φορμαλδεΰδη, παρουσία πυκνού θειικού οξέος. Προτείνετε έναν μηχανισμό για την αντίδραση αυτή.



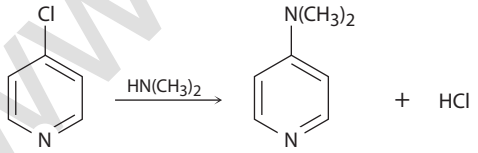
Εξαχλωροφαίνιο

16-38 Η παρακάτω διπολική ένωση διασπάται όταν θερμανθεί, οπότε σχηματίζονται N_2, CO_2 και μια δραστική μη απομονώσιμη ένωση. Όταν η διπολική αυτή ένωση θερμανθεί παρουσία φουρανίου, λαμβάνει χώρα η ακόλουθη αντίδραση:

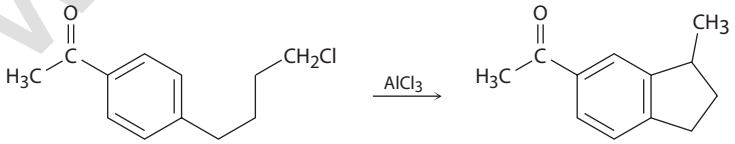


Ποιο ενδιάμεσο σχηματίζεται σε αυτή την αντίδραση; Προτείνετε έναν μηχανισμό για τον σχηματισμό του.

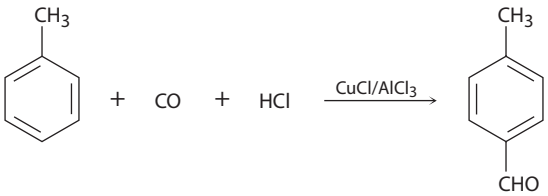
16-39 Η 4-χλωροπυριδίνη αντιδρά με τη διμεθυλαμίνη και σχηματίζεται 4-διμεθυλαμινοπυριδίνη. Προτείνετε τον μηχανισμό της αντίδρασης.



16-40 Προτείνετε έναν μηχανισμό για να εξηγήσετε το αποτέλεσμα της παρακάτω αντίδρασης:



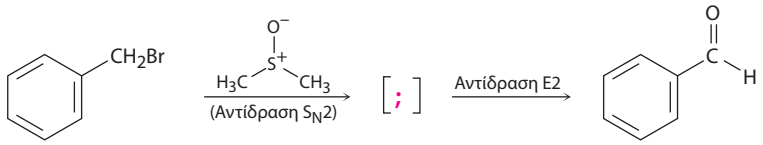
16-41 Μέσω της *αντίδρασης Gatterman-Koch* εισάγεται απευθείας στον βενζολικό δακτύλιο μια φορμυλο ομάδα (—CHO). Παραδείγματος χάριν, κατά την αντίδραση του τολουολίου με CO και HCl, παρουσία μείγματος $CuCl/AlCl_3$, σχηματίζεται *p*-μεθυλοβενζαλδεΰδη. Προτείνετε έναν μηχανισμό.



16-42 Κατά την κατεργασία της *p-tert*-βουτυλοφαινόλης με ένα ισχυρό οξύ, όπως το H_2SO_4, σχηματίζονται φαινόλη και 2-μεθυλοπροπένιο. Προτείνετε τον μηχανισμό.

www.cup.gr

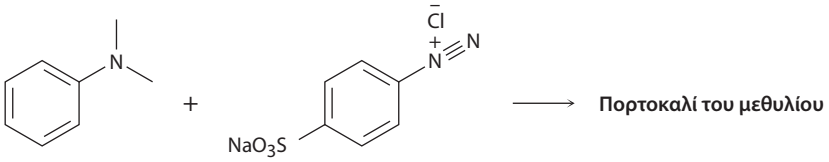
16-43 Το βενζυλο βρωμίδιο μετατρέπεται σε βενζαλδεΰδη, κατά τη θέρμανσή του σε διμεθυλο σουλφοξείδιο. Προτείνετε τη δομή του ενδιαμέσου και υποδείξτε τους μηχανισμούς και των δύο σταδίων της αντίδρασης.



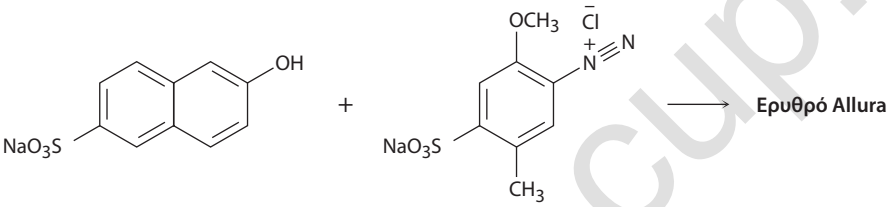
16-44 Προτείνετε τον μηχανισμό της ακόλουθης *αναδιάταξης Smiles*.

16-45 Λόγω της εκτεταμένης συζυγίας, τα αζωχρώματα είναι έντονα έγχρωμες ενώσεις και αποτελούν την κύρια πηγή των τεχνητών χρωμάτων που χρησιμοποιούνται στα κλωστοϋφαντουργικά προϊόντα και στα τρόφιμα. Τα αζωχρώματα παράγονται κατά την αντίδραση των αρυλο διαζωνιακών αλάτων με μια αρωματική ένωση. Στο προϊόν σύζευξης που προκύπτει, οι αρωματικοί δακτύλιοι συνδέονται μέσω μιας διαζω γέφυρας (–N=N–). Με βάση τα παρακάτω αντιδραστήρια που παρέχονται, προτείνετε τη δομή για κάθε αζώχρωμα και γράψτε τον μηχανισμό υποδεικνύοντας τη μετακίνηση των ηλεκτρονίων.

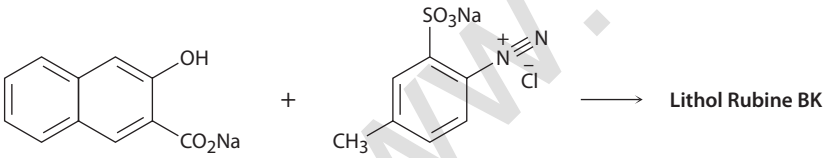
(α)



(β)



(γ)

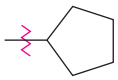


ΠΡΟΣΘΕΤΑ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ

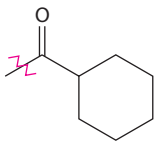
Δραστικότητα και προσανατολισμός στις αντιδράσεις ηλεκτρονιόφιλης υποκατάστασης

16-46 Προσδιορίστε κάθε μία από τις ακόλουθες ομάδες ως ενεργοποιητές ή απενεργοποιητές και ως *o*,*p*-κατευθυντήριες ή *m*-κατευθυντήριες:

(α)

(β) 

(γ)

(δ) 

16-47 Προβλέψτε το(α) κύριο(α) προϊόν(τα) της νίτρωσης των παρακάτω ενώσεων. Ποιες αντιδρούν ταχύτερα και ποιες βραδύτερα από το βενζόλιο;

(α) Βρωμοβενζόλιο **(β)** Βενζονιτρίλιο

(γ) Βενζοϊκό οξύ **(δ)** Νιτροβενζόλιο

(ε) Βενζολοσουλφονικό οξύ **(στ)** Μεθοξυβενζόλιο

16-48 Κατατάξτε τις ενώσεις κάθε ομάδας σύμφωνα με τη δραστικότητά τους στην ηλεκτρονιόφιλη υποκατάσταση.

(α) Χλωροβενζόλιο, *o*-διχλωροβενζόλιο, βενζόλιο

(β) *p*-Βρωμονιτροβενζόλιο, νιτροβενζόλιο, φαινόλη

(γ) Φθοροβενζόλιο, βενζαλδεΰδη, *o*-ξυλόλιο

(δ) Βενζονιτρίλιο, *p*-μεθυλοβενζονιτρίλιο, *p*-μεθοξυβενζονιτρίλιο

www.cup.gr

16-49 Προσδιορίστε τα κύρια προϊόντα μονοαλκυλίωσης που θα αναμένατε από την αντίδραση των παρακάτω ενώσεων με χλωρομεθάνιο και $AlCl_3$:

(α) Βρωμοβενζόλιο **(β)** *m*-Βρωμοφαινόλη
(γ) *p*-Χλωροανιλίνη **(δ)** 2,4-Διχλωρονιτροβενζόλιο
(ε) 2,4-Διχλωροφαινόλη **(στ)** Βενζοϊκό οξύ
(ζ) *p*-Μεθυλοβενζολοσουλφονικό οξύ **(η)** 2,5-Διβρωμοτολουόλιο

16-50 Ονοματίστε και σχεδιάστε το(α) κύριο(α) προϊόν(τα) της ηλεκτρονιόφιλης χλωρίωσης των παρακάτω ενώσεων:

(α) *m*-Νιτροφαινόλη **(β)** *o*-Ξυλόλιο
(γ) *p*-Νιτροβενζοϊκό οξύ **(δ)** *p*-Βρωμοβενζολοσουλφονικό οξύ

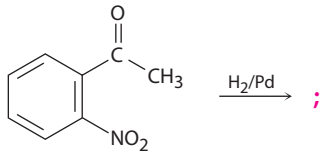
16-51 Προσδιορίστε το(α) κύριο(α) προϊόν(τα) που σχηματίζονται κατά τη σουλφονίωση των ακόλουθων ενώσεων:

(α) Φθοροβενζόλιο **(β)** *m*-Βρωμοφαινόλη
(γ) *m*-Διχλωροβενζόλιο **(δ)** 2,4-Διβρωμοφαινόλη

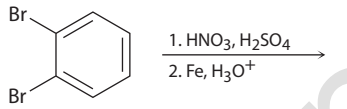
16-52 Κατατάξτε τις ακόλουθες αρωματικές ενώσεις κατά σειρά αναμενόμενης δραστικότητας στην αλκυλίωση Friedel-Crafts. Ποιες ενώσεις δεν αντιδρούν;

(α) Βρωμοβενζόλιο **(β)** Τολουόλιο **(γ)** Φαινόλη
(δ) Ανιλίνη **(ε)** Νιτροβενζόλιο **(στ)** *p*-Βρωμοτολουόλιο

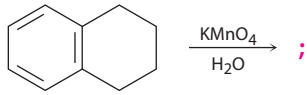
16-53 Ποια προϊόντα θα αναμένατε να σχηματιστούν στις ακόλουθες αντιδράσεις;

(α) 

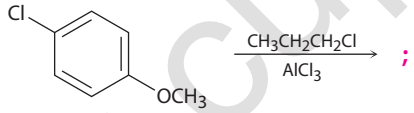
;

(β) 

;

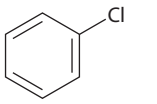
(γ) 

;

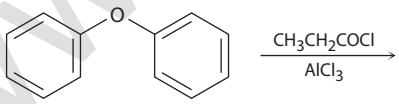
(δ) 

;

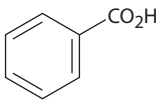
16-54 Προσδιορίστε το(α) κύριο(α) προϊόν(τα) των παρακάτω αντιδράσεων:

(α) 

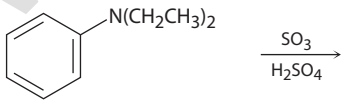
;

(β) 

;

(γ) 

;

(δ) 

;

Οργανική σύνθεση

16-55 Πώς θα παρασκευάσετε τις παρακάτω ενώσεις, ξεκινώντας από βενζόλιο ή φαινόλη; Θεωρήστε ως δεδομένο ότι τα ισομερή ortho και para προϊόντα υποκατάστασης μπορούν να διαχωριστούν.

(α) *o*-Βρωμοβενζοϊκό οξύ **(β)** *p*-Μεθοξυτολουόλιο
(γ) 2,4,6-Τρινιτροβενζοϊκό οξύ **(δ)** *m*-Βρωμοανιλίνη

16-56 Ξεκινώντας από το βενζόλιο ως μοναδική αρωματική ένωση, πώς θα παρασκευάσετε τις ακόλουθες ενώσεις; Θεωρήστε ως δεδομένο ότι, εάν είναι απαραίτητο, μπορείτε να διαχωρίσετε τα ortho και para- ισομερή.

(α) *p*-Χλωροακετοφαινόνη **(β)** *m*-Βρωμονιτροβενζόλιο
(γ) *o*-Βρωμοβενζολοσουλφονικό οξύ **(δ)** *m*-Χλωροβενζολοσουλφονικό οξύ

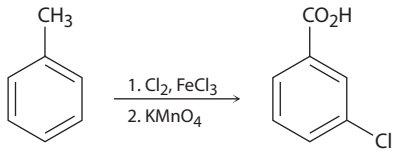
16-57 Ξεκινώντας από βενζόλιο ή τολουόλιο, πώς θα παρασκευάσετε τις ακόλουθες ενώσεις; Θεωρήστε ως δεδομένο ότι τα ortho και para-ισομερή μπορούν να διαχωριστούν.

(α) 2-Βρωμο-4-νιτροτολουόλιο **(β)** 1,3,5-Τρινιτροβενζόλιο
(γ) 2,4,6-Τριβρωμοανιλίνη **(δ)** *m*-Φθοροβενζοϊκό οξύ

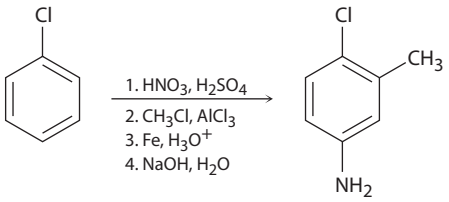
www.cup.gr

16-58 Οι ακόλουθες συνθέσεις, όπως αναγράφονται, είναι λανθασμένες. Πού βρίσκεται το σφάλμα στην κάθε μία;

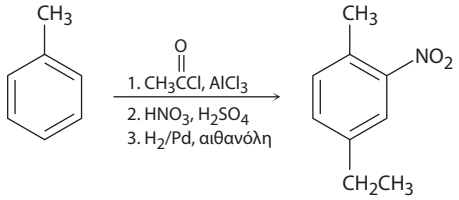
(α)



(β)

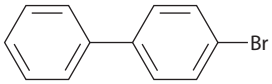


(γ)



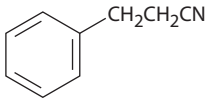
Γενικά προβλήματα

16-59 Σε ποια θέση και σε ποιον δακτύλιο θα αναμένατε να λάβει χώρα η νίτρωση στο 4-βρωμοδιφαινύλιο; Εξηγήστε χρησιμοποιώντας δομές συντονισμού στα πιθανά ενδιάμεσα.

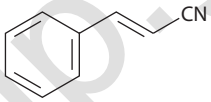


4-Βρωμοδιφαινύλιο

16-60 Χρησιμοποιήστε τις δομές συντονισμού των ενδιαμέσων για να εξηγήσετε γιατί η ηλεκτρονιόφιλη υποκατάσταση στο 3-φαινυλοπροπανονιτρίλιο πραγματοποιείται στις θέσεις ortho και para, ενώ στο 3-φαινυλοπροπενονιτρίλιο στη θέση meta. Εξηγήστε χρησιμοποιώντας δομές συντονισμού στα πιθανά ενδιάμεσα.



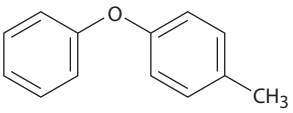
3-Φαινυλοπροπανονιτρίλιο



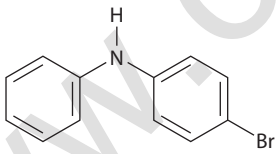
3-Φαινυλοπροπενονιτρίλιο

16-61 Σε ποια θέση και σε ποιον δακτύλιο θα αναμένατε να υποστούν ηλεκτρονιόφιλη υποκατάσταση οι ακόλουθες ενώσεις;

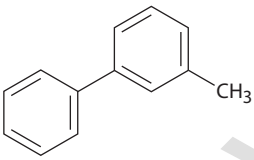
(α)



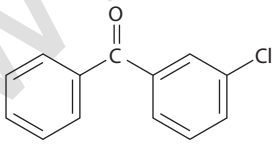
(β)



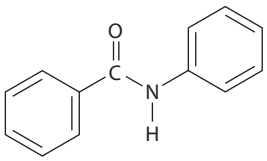
(γ)



(δ)



16-62 Σε ποια θέση και σε ποιον δακτύλιο θα αναμένατε να λάβει χώρα η βρωμίωση του βενζανιλιδίου; Εξηγήστε, σχεδιάζοντας τις δομές συντονισμού των ενδιαμέσων.

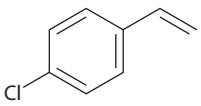


Βενζανιλίδιο

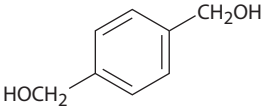
16-63 Θα αναμένατε η αντίδραση Friedel-Crafts του βενζολίου με το (*R*)-2-χλωροβουτάνιο να σχηματίσει ένα οπτικά ενεργό ή ένα ρακεμικό προϊόν; Εξηγήστε.

16-64 Πώς θα παρασκευάσετε τις ακόλουθες ενώσεις, ξεκινώντας από βενζόλιο;

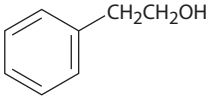
(α)



(β)

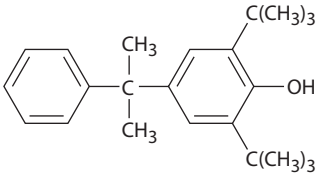


(γ)



www.cup.gr

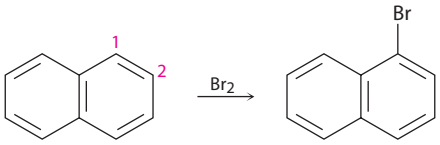
16-65 Η ένωση MON-0585 είναι ένα μη τοξικό βιοαποικοδομήσιμο εντομοκτόνο, που παρουσιάζει μεγάλη εκλεκτικότητα στις προνύμφες των κουνουπιών. Παρασκευάστε το MON-0585, χρησιμοποιώντας ως μοναδική αρωματική ένωση βενζόλιο ή φαινόλη.



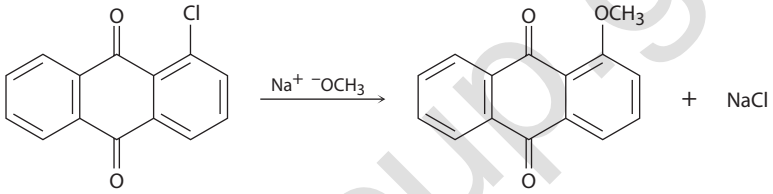
MON-0585

16-66 Το φαινυλοβορονικό οξύ, $C_6H_5B(OH)_2$, δίνει κατά τη νίτρωση 15% ortho προϊόν και 85% meta προϊόν υποκατάστασης. Δώστε μια ερμηνεία για τη meta-κατευθυντήρια επίδραση της ομάδας $-B(OH)_2$.

16-67 Σχεδιάστε τις δομές συντονισμού των ενδιάμεσων καρβοκατιόντων κατά τη βρωμίωση του ναφθαλενίου και εξηγήστε γιατί το ναφθαλένιο υφίσταται ηλεκτρονιόφιλη προσβολή στον C1 και όχι στον C2.



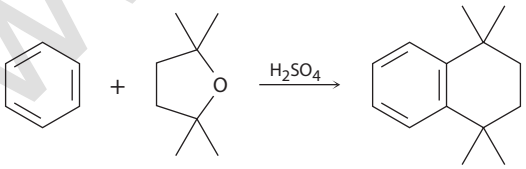
16-68 Προτείνετε έναν μηχανισμό για την αντίδραση της 1-χλωροανθρακινόνης με το ανιόν του μεθοξειδίου προς σχηματισμό του προϊόντος υποκατάστασης, 1-μεθοξυανθρακινόνη. Χρησιμοποιήστε καμπύλα βέλη για να δείξετε την κίνηση των ηλεκτρονίων σε κάθε στάδιο.



1-Χλωροανθρακινόνη **1-Μεθοξυανθρακινόνη**

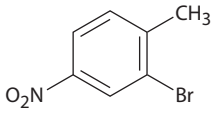
16-69 Το *p*-βρωμοτολουόλιο αντιδρά με το αμίδιο του καλίου, KNH_2, και σχηματίζεται μείγμα *m*- και *p*-μεθυλοανιλίνης. Εξηγήστε.

16-70 Προτείνετε έναν μηχανισμό που να ερμηνεύει την ακόλουθη αντίδραση του βενζολίου με το 2,2,5,5-τετραμεθυλοτετραϋδροφουράνιο.

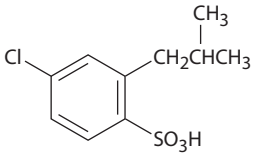


16-71 Πώς θα παρασκευάσετε τις παρακάτω ενώσεις από βενζόλιο; Θεωρήστε ως δεδομένο ότι τα ortho και para ισομερή μπορούν να διαχωριστούν.

(α)



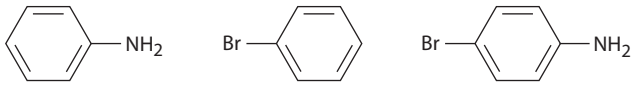
(β)



16-72 Γνωρίζετε τον μηχανισμό της προσθήκης HBr στα αλκένια, καθώς και την επίδραση των διαφόρων υποκαταστατών στην ηλεκτρονιόφιλη αρωματική υποκατάσταση. Χρησιμοποιήστε αυτές τις γνώσεις για να προσδιορίσετε ποιο από τα παρακάτω δύο αλκένια αντιδρά ταχύτερα με το HBr. Εξηγήστε, σχεδιάζοντας τις δομές συντονισμού των ενδιάμεσων καρβοκατιόντων.

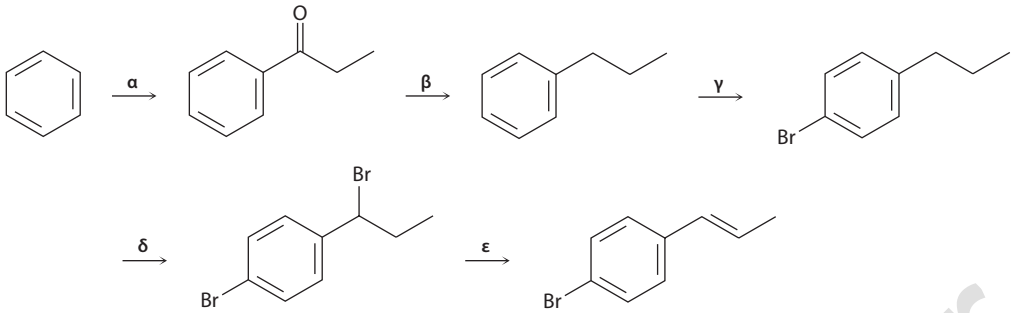
www.cup.gr

16-73 Χρησιμοποιώντας τις γνώσεις σας για τα κατευθυντήρια φαινόμενα των υποκαταστατών, μαζί με τα παρακάτω δεδομένα, αιτιολογήστε τις κατευθύνσεις των διπολικών ροπών στην ανιλίνη και στο βρωμοβενζόλιο.



$\mu = 1{,}53$ D $\mu = 1{,}52$ D $\mu = 2{,}91$ D

16-74 Ταυτοποιήστε τα αντιδραστήρια **α–ε** στην παρακάτω συνθετική πορεία:

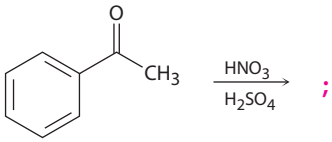


16-75 Οι φαινόλες (ArOH) είναι σχετικά όξινες ενώσεις και η παρουσία ενός υποκαταστάτη στον αρωματικό δακτύλιο επιδρά σημαντικά στην οξύτητά τους. Η τιμή pK_a της μη υποκατεστημένης φαινόλης, για παράδειγμα, είναι 9,89, ενώ της *p*-νιτροφαινόλης είναι 7,15. Εξηγήστε αυτή τη διαφορά, σχεδιάζοντας τις δομές συντονισμού των αντίστοιχων ανιόντων φαινοξειδίου.

16-76 Θα αναμένατε η *p*-μεθυλοφαινόλη να είναι περισσότερο ή λιγότερο όξινη από τη μη υποκατεστημένη φαινόλη; Εξηγήστε. (Δείτε το Πρόβλημα 16-75)

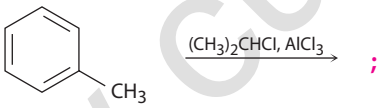
16-77 Προσδιορίστε το(α) προϊόν(τα) κάθε αντίδρασης που φαίνεται παρακάτω. Σε κάθε περίπτωση σχεδιάστε τις δομές συντονισμού των ενδιαμέσων για να εξηγήσετε την παρατηρούμενη τοποχημεία.

(α)



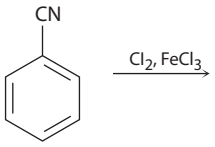
;

(β)



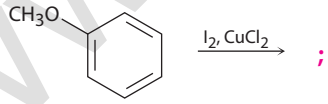
;

(γ)



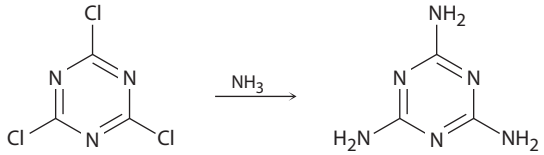
;

(δ)



;

16-78 Η μελαμίνη, που χρησιμοποιείται ως επιβραδυντικό της φωτιάς και είναι συστατικό της επιφάνειας γραφής των λευκών πινάκων, μπορεί να παρασκευαστεί από την *s*-τριχλωροτριαζίνη μέσω μιας σειράς αντιδράσεων πυρηνόφιλης αρωματικής υποκατάστασης με αμμωνία. Η πρώτη υποκατάσταση γίνεται γρήγορα σε θερμοκρασία δωματίου. Η δεύτερη υποκατάσταση λαμβάνει χώρα περίπου στους 100°C, και η τρίτη υποκατάσταση απαιτεί ακόμα υψηλότερη θερμοκρασία και πίεση. Δώστε μια εξήγηση για τη συγκεκριμένη δραστικότητα.



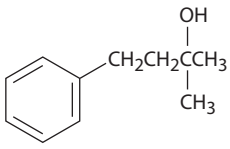
***s*-Τριχλωροτριαζίνη** **Μελαμίνη**

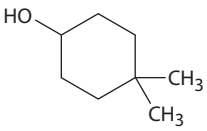
www.cup.gr

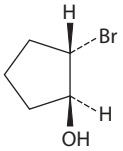
17 Αλκοόλες και φαινόλες

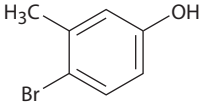
17-1 Γράψτε τις ονομασίες κατά IUPAC των ακόλουθων ενώσεων:

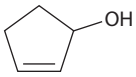
(α) $CH_3CH(OH)CH_2CH(OH)CHCH_3$ (CH_3)

(β) 

(γ) 

(δ) 

(ε) 

(στ) 

17-2 Σχεδιάστε τις δομές που αντιστοιχούν στις ακόλουθες ονομασίες κατά IUPAC:

(α) (*Z*)-2-Αιθυλο-2-βουτεν-1-όλη **(β)** 3-Κυκλοεξεν-1-όλη

(γ) *trans*-3-Χλωροκυκλοεπτανόλη **(δ)** 1,4-Πεντανοδιόλη

(ε) 2,6-Διμεθυλοφαινόλη **(στ)** *o*-(2-Υδροξυαιθυλο)φαινόλη

17-3 Τα ακόλουθα δεδομένα των ισομερών αλκοολών με τέσσερα άτομα άνθρακα δείχνουν ότι παρατηρείται ελάττωση του σημείου ζέσεως όσο αυξάνεται η υποκατάσταση στο άτομο άνθρακα που φέρει την υδροξυλομάδα. Προτείνετε μια εξήγηση.

1-Βουτανόλη, σ.ζ. 117,5°C

2-Βουτανόλη, σ.ζ. 99,5°C

2-Μεθυλο-2-προπανόλη, σ.ζ. 82,2°C

17-4 Κατατάξτε τις ακόλουθες ενώσεις κατά σειρά αυξανόμενης οξύτητας:

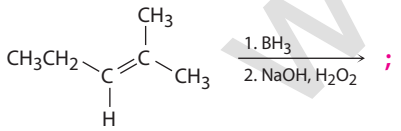
(α) $(CH_3)_2CHOH$, $HC{\equiv}CH$, $(CF_3)_2CHOH$, CH_3OH

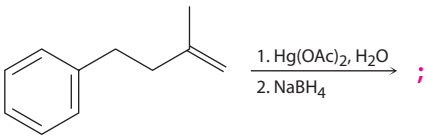
(β) Φαινόλη, *p*-μεθυλοφαινόλη, *p*-(τριφθορομεθυλο)φαινόλη

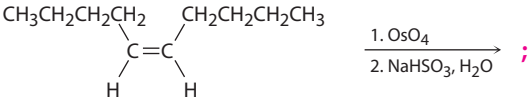
(γ) Βενζυλική αλκοόλη, φαινόλη, *p*-υδροξυβενζοϊκό οξύ

17-5 Η *p*-νιτροβενζυλική αλκοόλη είναι περισσότερο όξινη από τη βενζυλική αλκοόλη, αλλά η *p*-μεθοξυβενζυλική αλκοόλη είναι λιγότερο όξινη. Εξηγήστε.

17-6 Προβλέψτε τα προϊόντα που θα προκύψουν από τις ακόλουθες αντιδράσεις:

(α) 

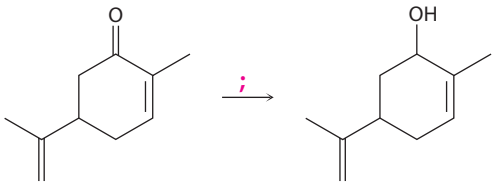
(β) 

(γ) 

17-7 Ποιο αντιδραστήριο θα χρησιμοποιήσετε για να πραγματοποιηθεί κάθε μία από τις παρακάτω αντιδράσεις;

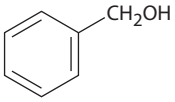
(α)

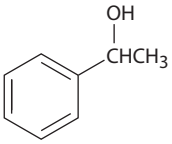
(β)

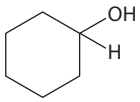
(γ) 

www.cup.gr

17-8 Ποιες καρβονυλικές ενώσεις μετατρέπονται στις ακόλουθες αλκοόλες κατά την αναγωγή τους με $LiAlH_4$; Γράψτε όλες τις δυνατότητες.

(α) 

(β) 

(γ) 

(δ) $(CH_3)_2CHCH_2OH$

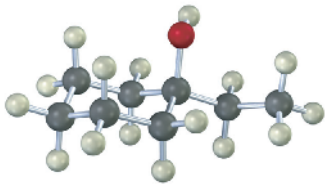
17-9 Ποια προϊόντα σχηματίζονται από την προσθήκη μεθυλομαγνησιο βρωμιδίου στις ακόλουθες ενώσεις:

(α) Κυκλοπεντανόνη **(β)** Βενζοφαινόνη (διφαινυλο κετόνη) **(γ)** 3-Εξανόνη

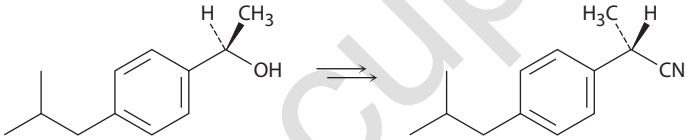
17-10 Χρησιμοποιήστε μια αντίδραση Grignard για να παρασκευάσετε τις παρακάτω αλκοόλες:

(α) 2-Μεθυλο-2-προπανόλη **(β)** 1-Μεθυλοκυκλοεξανόλη
(γ) 3-Μεθυλο-3-πεντανόλη **(δ)** 2-Φαινυλο-2-βουτανόλη
(ε) Βενζυλική αλκοόλη **(στ)** 4-Μεθυλο-1-πεντανόλη

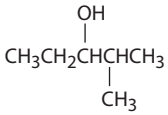
17-11 Χρησιμοποιήστε την αντίδραση προσθήκης ενός αντιδραστηρίου Grignard σε μια καρβονυλική ένωση, για να συνθέσετε την παρακάτω ένωση:

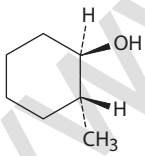


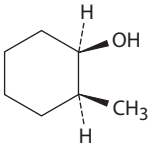
17-12 Πώς θα πραγματοποιήσετε την παρακάτω μετατροπή, η οποία αποτελεί ένα από τα στάδια κατά τη βιομηχανική σύνθεση του αντιφλεγμονώδους φαρμάκου (*S*)-ιβουπροφαίνη;

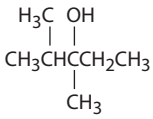


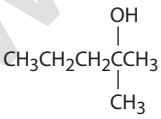
17-13 Ποια προϊόντα θα αναμένατε να σχηματιστούν από την αφυδάτωση των παρακάτω αλκοολών με $POCl_3$ σε πυριδίνη; Υποδείξτε σε κάθε περίπτωση το κύριο προϊόν.

(α) 

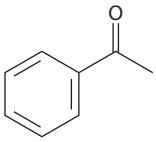
(β) 

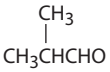
(γ) 

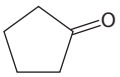
(δ) 

(ε) 

17-14 Από ποιες αλκοόλες θα προκύψουν με οξείδωση τα παρακάτω προϊόντα;

(α) 

(β) 

(γ) 

17-15 Ποια προϊόντα θα αναμένατε να σχηματιστούν από την οξείδωση των παρακάτω ενώσεων με CrO_3 σε υδατικό διάλυμα οξέος; Ποιο θα είναι το αποτέλεσμα της οξείδωσής τους με το υπεριωδινάνιο Dess-Martin;

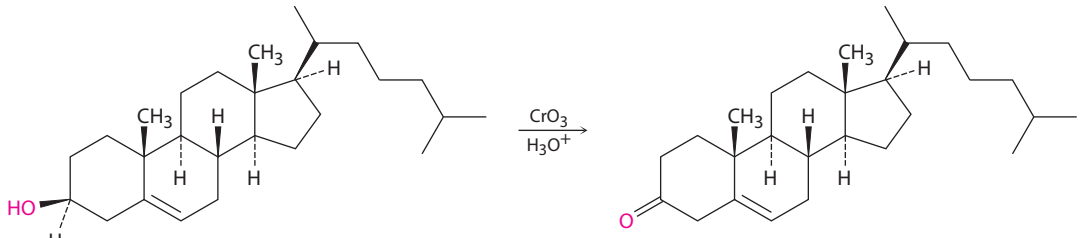
(α) 1-Εξανόλη **(β)** 2-Εξανόλη **(γ)** Εξανάλη

17-16 Οι TMS-αιθέρες μπορούν να αποπροστατευθούν μέσω κατεργασίας με φθοριούχα ιόντα ή με όξινη υδρόλυση. Προτείνετε τον μηχανισμό της αντίδρασης του κυκλοεξυλο τριμεθυλοσιλυλο αιθέρα με το LiF. Ένα από τα προϊόντα που σχηματίζονται είναι το φθοροτριμεθυλοσιλάνιο.

17-17 Γράψτε τον μηχανισμό της αντίδρασης της *p*-μεθυλοφαινόλης με το 2-μεθυλοπροπένιο παρουσία H_3PO_4 ως καταλύτη, από την οποία σχηματίζεται το συντηρητικό τροφίμων BHT.

www.cup.gr

17-18 Πώς θα χρησιμοποιήσετε τη φασματοσκοπία IR, για να αποφανθείτε αν η παρακάτω αντίδραση οξείδωσης της χοληστερόλης σε 5-χοληστεν-3-όνη έχει ολοκληρωθεί;



Χοληστερόλη **5-Χοληστεν-3-όνη**

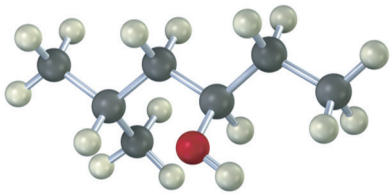
17-19 Όταν το φάσμα ^{1}H NMR μιας αλκοόλης ληφθεί σε διαλύτη διμεθυλο σουλφοξείδιο (DMSO) αντί για χλωροφόρμιο, η ανταλλαγή των υδροξυλικών πρωτονίων επιβραδύνεται και παρατηρείται σύζευξη μεταξύ των πρωτονίων O—H και C—H γειτονικών ανθράκων. Τι πολλαπλότητες κορυφών θα αναμένατε για τα υδροξυλικά πρωτόνια των παρακάτω αλκοολών;

(α) 2-Μεθυλο-2-προπανόλη **(β)** Κυκλοεξανόλη **(γ)** Αιθανόλη
(δ) 2-Προπανόλη **(ε)** Χοληστερόλη **(στ)** 1-Μεθυλοκυκλοεξανόλη

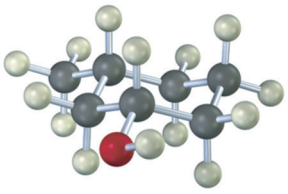
ΟΠΤΙΚΟΠΟΙΗΜΕΝΗ ΧΗΜΕΙΑ

17-20 Ονοματίστε κατά IUPAC τις παρακάτω ενώσεις:

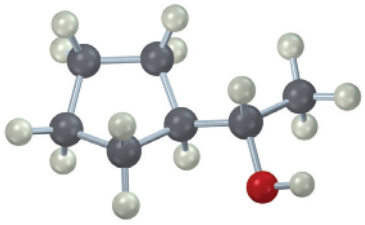
(α)



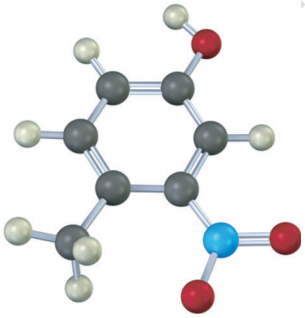
(β)



(γ)

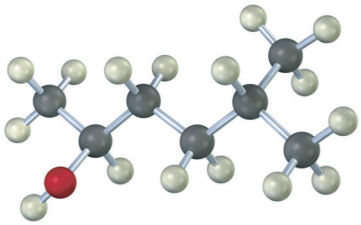


(δ)

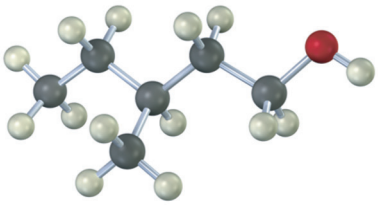


17-21 Σχεδιάστε τις δομές των καρβονυλικών ενώσεων από τις οποίες μπορεί να προκύψει κάθε μία από τις παρακάτω αλκοόλες, και γράψτε ποια θα είναι τα προϊόντα από την κατεργασία των αλκοολών αυτών με (1) μεταλλικό Na, (2) $SOCl_2$, και (3) υπεριωδινάνιο Dess-Martin.

(α)

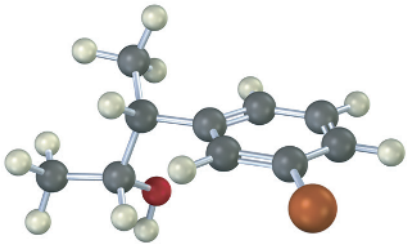


(β)



17-22 Γράψτε τα προϊόντα που θα προκύψουν από την αντίδραση της παρακάτω ένωσης (καφεκόκκινο = Br) με τα εξής αντιδραστήρια:

(α) PBr_3 **(β)** Υδατικό διάλυμα H_2SO_4 **(γ)** $SOCl_2$
(δ) Υπεριωδινάνιο Dess-Martin **(ε)** Br_2, $FeBr_3$

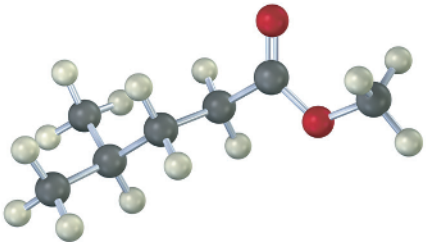


17-23 Γράψτε τα προϊόντα που θα προκύψουν από την αντίδραση της παρακάτω ένωσης με τα εξής αντιδραστήρια:

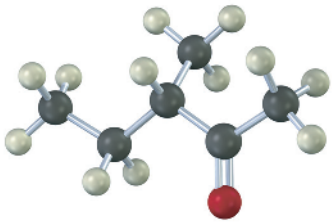
(α) $NaBH_4$ και κατόπιν H_3O^+

(β) $LiAlH_4$ και κατόπιν H_3O^+

(γ) 2 CH_3CH_2MgBr και ακολούθως H_3O^+

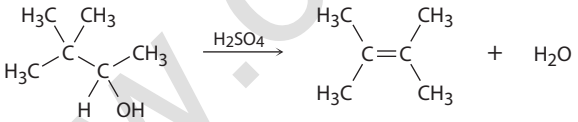


17-24 Ονοματίστε και προσδιορίστε τη στερεοχημεία ως *R* ή *S* στα προϊόντα που θα προκύψουν από την αντίδραση της ακόλουθης ένωσης με αιθυλομαγνησιο βρωμίδιο. Είναι τα προϊόντα αυτά χειρόμορφα και οπτικώς ενεργά; Εξηγήστε.

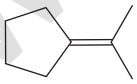


ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ ΜΗΧΑΝΙΣΜΩΝ

17-25 Μια καλή ένδειξη σχηματισμού ενδιάμεσων καρβοκατιόντων κατά την όξινα καταλυόμενη αφυδάτωση των αλκοολών προέρχεται από την παρατήρηση ότι μερικές φορές λαμβάνουν χώρα αναδιατάξεις. Προτείνετε τον μηχανισμό που ερμηνεύει τον σχηματισμό του 2,3-διμεθυλο-2-βουτενίου από την αφυδάτωση της 3,3-διμεθυλο-2-βουτανόλης.

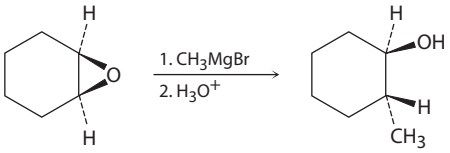


17-26 Η όξινα καταλυόμενη αφυδάτωση της 2,2-διμεθυλοκυκλοεξανόλης οδηγεί στον σχηματισμό μείγματος 1,2-διμεθυλοκυκλοεξενίου και ισοπροπυλιδενοκυκλοπεντανίου. Προτείνετε έναν μηχανισμό που ερμηνεύει τον σχηματισμό των δύο αυτών προϊόντων.



Ισοπροπυλιδενοκυκλοπεντάνιο

17-27 Τα εποξείδια αντιδρούν με αντιδραστήρια Grignard και σχηματίζονται αλκοόλες. Προτείνετε έναν μηχανισμό.



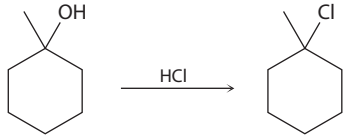
17-28 Κατά την κατεργασία του ακόλουθου εποξειδίου με υδατικό διάλυμα οξέος, σχηματίζεται ένα ενδιάμεσο καρβοκατιόν το οποίο αντιδρά με H_2O και σχηματίζεται μια διόλη. Υποδείξτε τη δομή του καρβοκατιόντος και προτείνετε τον μηχανισμό του δεύτερου σταδίου της αντίδρασης.

17-29 Από την αναγωγή της 2-βουτανόνης με $NaBH_4$ παράγεται η 2-βουτανόλη. Είναι το προϊόν αυτό χειρόμορφο; Είναι οπτικώς ενεργό; Εξηγήστε.

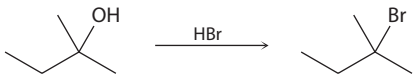
www.oup.gr

17-30 Η μετατροπή των 3° αλκοολών σε 3° αλκυλαλογονίδια κάτω από όξινες συνθήκες περιλαμβάνει δύο κατιοντικά ενδιάμεσα. Γράψτε τον πλήρη μηχανισμό κάθε αντίδρασης χρησιμοποιώντας καμπύλα βέλη.

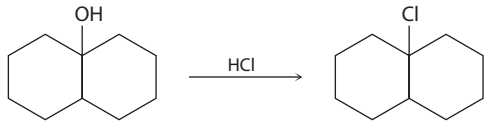
(α)



(β)



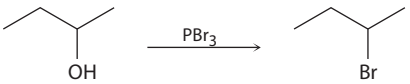
(γ)



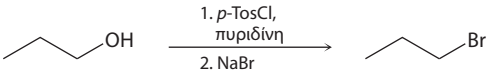
17-31 Προσδιορίστε το είδος του μηχανισμού υποκατάστασης (S_N1, S_N2) κατά τη μετατροπή των παρακάτω αλκοολών στα αντίστοιχα αλκυλαλογονίδια.

(α)

(β)

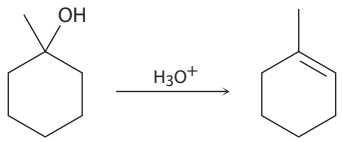


(γ)

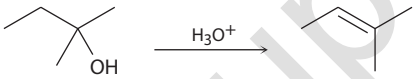


17-32 Η μετατροπή των 3° αλκοολών προς αλκένια κάτω από όξινες συνθήκες περιλαμβάνει δύο κατιοντικά ενδιάμεσα. Γράψτε τον πλήρη μηχανισμό κάθε αντίδρασης χρησιμοποιώντας καμπύλα βέλη.

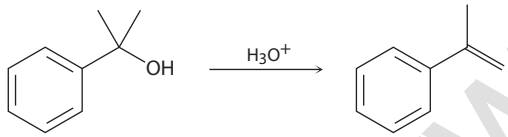
(α)



(β)

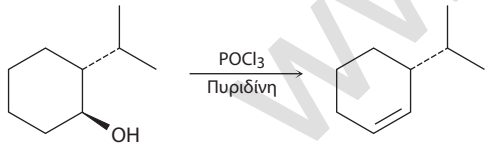


(γ)

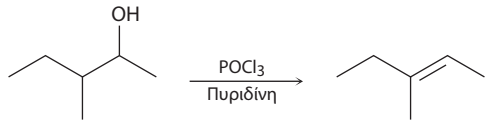


17-33 Για κάθε μία από τις παρακάτω αντιδράσεις μετατροπής αλκοολών σε αλκένια με επίδραση $POCl_3$, να γράψετε τον μηχανισμό χρησιμοποιώντας καμπύλα βέλη. Σε κάθε περίπτωση να εξηγηθεί η τοποχημεία της αντίδρασης.

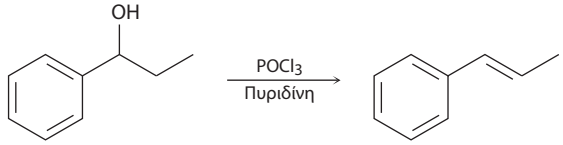
(α)



(β)



(γ)



17-34 Γράψτε τον μηχανισμό προστασίας της (*R*)-3-βρωμο-1-βουτανόλης με τα ακόλουθα σιλυλο χλωρίδια, χρησιμοποιώντας τριαιθυλαμίνη ως βάση:

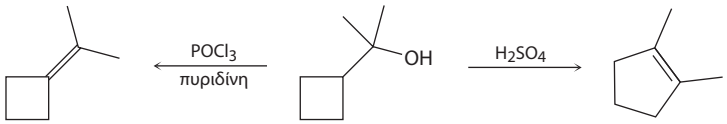
(α) *tert*-Βουτυλοδιμεθυλοσιλυλο χλωρίδιο (TBS-Cl)

(β) Τριισοπροπυλοσιλυλο χλωρίδιο (TIPS-Cl)

(γ) Τριαιθυλοσιλυλο χλωρίδιο (TES-Cl)

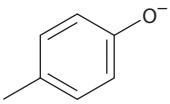
www.cup.gr

17-35 Όταν η παρακάτω αλκοόλη υποστεί κατεργασία με $POCl_3$ σε διαλύτη πυριδίνη, σχηματίζεται το αναμενόμενο προϊόν αφυδάτωσης. Ωστόσο, όταν η ίδια αλκοόλη υποστεί κατεργασία με H_2SO_4, το προϊόν που προκύπτει είναι το 1,2-διμεθυλοκυκλοπεντένιο. Προτείνετε τον μηχανισμό κάθε αντίδρασης.

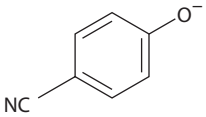


17-36 Οι φαινόλες έχουν, γενικά, χαμηλότερες τιμές pK_a συγκριτικά με τις αλειφατικές αλκοόλες, λόγω σταθεροποίησης του ιόντος φαινοξειδίου με δομές συντονισμού. Σχεδιάστε όλες τις δομές συντονισμού των παρακάτω φαινολικών ιόντων και σχολιάστε την επίδραση των υποκαταστατών στη σταθεροποίηση ή αποσταθεροποίηση των ιόντων.

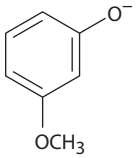
(α)



(β)



(γ)

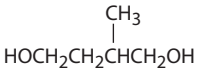


ΠΡΟΣΘΕΤΑ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ

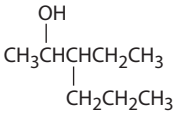
Ονοματολογία αλκοολών

17-37 Ονοματίστε κατά IUPAC τις ακόλουθες ενώσεις:

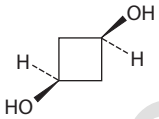
(α)



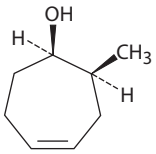
(β)



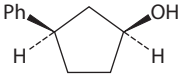
(γ)



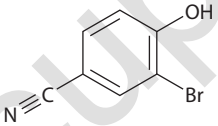
(δ)



(ε)



(στ)

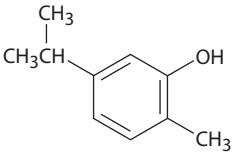


17-38 Σχεδιάστε και ονοματίστε τις οκτώ ισομερείς αλκοόλες με μοριακό τύπο $C_5H_{12}O$.

17-39 Ποιες από τις οκτώ αλκοόλες του Προβλήματος 17-38 αντιδρούν με CrO_3 σε υδατικό διάλυμα οξέος; Γράψτε τα προϊόντα κάθε αντίδρασης.

17-40 Η *βομβυκόλη*, η φυλετική φερομόνη που εκκρίνεται από τον θηλυκό μεταξοσκώληκα έχει τον μοριακό τύπο $C_{16}H_{28}O$ και τη συστηματική ονομασία (10*E*,12*Z*)-10,12-εξαδεκαδιεν-1-όλη. Σχεδιάστε την ένωση αυτή αναγράφοντας τη σωστή γεωμετρία των δύο διπλών δεσμών.

17-41 Η *καρβακρόλη* είναι ένα φυσικό προϊόν που απομονώνεται από τη ρίγανη, το θυμάρι και τη μαντζουράνα. Ποια είναι η ονομασία της κατά IUPAC;

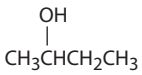


Καρβακρόλη

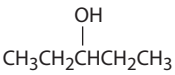
Σύνθεση αλκοολών

17-42 Από ποια αντιδραστήρια Grignard και ποιες καρβονυλικές ενώσεις θα συνθέσετε τις παρακάτω αλκοόλες;

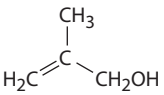
(α)



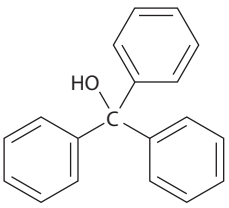
(β)



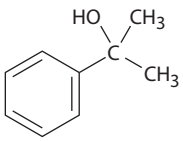
(γ)



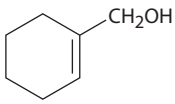
(δ)



(ε)



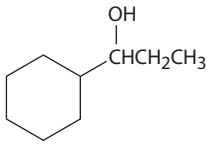
(στ)



www.cup.gr

17-43 Από ποιες καρβονυλικές ενώσεις θα παρασκευαστούν με αναγωγή οι ακόλουθες αλκοόλες; Αναφέρετε όλες τις δυνατότητες.

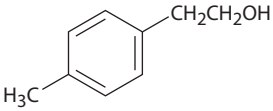
(α) $CH_3CH_2CH_2CH_2C(CH_3)_2CH_2OH$ **(β)** $(CH_3)_3C-CH(OH)CH_3$ **(γ)**



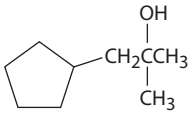
17-44 Από ποιες καρβονυλικές ενώσεις θα παρασκευάσετε τις ακόλουθες ενώσεις, με επίδραση κάποιου αντιδραστηρίου Grignard; Αναφέρετε όλες τις δυνατότητες.

(α) 2-Μεθυλο-2-προπανόλη **(β)** 1-Αιθυλοκυκλοεξανόλη
(γ) 3-Φαινυλο-3-πεντανόλη **(δ)** 2-Φαινυλο-2-πεντανόλη

(ε)

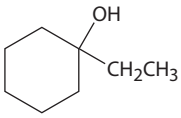


(στ)



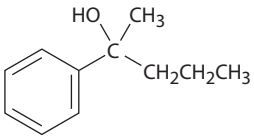
17-45 Πώς θα παρασκευάσετε τις ακόλουθες αλκοόλες ξεκινώντας από βενζόλιο και άλλες αλκοόλες με έξι ή λιγότερα άτομα άνθρακα ως τα μοναδικά οργανικά αντιδραστήρια;

(α)



(β) $CH_3CH_2CH_2CH(CH_3)CH_2CH_2OH$

(γ)



(δ) $CH_3CH(CH_3)CH_2CH(OH)CH_2CH_3$

Αντιδράσεις αλκοολών

17-46 Ποια προϊόντα θα προκύψουν από την αντίδραση της 1-πεντανόλης με τα ακόλουθα αντιδραστήρια;

(α) PBr_3 **(β)** $SOCl_2$
(γ) CrO_3, H_2O, H_2SO_4 **(δ)** Υπεριωδινάνιο Dess-Martin

17-47 Πώς θα παρασκευάσετε τις ακόλουθες ενώσεις από τη 2-φαινυλοαιθανόλη; Είναι πιθανό να απαιτούνται περισσότερα από ένα στάδια.

(α) Στυρένιο ($PhCH{=}CH_2$) **(β)** Φαινυλοακεταλδεΰδη ($PhCH_2CHO$)
(γ) Φαινυλοξικό οξύ ($PhCH_2CO_2H$) **(δ)** Βενζοϊκό οξύ
(ε) Αιθυλοβενζόλιο **(στ)** Βενζαλδεΰδη
(ζ) 1-Φαινυλοαιθανόλη **(η)** 1-Βρωμο-2-φαινυλοαιθάνιο

17-48 Πώς θα παρασκευάσετε τις ακόλουθες ενώσεις από την 1-φαινυλοαιθανόλη; Είναι πιθανό να απαιτούνται περισσότερα από ένα στάδια.

(α) Ακετοφαινόνη ($PhCOCH_3$) **(β)** Βενζυλική αλκοόλη
(γ) *m*-Βρωμοβενζοϊκό οξύ **(δ)** 2-Φαινυλο-2-προπανόλη

17-49 Πώς θα παρασκευάσετε τις ακόλουθες ενώσεις από την κυκλοπεντανόλη; Είναι πιθανό να απαιτούνται περισσότερα από ένα στάδια.

(α) Κυκλοπεντανόνη **(β)** Κυκλοπεντένιο
(γ) 1-Μεθυλοκυκλοπεντανόλη **(δ)** *trans*-2-Μεθυλοκυκλοπεντανόλη

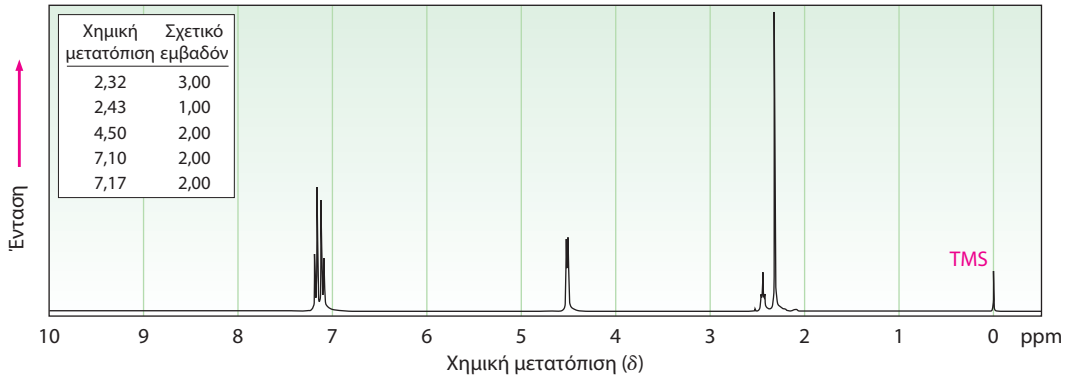
17-50 Ποια προϊόντα θα προκύψουν από την αντίδραση της 1-μεθυλοκυκλοεξανόλης με τα ακόλουθα αντιδραστήρια;

(α) HBr **(β)** NaH **(γ)** H_2SO_4 **(δ)** $Na_2Cr_2O_7$

www.cup.gr

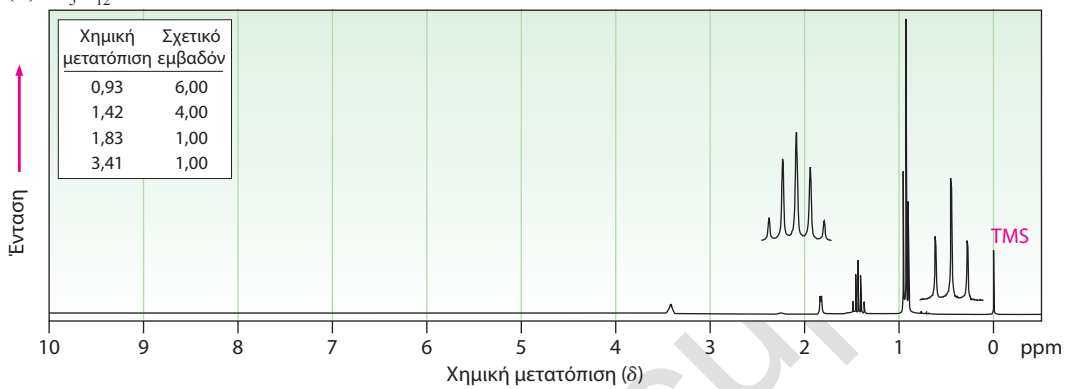
Φασματοσκοπία

17-51 Το ακόλουθο φάσμα ^{1}H NMR ανήκει σε μια αλκοόλη με μοριακό τύπο $C_8H_{10}O$. Προτείνετε μια δομή για την αλκοόλη αυτή.

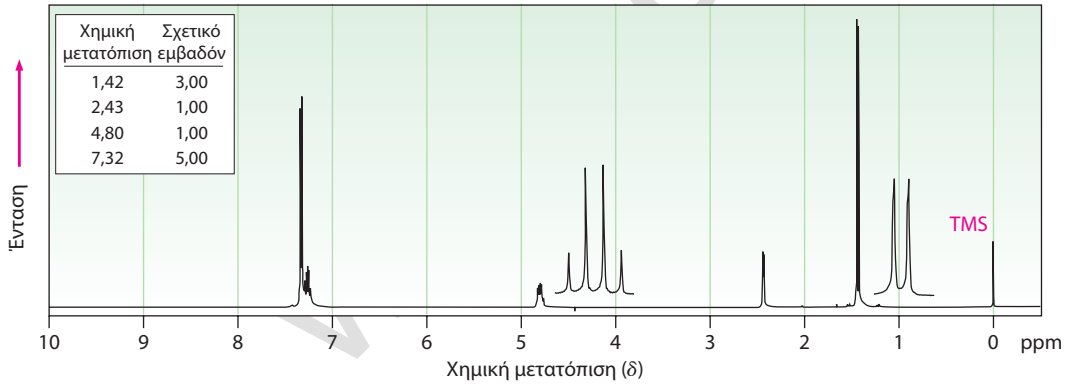


17-52 Προτείνετε δομές για τις αλκοόλες με τα ακόλουθα φάσματα ^{1}H NMR:

(α) $C_5H_{12}O$



(β) $C_8H_{10}O$

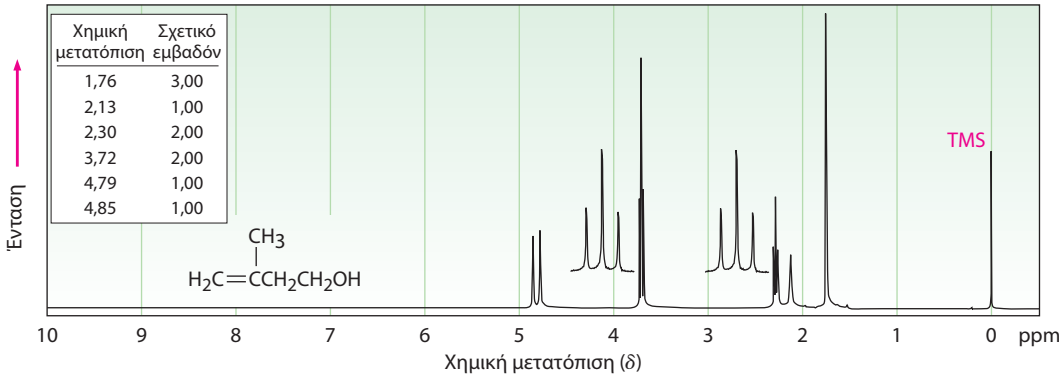


17-53 Προτείνετε μια δομή για την ένωση με μοριακό τύπο $C_8H_{18}O_2$, η οποία να συμφωνεί με τα ακόλουθα φασματοσκοπικά δεδομένα:

IR: 3.350 cm^{-1}

^{1}H NMR: 1,24 δ (12 H, απλή), 1,56 δ (4 H, απλή), 1,95 δ (2 H, απλή)

17-54 Το φάσμα ^{1}H NMR που απεικονίζεται παρακάτω ανήκει στην 3-μεθυλο-3-βουτεν-1-όλη. Προσδιορίστε σε ποια πρωτόνια αντιστοιχούν οι παρατηρούμενες απορροφήσεις και αιτιολογήστε τους τύπους πολλαπλότητας των κορυφών.



17-55 Μια ένωση με άγνωστη δομή έχει τα ακόλουθα φασματοσκοπικά δεδομένα:

Φάσμα μαζών: $M^+ = 88,1$

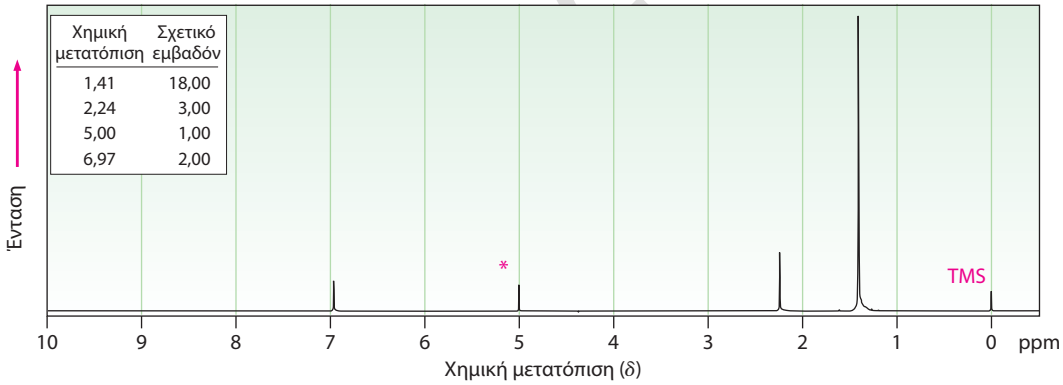
IR: 3.600 cm^{-1}

^{1}H NMR: 1,4 δ (2 H, τετραπλή, $J = 7$ Hz), 1,2 δ (6 H, απλή), 1,0 δ (1 H, απλή), 0,9 δ (3 H, τριπλή, $J = 7$ Hz)

^{13}C NMR: 74, 35, 27, 25 δ

(α) Με δεδομένο ότι η ένωση περιέχει C και H, αλλά η ύπαρξη O είναι αμφίβολη, προτείνετε τρεις πιθανούς μοριακούς τύπους.
(β) Πόσα πρωτόνια (H) περιέχει η ένωση;
(γ) Ποιες λειτουργικές ομάδες περιέχει;
(δ) Πόσα άτομα άνθρακα περιέχει;
(ε) Ποιος είναι ο μοριακός τύπος της;
(στ) Ποια είναι η δομή της;
(ζ) Προσδιορίστε σε ποια πρωτόνια αντιστοιχούν οι κορυφές του φάσματος ^{1}H NMR του μορίου.

17-56 Προτείνετε μια δομή για την ένωση με μοριακό τύπο $C_{15}H_{24}O$ που έχει το ακόλουθο φάσμα ^{1}H NMR. Η κορυφή που σημειώνεται με αστερίσκο εξαφανίζεται όταν προστεθεί στο δείγμα D_2O.



Γενικά προβλήματα

17-57 Πώς θα πραγματοποιήσετε τις ακόλουθες μετατροπές;

(α)

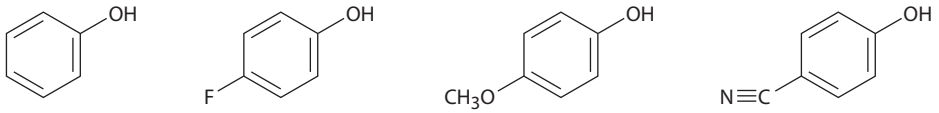
(β)

(γ)

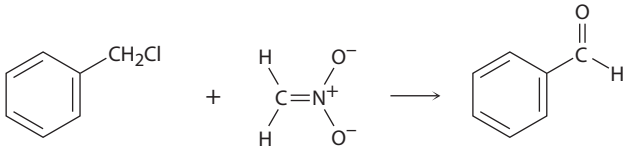
17-58 Η βενζοκινόνη είναι ένα δραστικό διενόφιλο σε αντιδράσεις Diels-Alder. Ποιο προϊόν θα αναμένατε από την αντίδραση της βενζοκινόνης με 1 ισοδύναμο 1,3-βουταδιενίου, και ποιο με 2 ισοδύναμα;

.cup.gr

17-59 Κατατάξτε τις παρακάτω υποκατεστημένες φαινόλες κατά σειρά αυξανόμενης οξύτητας, αιτιολογώντας την απάντησή σας.

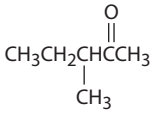


17-60 Το βενζυλο χλωρίδιο μετατρέπεται σε βενζαλδεΰδη κατά την αντίδρασή του με νιτρομεθάνιο παρουσία βάσης. Η αντίδραση περιλαμβάνει αρχικά τη μετατροπή του νιτρομεθανίου στο αντίστοιχο ανιόν, ακολουθεί μια αντίδραση S_N2 του παραγόμενου καρβανιόντος με το βενζυλο χλωρίδιο και κατόπιν μια αντίδραση απόσπασης E2. Γράψτε λεπτομερώς τον μηχανισμό, χρησιμοποιώντας καμπύλα βέλη σε κάθε στάδιο.



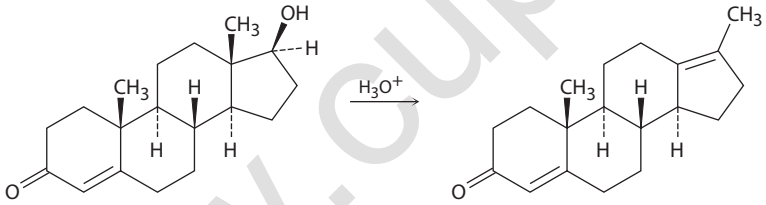
Βενζυλο χλωρίδιο **Ανιόν νιτρομεθανίου** **Βενζαλδεΰδη**

17-61 Από την αντίδραση της (*S*)-3-μεθυλο-2-πεντανόνης με το μεθυλομαγνησιο βρωμίδιο, ακολουθούμενη από οξίνιση, σχηματίζεται η 2,3-διμεθυλο-2-πεντανόλη. Ποια είναι η στερεοχημεία του προϊόντος; Είναι το προϊόν οπτικώς ενεργό;



3-Μεθυλο-2-πεντανόνη

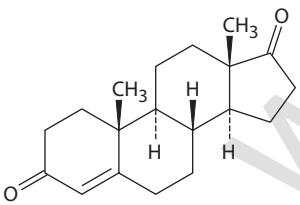
17-62 Η τεστοστερόνη είναι μια από τις σημαντικότερες ανδρικές στεροειδείς ορμόνες. Κατά την αφυδάτωσή της μέσω κατεργασίας με οξύ, παρατηρείται αναδιάταξη και σχηματίζεται το προϊόν που απεικονίζεται παρακάτω. Προτείνετε τον μηχανισμό σχηματισμού του προϊόντος αυτού.



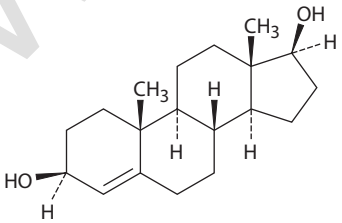
Τεστοστερόνη

17-63 Πώς θα παρασκευάσετε τις ακόλουθες ενώσεις με πρώτη ύλη την τεστοστερόνη (Πρόβλημα 17-62);

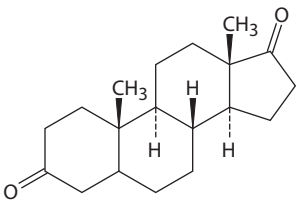
(α)



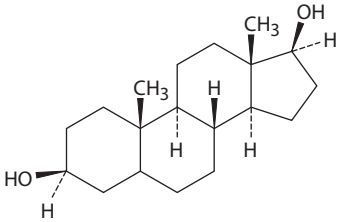
(β)



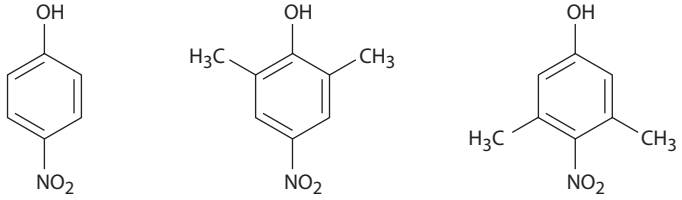
(γ)



(δ)



17-64 Οι τιμές pK_a της 4-νιτροφαινόλης όσο και της 2,6-διμεθυλο-4-νιτροφαινόλης είναι 7,15, ενώ η 3,5-διμεθυλο-4-νιτροφαινόλη έχει τιμή $pK_a = 8,25$. Γιατί η 3,5-διμεθυλο-4-νιτροφαινόλη είναι λιγότερο όξινη;



$pK_a = 7,15$ **$pK_a = 7,15$** **$pK_a = 8,25$**

www.cup.gr

17-65 Η ένωση **A**, $C_{10}H_{18}O$, αντιδρά σε αραιό διάλυμα H_2SO_4 στους 25 °C και σχηματίζεται μείγμα δύο ισομερών αλκενίων, με μοριακό τύπο $C_{10}H_{16}$. Το κύριο προϊόν **B** μετατρέπεται αποκλειστικά σε κυκλοπεντανόνη, με επίδραση όζοντος ακολουθούμενη από αναγωγή με ψευδάργυρο και οξικό οξύ. Γράψτε τις σχετικές αντιδράσεις και προσδιορίστε τις ενώσεις **A** και **B**.

17-66 Η ένωση **A**, $C_5H_{10}O$, αποτελεί μια από τις βασικές δομικές μονάδες των οργανικών ενώσεων που απαντούν στη φύση. Όλα τα στεροειδή, καθώς και πολλά άλλα φυσικά προϊόντα, προέρχονται βιοσυνθετικά από την **A**. Η φασματοσκοπική ανάλυση της ένωσης αυτής δίνει τις παρακάτω πληροφορίες:

IR: 3.400 cm^{-1}, 1.640 cm^{-1}

^{1}H NMR: 1,63 δ (3 H, απλή), 1,70 δ (3 H, απλή), 3,83 δ (1 H, ευρεία απλή), 4,15 δ (2 H, διπλή, J = 7 Hz), 5,70 δ (1 H, τριπλή, J = 7 Hz)

(α) Πόσους διπλούς δεσμούς ή/και δακτυλίους περιέχει η ένωση **A**;

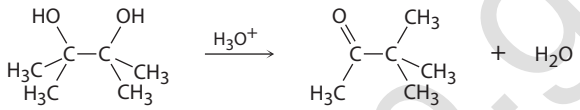
(β) Με βάση το φάσμα IR, ποια είναι η φύση της λειτουργικής ομάδας που περιέχει οξυγόνο;

(γ) Προσδιορίστε τα πρωτόνια που είναι υπεύθυνα για τις απορροφήσεις NMR που παρατίθενται.

(δ) Προτείνετε μια δομή για την ένωση **A**.

17-67 Κατά την αφυδάτωση της *trans*-2-μεθυλοκυκλοπεντανόλης με επίδραση $POCl_3$ σε διαλύτη πυριδίνη, σχηματίζεται κυρίως το 3-μεθυλοκυκλοπεντένιο. Είναι η στερεοχημεία της αφυδάτωσης syn ή anti; Μπορείτε να δικαιολογήσετε τη στερεοχημεία του προϊόντος; (Χρησιμοποιήστε μοριακά μοντέλα)

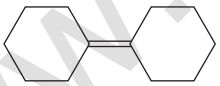
17-68 Η 2,3-διμεθυλο-2,3-βουτανοδιόλη έχει την εμπειρική ονομασία *πινακόλη*. Κατά τη θέρμανση σε αραιό διάλυμα οξέος, υφίσταται αναδιάταξη προς *πινακολόνη* (3,3-διμεθυλο-2-βουτανόνη). Προτείνετε τον μηχανισμό της αντίδρασης.



Πινακόλη **Πινακολόνη**

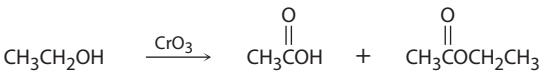
17-69 Κατά κανόνα, οι αξονικές υδροξυλομάδες οξειδώνονται λίγο ταχύτερα από τις ισημερινές. Μεταξύ της *cis*-4-*tert*-βουτυλοκυκλοεξανόλης και της *trans*-4-*tert*-βουτυλοκυκλοεξανόλης ποια θα αναμένατε να οξειδωθεί ταχύτερα; Σχεδιάστε τη σταθερότερη διαμόρφωση ανακλίντρου κάθε μορίου.

17-70 Προτείνετε μια σύνθεση για το δικυκλοεξυλιδένιο, χρησιμοποιώντας κυκλοεξανόνη ως τη μοναδική διαθέσιμη οργανική ένωση.

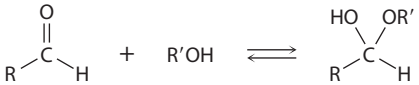


Δικυκλοεξυλιδένιο

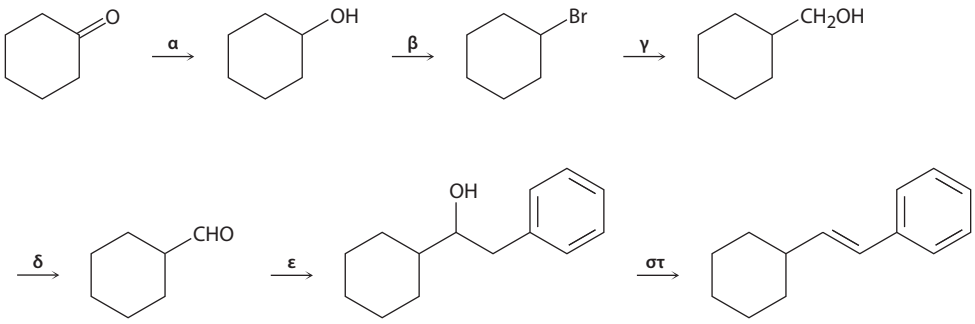
17-71 Ένα πρόβλημα που συνήθως ανακύπτει κατά την οξείδωση πρωτοταγών αλκοολών προς οξέα είναι ότι μερικές φορές σχηματίζονται ως παραπροϊόντα εστέρες. Παραδείγματος χάριν, κατά την οξείδωση της αιθανόλης σχηματίζεται οξικό οξύ αλλά και οξικός αιθυλεστέρας:



Προτείνετε έναν μηχανισμό που να ερμηνεύει τον σχηματισμό του οξικού αιθυλεστέρα. Λάβετε υπόψη ότι η αντίδραση μεταξύ αλδεϋδών και αλκοολών είναι αντιστρεπτή:

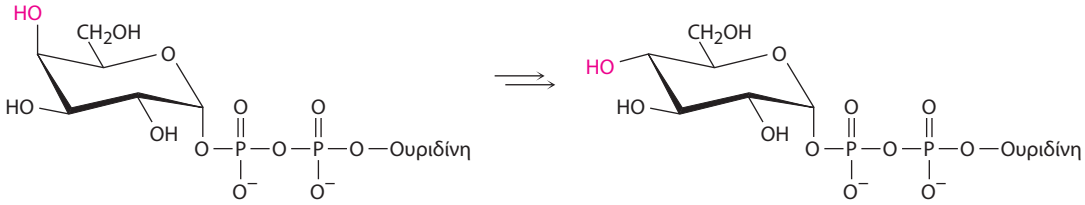


17-72 Προσδιορίστε τα αντιδραστήρια **α-στ** στο ακόλουθο συνθετικό σχήμα:



www.cup.gr

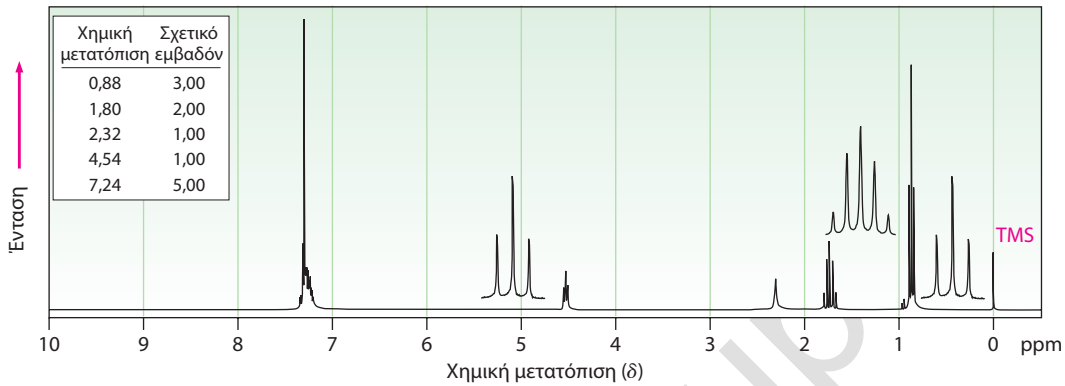
17-73 Η γαλακτόζη, ένα δομικό συστατικό του δισακχαρίτη λακτόζη που απαντά στα γαλακτοκομικά προϊόντα, μεταβολίζεται μέσω ενός μονοπατιού το οποίο περιλαμβάνει τον ισομερισμό της UDP-γαλακτόζης σε UDP-γλυκόζη (UDP = διφωσφορική ουριδίνη). Το ένζυμο που είναι υπεύθυνο για τον μετασχηματισμό αυτό χρησιμοποιεί το NAD^+ ως συμπαράγοντα. Προτείνετε έναν μηχανισμό.



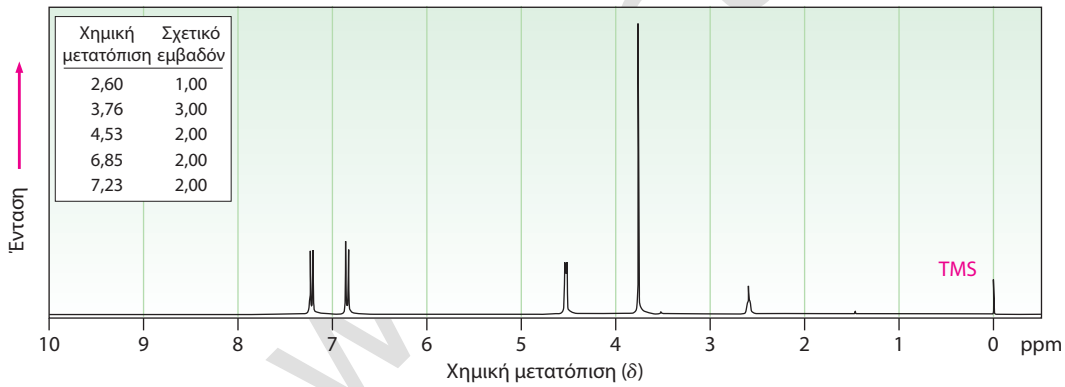
UDP-γαλακτόζη **UDP-γλυκόζη**

17-74 Προτείνετε δομές για τις αλκοόλες με τα ακόλουθα φάσματα ^{1}H NMR:

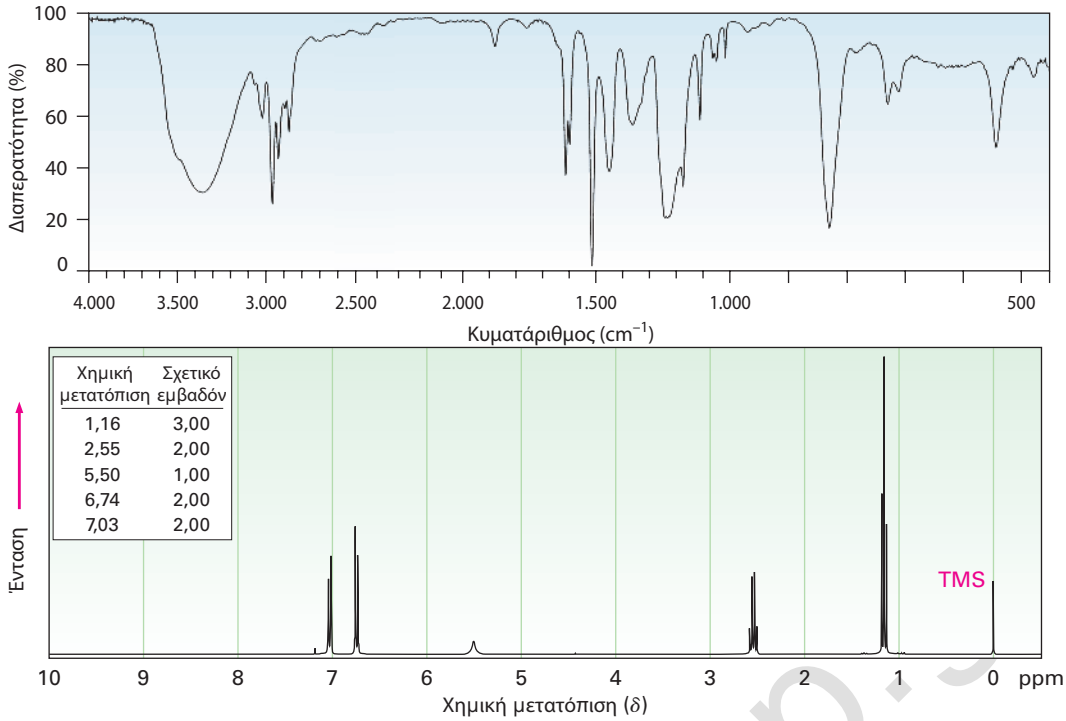
(α) $C_9H_{12}O$



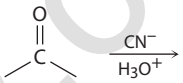
(β) $C_8H_{10}O_2$



17-75 Τα ακόλουθα φάσματα IR και ^{1}H NMR ανήκουν στη ένωση **A** με μοριακό τύπο $C_8H_{10}O$. Προτείνετε μια δομή που να συμφωνεί με τα παρατηρούμενα φάσματα και ταυτοποιήστε κάθε κορυφή στο φάσμα ^{1}H NMR. Σημειώστε ότι η απορρόφηση στα 5,5 δ εξαφανίζεται όταν προστεθεί στο δείγμα D_2O.

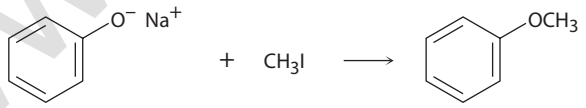


17-76 Η αναγωγή καρβονυλικών ενώσεων με αντιδραστήρια υδριδίου (H:$^-$) και η προσθήκη αντιδραστηρίων Grignard (R:$^-$ $^+$MgBr) σε καρβονυλικές ενώσεις αποτελούν παραδείγματα αντιδράσεων *πυρηνόφιλης προσθήκης σε καρβονυλομάδες*. Ποιο αντίστοιχο προϊόν θα προκύψει από την αντίδραση του ανιόντος κυανίου με μια κετόνη;



;

17-77 Οι αιθέρες μπορούν να παρασκευαστούν από την αντίδραση ενός ανιόντος αλκοξειδίου ή φαινοξειδίου με ένα πρωτοταγές αλκυλαλογονίδιο. Η ανισόλη, για παράδειγμα, προκύπτει από την αντίδραση του φαινοξειδίου του νατρίου με ιωδομεθάνιο. Τι είδους αντίδραση λαμβάνει χώρα; Γράψτε τον μηχανισμό.



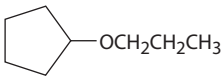
Φαινοξείδιο του νατρίου **Ανισόλη**

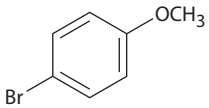
www.cup.gr

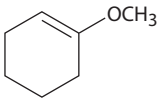
18 Αιθέρες και εποξείδια, θειόλες και σουλφίδια

18-1 Ονοματίστε τους ακόλουθους αιθέρες:

(α) $CH_3CHOCHCH_3$ (με CH_3 σε κάθε άνθρακα)

(β) 

(γ) 

(δ) 

(ε) $CH_3CHCH_2OCH_2CH_3$ (με CH_3 σε κάθε άνθρακα)

(στ) $H_2C{=}CHCH_2OCH{=}CH_2$

18-2 Για ποιον λόγο η μέθοδος της καταλυόμενης από το H_2SO_4 αφυδάτωσης αλκοολών ενδείκνυται μόνο για την παρασκευή συμμετρικών αιθέρων; Ποια προϊόντα θα αναμένατε να σχηματιστούν, αν η αιθανόλη και η 1-προπανόλη αντιδρούσαν μαζί; Σε ποια αναλογία θα σχηματιστούν τα προϊόντα αυτά, αν θεωρήσουμε ότι οι δύο αλκοόλες έχουν την ίδια δραστικότητα;

18-3 Πώς θα παρασκευάσετε τους παρακάτω αιθέρες με τη σύνθεση Williamson;

(α) Μεθυλο προπυλο αιθέρας **(β)** Ανισόλη (μεθυλο φαινυλο αιθέρας)

(γ) Βενζυλο ισοπροπυλο αιθέρας **(δ)** Αιθυλο 2,2-διμεθυλοπροπυλο αιθέρας

18-4 Λάβετε υπόψη τον μηχανισμό της οξυυδραργύρωσης που αποτυπώνεται στην Εικόνα 8-3 και στη συνέχεια γράψτε τον μηχανισμό της αντίδρασης αλκοξυυδραργύρωσης του 1-μεθυλοκυκλοπεντενίου με την αιθανόλη. Χρησιμοποιήστε καμπύλα βέλη για να δείξετε τη ροή των ηλεκτρονίων σε κάθε στάδιο.

18-5 Πώς θα παρασκευάσετε τους ακόλουθους αιθέρες; Χρησιμοποιήστε όποια μέθοδο θεωρείτε αποτελεσματικότερη, είτε τη σύνθεση Williamson είτε την αντίδραση αλκοξυυδραργύρωσης.

(α) Βουτυλο κυκλοεξυλο αιθέρας **(β)** Βενζυλο αιθυλο αιθέρας ($C_6H_5CH_2OCH_2CH_3$)

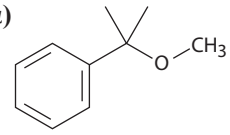
(γ) *sec*-Βουτυλο *tert*-βουτυλο αιθέρας **(δ)** Τετραϋδροφουράνιο

18-6 Κατατάξτε τα παρακάτω αλκυλαλογονίδια κατά σειρά δραστικότητας σε μια σύνθεση Williamson:

(α) Βρωμοαιθάνιο, 2-βρωμοπροπάνιο, βρωμοβενζόλιο

(β) Χλωροαιθάνιο, βρωμοαιθάνιο, 1-ιωδοπροπένιο

18-7 Προβλέψτε τα προϊόντα των ακόλουθων αντιδράσεων:

(α) 

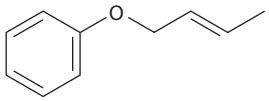
;

(β) $CH_3CH_2CH(CH_3)-O-CH_2CH_2CH_3$ $\xrightarrow{HBr}$;

18-8 Γράψτε τον μηχανισμό της διάσπασης του *tert*-βουτυλο κυκλοεξυλο αιθέρα παρουσία οξέος, προς σχηματισμό κυκλοεξανόλης και 2-μεθυλοπροπενίου.

18-9 Γιατί το HI και το HBr είναι πιο αποτελεσματικά αντιδραστήρια σε σχέση με το HCl στην αντίδραση διάσπασης αιθέρων; (Ανατρέξτε στην **Ενότητα 11-3**).

18-10 Ποιο προϊόν θα αναμένατε να σχηματιστεί από την αναδιάταξη Claisen του 2-βουτενυλο φαινυλο αιθέρα;

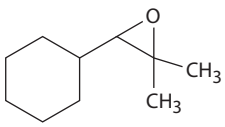


;

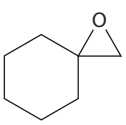
2-Βουτενυλο φαινυλο αιθέρας

18-11 Από την αντίδραση του *cis*-2-βουτενίου με το *m*-χλωροϋπερβενζοϊκό οξύ παράγεται ένα εποξείδιο, διαφορετικό από εκείνο που σχηματίζεται από την αντίδραση του trans ισομερούς. Εξηγήστε.

18-12 Προβλέψτε το κύριο προϊόν κάθε μιας από τις παρακάτω αντιδράσεις:

(α) 

;

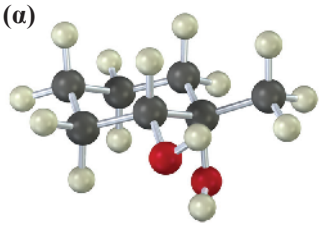
(β) 

;

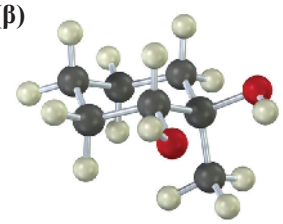
www.cup.gr

18-13 Πώς θα παρασκευάσετε τις παρακάτω διόλες;

(α)

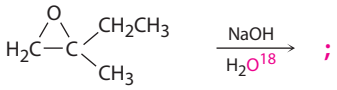


(β)



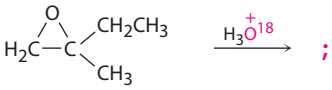
18-14 Προβλέψτε το κύριο προϊόν των παρακάτω αντιδράσεων:

(α)



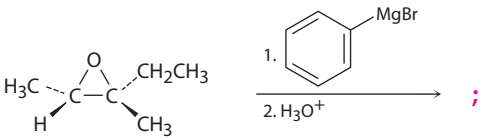
;

(β)



;

(γ)

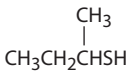


;

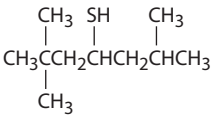
18-15 Οι αιθέρες 15-στέμμα-5 και 12-στέμμα-4 συμπλοκοποιούν τα ιόντα Na^+ και Li^+, αντίστοιχα. Κατασκευάστε μοριακά μοντέλα αυτών των αιθέρων-στεμμάτων και συγκρίνετε τα μεγέθη των κοιλοτήτων τους.

18-16 Ονοματίστε τις ακόλουθες ενώσεις:

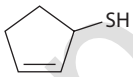
(α)



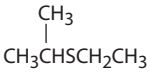
(β)



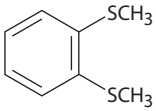
(γ)



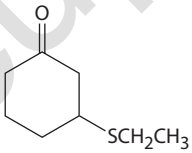
(δ)



(ε)



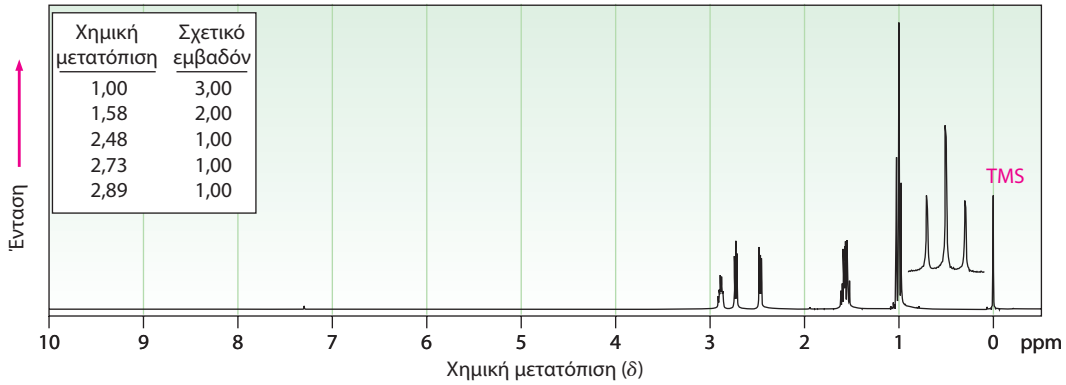
(στ)



18-17 Η 2-βουτενο-1-θειόλη αποτελεί συστατικό του δύσοσμου εκκρίματος της μεφίτιδας. Πώς θα παρασκευάσετε την ένωση αυτή από 2-βουτενοϊκό μεθυλεστέρα και πώς από 1,3-βουταδιένιο;

2-Βουτενοϊκός μεθυλεστέρας **2-Βουτενο-1-θειόλη**

18-18 Το παρακάτω φάσμα ^1H NMR ανήκει σε έναν κυκλικό αιθέρα με μοριακό τύπο C_4H_8O. Προτείνετε μια δομή για την ένωση αυτή.

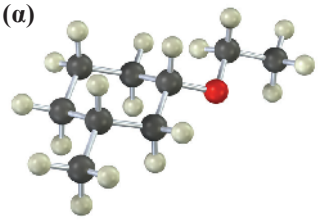


www.cup.gr

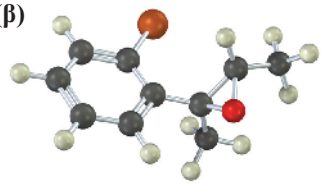
ΟΠΤΙΚΟΠΟΙΗΜΕΝΗ ΧΗΜΕΙΑ

18-19 Ονοματίστε κατά IUPAC τις παρακάτω ενώσεις (καστανέρυθρο = Br, κίτρινο = S):

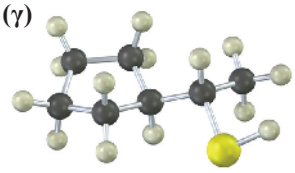
(α)



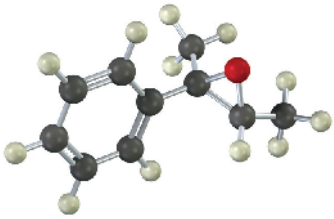
(β)



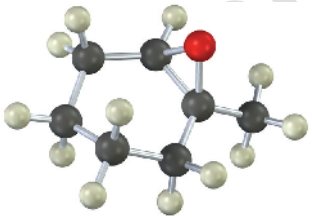
(γ)



18-20 Σχεδιάστε το προϊόν με τη σωστή στερεοχημεία το οποίο θα αναμένατε να προκύψει από την αντίδραση του παρακάτω εποξειδίου με το HBr:

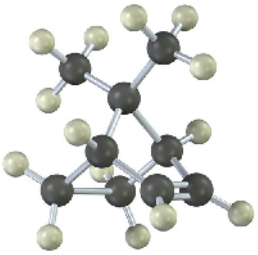


18-21 Σχεδιάστε το προϊόν με τη σωστή στερεοχημεία το οποίο θα αναμένατε να προκύψει από την παρακάτω αντίδραση:



$\xrightarrow[\text{2. } H_3O^+]{\text{1. } CH_3MgBr\text{, αιθέρας}}$

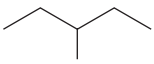
18-22 Κατεργασία του παρακάτω αλκενίου με ένα υπεροξύ οδηγεί στον σχηματισμό ενός εποξειδίου το οποίο είναι όμως διαφορετικό από το εποξείδιο που προκύπτει από την αντίδραση του αλκενίου με υδατικό διάλυμα Br_2, ακολουθούμενη από προσθήκη βάσης. Προτείνετε τις δομές των δύο εποξειδίων και δικαιολογήστε το αποτέλεσμα.



ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ ΜΗΧΑΝΙΣΜΩΝ

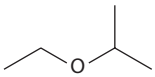
18-23 Προβλέψτε τα προϊόντα και γράψτε τον μηχανισμό για κάθε μία από τις παρακάτω αντιδράσεις. Τι κοινό έχουν μεταξύ τους οι μηχανισμοί αυτοί;

(α)



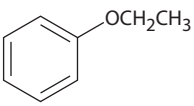
$\xrightarrow{HBr}$;

(β)



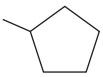
$\xrightarrow{HI}$;

(γ)



$\xrightarrow{HBr}$;

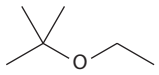
(δ) $CH_3CH_2CH_2O$



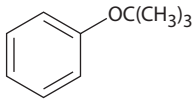
$\xrightarrow{HI}$

www.sfyp.gr

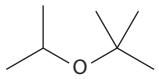
18-24 Προβλέψτε τα προϊόντα και γράψτε τον μηχανισμό για κάθε μία από τις παρακάτω αντιδράσεις. Τι κοινό έχουν μεταξύ τους οι μηχανισμοί αυτοί;

(α) 

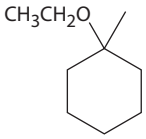
$\xrightarrow{HBr}$;

(β) 

$\xrightarrow{HBr}$;

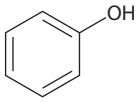
(γ) 

$\xrightarrow{HI}$;

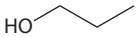
(δ) 

$\xrightarrow{HI}$;

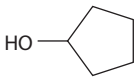
18-25 Προβλέψτε τα προϊόντα και γράψτε τον μηχανισμό για κάθε μία από τις παρακάτω αντιδράσεις δύο σταδίων.

(α) 

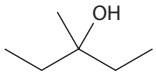
$\xrightarrow[2.\ CH_3CH_2I]{1.\ NaOH}$;

(β) 

$\xrightarrow[2.\ CH_3CH_2CH_2Br]{1.\ NaH}$;

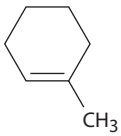
(γ) 

$\xrightarrow[2.\ CH_3OTos]{1.\ NaH}$;

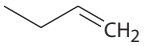
(δ) 

$\xrightarrow[2.\ CH_3Br]{1.\ NaH}$;

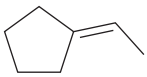
18-26 Κατά την αντίδραση αλκοξυυδραργύρωσης των αλκενίων σχηματίζεται ένα οργανοϋδραργυρικό ενδιάμεσο (I), το οποίο κατόπιν ανάγεται με $NaBH_4$, οπότε προκύπτει ένας αιθέρας. Για κάθε μία από τις παρακάτω αντιδράσεις, προβλέψτε τα αιθερικά προϊόντα και γράψτε τον μηχανισμό.

(α) 

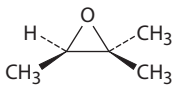
$\xrightarrow[CH_3OH]{Hg(CH_3CO_2)_2}$ I $\xrightarrow{NaBH_4}$;

(β) 

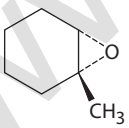
$\xrightarrow[(CH_3)_2CHOH]{Hg(CH_3CO_2)_2}$ I $\xrightarrow{NaBH_4}$;

(γ) 
$\xrightarrow[CH_3CH_2OH]{Hg(CF_3CO_2)_2}$ I $\xrightarrow{NaBH_4}$;

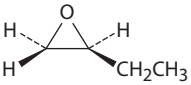
18-27 Προβλέψτε τα προϊόντα και γράψτε τον μηχανισμό για κάθε μία από τις παρακάτω αντιδράσεις. Τι κοινό έχουν μεταξύ τους οι μηχανισμοί αυτοί;

(α) 

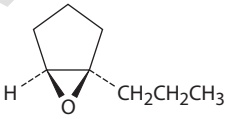
$\xrightarrow[CH_3OH]{CH_3ONa}$;

(β) 

$\xrightarrow[2.\ H_3O^+]{1.\ CH_3MgBr}$;

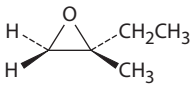
(γ) 

$\xrightarrow[\text{αιθέρας}]{HBr}$;

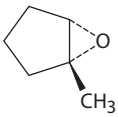
(δ) 

$\xrightarrow[\text{αιθέρας}]{CH_3NH_2}$;

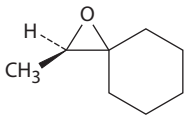
18-28 Προβλέψτε τα προϊόντα και γράψτε τον μηχανισμό για κάθε μία από τις παρακάτω αντιδράσεις. Τι κοινό έχουν μεταξύ τους οι μηχανισμοί αυτοί;

(α) 

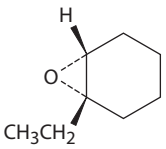
$\xrightarrow[\text{αιθέρας}]{HCl}$;

(β) 

$\xrightarrow[\text{αιθέρας}]{HBr}$;

(γ) 

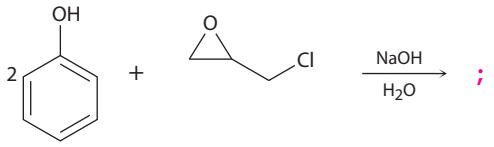
$\xrightarrow{H_3O^+}$;

(δ) 

$\xrightarrow[\text{αιθέρας}]{HCl}$;

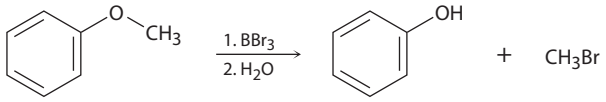
www.cup.gr

18-29 Κατά τον σχηματισμό του προπολυμερούς που χρησιμοποιείται για την παρασκευή εποξειδικών ρητινών, μια δισφαινόλη αντιδρά με την επιχλωροϋδρίνη παρουσία βάσης. Υποδείξτε το προϊόν και τον μηχανισμό σχηματισμού, όταν αντιδράσουν δύο ισοδύναμα φαινόλης με ένα ισοδύναμο επιχλωροϋδρίνης.

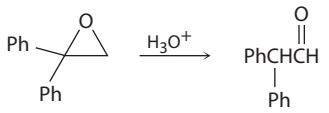


Επιχλωροϋδρίνη

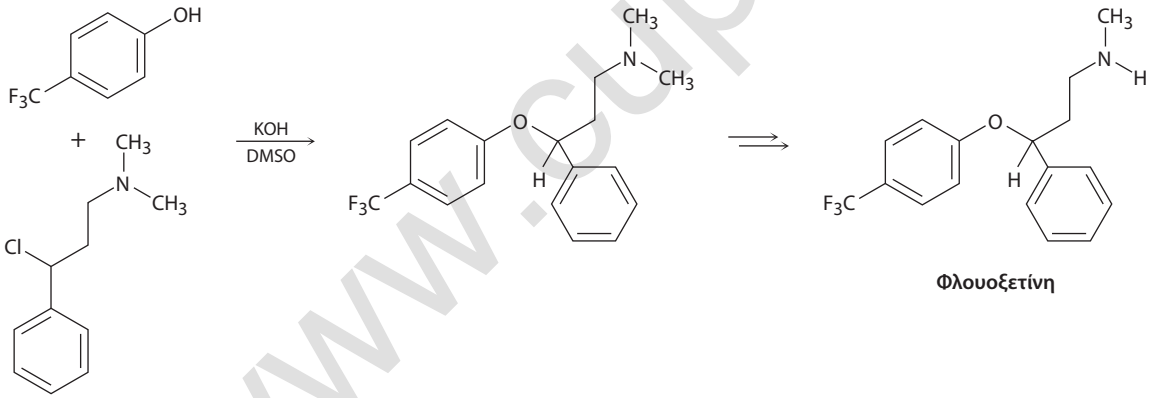
18-30 Οι αιθέρες υφίστανται όξινα καταλυόμενη διάσπαση του αιθερικού δεσμού κατά την κατεργασία τους με το οξύ Lewis BBr_3 σε θερμοκρασία δωματίου. Προτείνετε έναν μηχανισμό για την παρακάτω αντίδραση.



18-31 Από την κατεργασία του 1,1-διφαινυλο-1,2-εποξυαιθανίου σε υδατικό διάλυμα οξέος σχηματίζεται ως κύριο προϊόν η διφαινυλοακεταλδεΰδη. Προτείνετε τον μηχανισμό της αντίδρασης.



18-32 Η φλουοξετίνη, ένα από τα πιο συχνά συνταγογραφούμενα αντικαταθλιπτικά φάρμακα με την εμπορική ονομασία Prozac, παρασκευάζεται μέσω μιας αλληλουχίας σταδίων που ξεκινά με την αντίδραση μεταξύ μιας φαινόλης και ενός αλκυλο χλωριδίου.

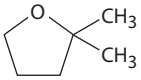


Φλουοξετίνη

(α) Η ταχύτητα της αντίδρασης εξαρτάται τόσο από τη συγκέντρωση της φαινόλης όσο και από τη συγκέντρωση του αλκυλαλογονιδίου. Πρόκειται για μια αντίδραση S_N1 ή S_N2; Προτείνετε τον μηχανισμό της αντίδρασης.

(β) Το φαρμακολογικά δραστικό εναντιομερές της φλουοξετίνης έχει την (*S*) στερεοχημεία. Βασιζόμενοι στην απάντησή σας στο ερώτημα **(α)**, σχεδιάστε τη δομή του αλκυλο χλωριδίου που θα χρειαστείτε, αναγράφοντας τη σωστή στερεοχημεία του.

18-33 Κατά την κατεργασία της 2-μεθυλο-2,5-πεντανοδιόλης με θειικό οξύ λαμβάνει χώρα αφυδάτωση και σχηματίζεται το 2,2-διμεθυλοτετραϋδροφουράνιο. Προτείνετε τον μηχανισμό της αντίδρασης. Ποιο από τα δύο άτομα οξυγόνου της αρχικής διόλης δεν υπάρχει στο προϊόν, και γιατί;

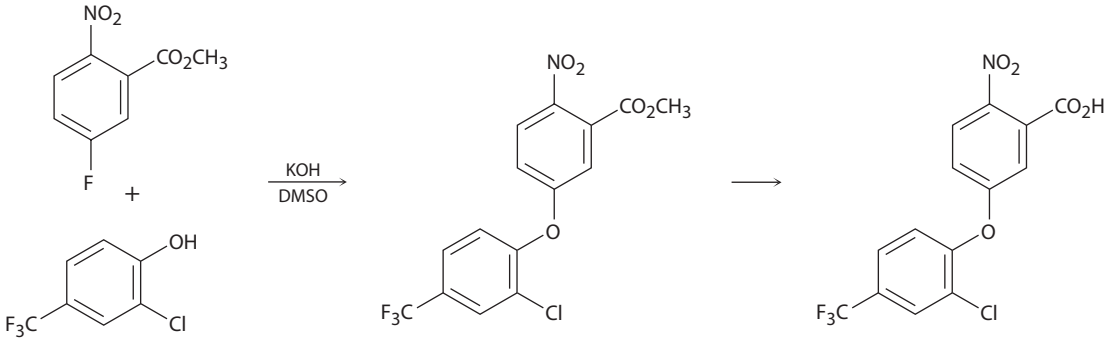


2,2-Διμεθυλοτετραϋδροφουράνιο

18-34 Κατά την κατεργασία τους με LiI σε θερμό διαλύτη DMF, οι μεθυλο αρυλο αιθέρες, όπως η ανισόλη, διασπώνται προς ιωδομεθάνιο και ανιόν φαινοξειδίου. Προτείνετε τον μηχανισμό της αντίδρασης.

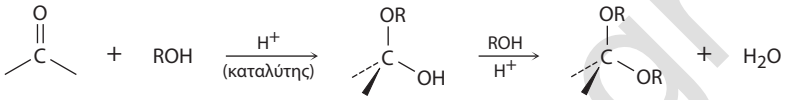
www.cup.gr

18-35 Το ζιζανιοκτόνο acifluorfen παρασκευάζεται μέσω μιας αλληλουχίας σταδίων που ξεκινά με την αντίδραση μεταξύ μιας φαινόλης και ενός αρυλο φθοριδίου. Προτείνετε τον μηχανισμό της αντίδρασης.



Acifluorfen

18-36 Οι αλδεΰδες και οι κετόνες αντιδρούν με αλκοόλες παρουσία όξινων καταλυτών, προς σχηματισμό *ημιακεταλών*, ενώσεων που περιέχουν ένα οξυγόνο αλκοολικού τύπου και ένα οξυγόνο αιθερικού τύπου συνδεδεμένα στο ίδιο άτομο άνθρακα. Περαιτέρω αντίδραση μιας ημιακετάλης με την αλκοόλη οδηγεί στον σχηματισμό μιας *ακετάλης*, ένωσης με δύο, αιθερικού τύπου, οξυγόνα συνδεδεμένα στο ίδιο άτομο άνθρακα.

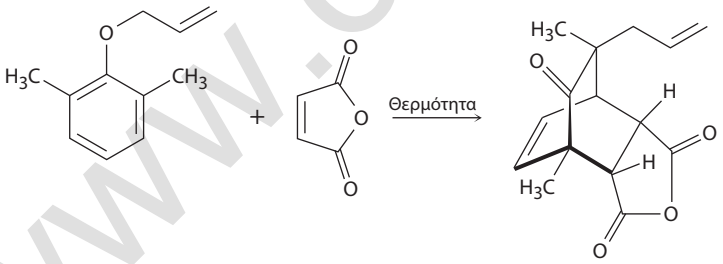


Ημιακετάλη **Ακετάλη**

(α) Σχεδιάστε τις δομές της ημιακετάλης και της ακετάλης που προκύπτουν από την αντίδραση της κυκλοεξανόνης με την αιθανόλη.

(β) Προτείνετε τον μηχανισμό μετατροπής της ημιακετάλης σε ακετάλη.

18-37 Προτείνετε τον μηχανισμό της ακόλουθης μετατροπής. Ποια είναι τα δύο είδη αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα;



ΠΡΟΣΘΕΤΑ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ

Ονοματολογία αιθέρων

18-38 Σχεδιάστε τις δομές που αντιστοιχούν στις ακόλουθες ονομασίες κατά IUPAC:

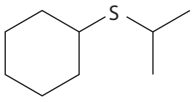
(α) Αιθυλο 1-αιθυλοπροπυλο αιθέρας **(β)** Δι(*p*-χλωροφαινυλο) αιθέρας

(γ) 3,4-Διμεθοξυβενζοϊκό οξύ **(δ)** Κυκλοπεντυλοξυκυκλοεξάνιο

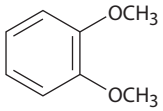
(ε) 4-Αλλυλο-2-μεθοξυφαινόλη (ευγενόλη, συστατικό του γαρυφαλέλαιου)

18-39 Γράψτε τις ονομασίες κατά IUPAC των ακόλουθων ενώσεων:

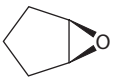
(α)



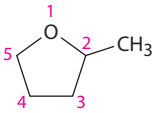
(β)



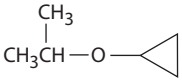
(γ)



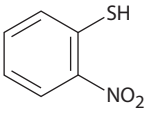
(δ)



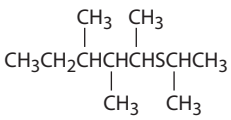
(ε)



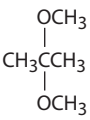
(στ)



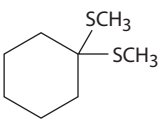
(ζ)



(η)



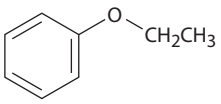
(θ)

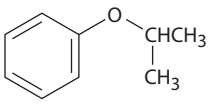


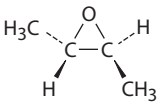
www.cup.gr

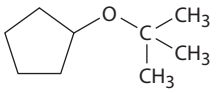
Σύνθεση αιθέρων

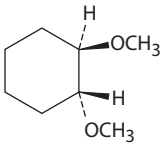
18-40 Πώς θα παρασκευάσετε τους παρακάτω αιθέρες;

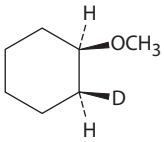
(α) 

(β) 

(γ) 

(δ) 

(ε) 

(στ) 

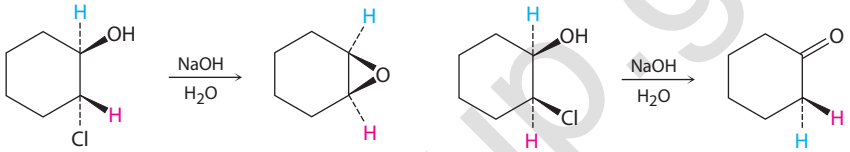
18-41 Πώς θα παρασκευάσετε τις ακόλουθες ενώσεις από 1-φαινυλοαιθανόλη;

(α) Μεθυλο 1-φαινυλοαιθυλο αιθέρας **(β)** Φαινυλοεποξυαιθάνιο

(γ) *tert*-Βουτυλο 1-φαινυλοαιθυλο αιθέρας **(δ)** 1-Φαινυλοαιθανοθειόλη

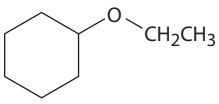
18-42 Οι *tert*-βουτυλο αιθέρες μπορούν να παρασκευαστούν από την αντίδραση αλκοολών με το 2-μεθυλοπροπένιο, παρουσία ενός όξινου καταλύτη. Προτείνετε τον μηχανισμό της αντίδρασης.

18-43 Κατά την κατεργασία της *trans*-2-χλωροκυκλοεξανόλης με NaOH προκύπτει 1,2-εποξυκυκλοεξάνιο, ενώ κατά την αντίδραση του cis ισομερούς κάτω από τις ίδιες συνθήκες σχηματίζεται κυκλοεξανόνη. Προτείνετε μηχανισμούς και για τις δύο αντιδράσεις και εξηγήστε γιατί καταλήγουν σε διαφορετικό προϊόν.

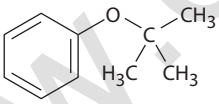


Αντιδράσεις αιθέρων και εποξειδίων

18-44 Προβλέψτε τα προϊόντα των παρακάτω αντιδράσεων διάσπασης αιθέρων:

(α) 

$\xrightarrow[H_2O]{HI}$;

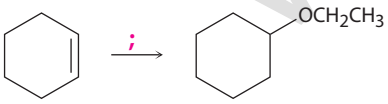
(β) 

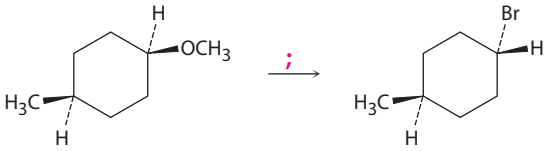
$\xrightarrow{CF_3CO_2H}$;

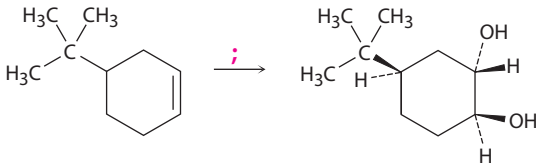
(γ) $H_2C{=}CH{-}O{-}CH_2CH_3 \xrightarrow[H_2O]{HI}$;

(δ) $CH_3CH_2(CH_3)_2{-}O{-}CH_2CH_3 \xrightarrow[H_2O]{HI}$;

18-45 Πώς θα πραγματοποιήσετε τους παρακάτω μετασχηματισμούς; Μπορεί να απαιτηθούν περισσότερα από ένα στάδια.

(α) 

(β) 

(γ) 

(δ) $CH_3CH_2CH_2CH_2C{\equiv}CH \xrightarrow{;} CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2OCH_3$

(ε) $CH_3CH_2CH_2CH_2C{\equiv}CH \xrightarrow{;} CH_3CH_2CH_2CH_2CH(OCH_3)CH_3$

18-46 Ποιο προϊόν θα σχηματιστεί κατά τη διάσπαση του τετραϋδροφουρανίου με HI;

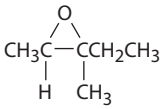
www.cup.gr

18-47 Γράψτε τον μηχανισμό της όξινα καταλυόμενης υδρόλυσης του *cis*-5,6-εποξυδεκανίου. Ποια είναι η στερεοχημεία του προϊόντος, αν θεωρήσετε ότι λαμβάνει χώρα μια τυπική S_N2 υποκατάσταση;

18-48 Ποια είναι η στερεοχημεία του προϊόντος της όξινα καταλυόμενης υδρόλυσης του *trans*-5,6-εποξυδεκανίου; Σε τι διαφέρει το προϊόν από εκείνο που σχηματίζεται στο Πρόβλημα 18-47;

18-49 Η όξινα καταλυόμενη υδρόλυση του 1,2-εποξυκυκλοεξανίου οδηγεί στον σχηματισμό μιας trans-διαξονικής 1,2-διόλης. Ποιο προϊόν θα αναμένατε από την όξινα καταλυόμενη υδρόλυση του *cis*-3-*tert*-βουτυλο-1,2-εποξυκυκλοεξανίου; (Θυμηθείτε ότι η ογκώδης *tert*-βουτυλο ομάδα καθηλώνει τον κυκλοεξανικό δακτύλιο σε μια συγκεκριμένη διαμόρφωση).

18-50 Έστω ότι κατεργαστήκατε το (2*R*,3*R*)-2,3-εποξυ-3-μεθυλοπεντάνιο με υδατικό διάλυμα οξέος, για να πραγματοποιήσετε διάνοιξη του εποξειδικού δακτυλίου.



2,3-Εποξυ-3-μεθυλοπεντάνιο
(δεν υποδηλώνεται η στερεοχημεία)

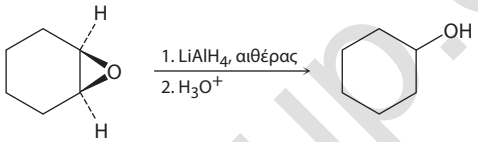
(α) Σχεδιάστε το εποξείδιο, υποδεικνύοντας τη στερεοχημεία του.

(β) Σχεδιάστε και ονοματίστε το προϊόν, υποδεικνύοντας τη στερεοχημεία του.

(γ) Είναι το προϊόν χειρόμορφο; Εξηγήστε.

(δ) Είναι το προϊόν οπτικώς ενεργό; Εξηγήστε.

18-51 Τα εποξείδια ανάγονται κατά την κατεργασία τους με $LiAlH_4$ προς σχηματισμό αλκοολών. Προτείνετε τον μηχανισμό της αντίδρασης.



18-52 Υποδείξτε τη δομή και τη στερεοχημεία της αλκοόλης που προκύπτει από την αναγωγή του 1,2-εποξυκυκλοεξανίου με $LiAlD_4$ (Πρόβλημα 18-51).

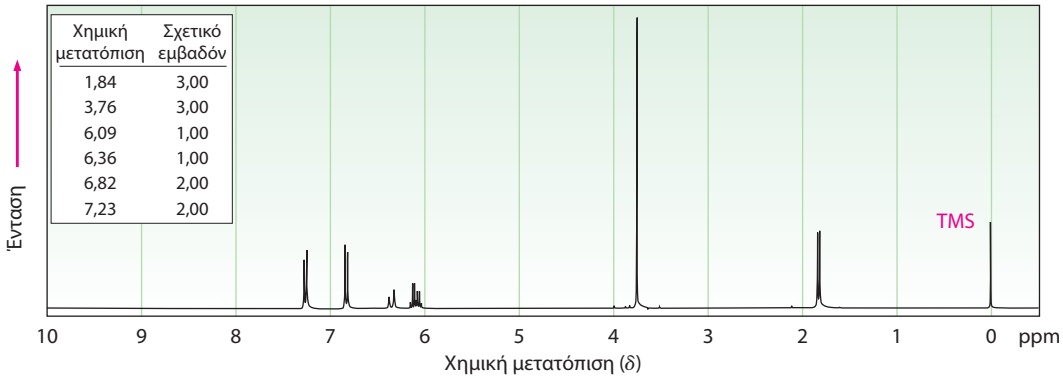
Φασματοσκοπία

18-53 Η κόκκινη αλεπού (*Vulpes vulpes*) χρησιμοποιεί ένα σύστημα επικοινωνίας με έκκριση χημικών ουσιών ιδιάζουσας οσμής στα ούρα. Ένα από τα συστατικά των ούρων της είναι κάποιο αλκενυλο σουλφίδιο, του οποίου το φάσμα μαζών εμφανίζει $M^+ = 116$. Στο φάσμα IR υπάρχει μια έντονη απορρόφηση στα 890 cm^{-1}, ενώ στο φάσμα ^1H NMR εμφανίζονται οι ακόλουθες απορροφήσεις:

1,74 δ (3 H, απλή), 2,11 δ (3 H, απλή), 2,27 δ (2 H, τριπλή, $J = 4{,}2$ Hz), 2,57 δ (2 H, τριπλή, $J = 4{,}2$ Hz), 4,73 δ (2 H, ευρεία)

Προτείνετε μια δομή για τη συγκεκριμένη ένωση, σύμφωνα με τα παραπάνω δεδομένα. [Σημείωση: το $(CH_3)_2S$ απορροφά στα 2,1 δ.]

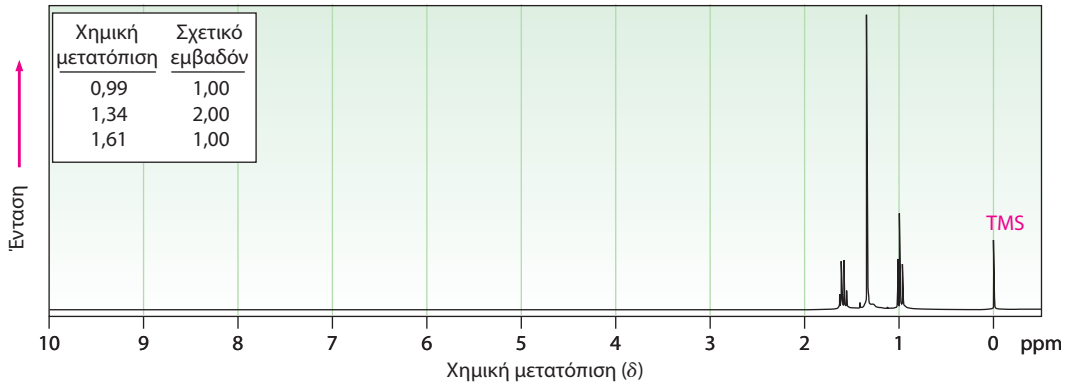
18-54 Η ανηθόλη, $C_{10}H_{12}O$, ένα από τα κύρια συστατικά του αιθέριου ελαίου του γλυκάνισου, έχει το παρακάτω φάσμα ^1H NMR. Κατά την οξείδωσή της με $Na_2Cr_2O_7$, η ανηθόλη μετατρέπεται σε *p*-μεθοξυβενζοϊκό οξύ. Ποια είναι η δομή της ανηθόλης; Προσδιορίστε όλες τις απορροφήσεις του φάσματος ^1H NMR και εξηγήστε τους παρατηρούμενους τύπους σχάσης.



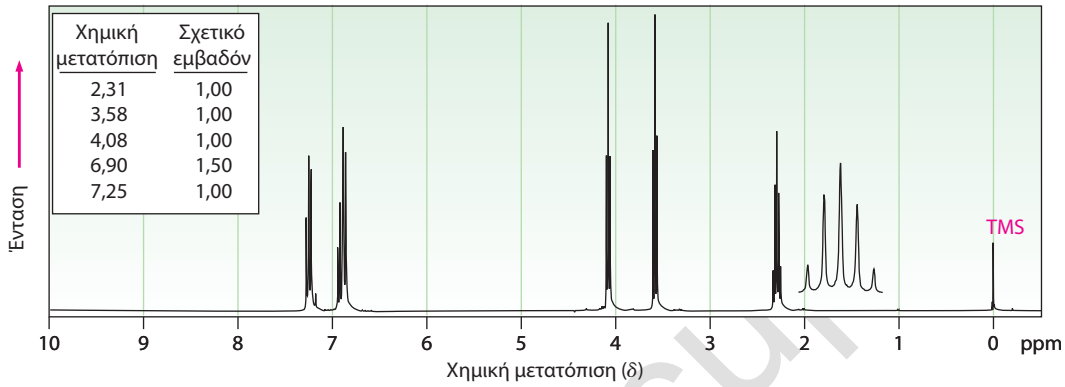
www.cup.gr

18-55 Προτείνετε τις δομές των ενώσεων με τα παρακάτω φάσματα ^{1}H NMR:

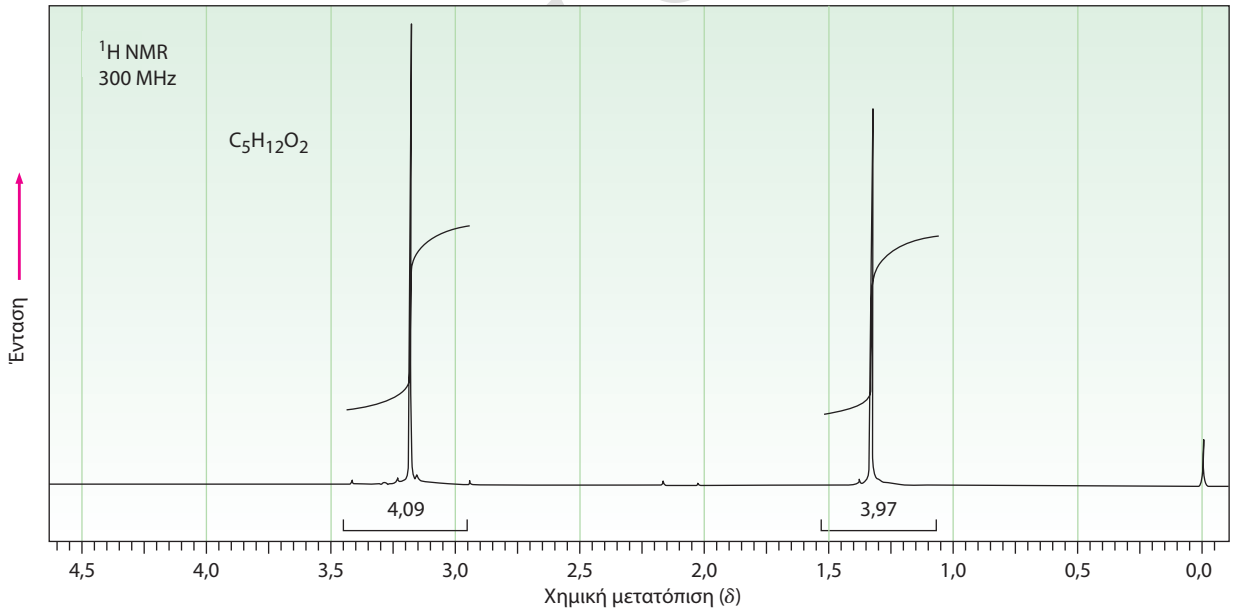
(α) $C_5H_{12}S$ (Το πρωτόνιο μιας ομάδας —SH απορροφά περίπου στα 1,6 δ)



(β) $C_9H_{11}BrO$



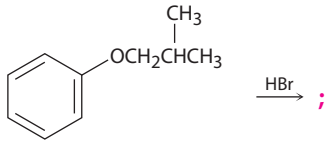
(γ) $C_5H_{12}O_2$



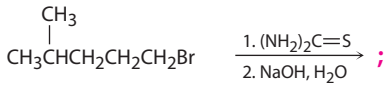
ΓΕΝΙΚΑ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ

18-56 Προβλέψτε τα προϊόντα των παρακάτω αντιδράσεων:

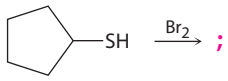
(α)



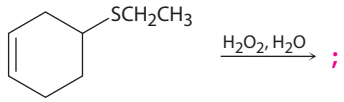
(β)



(γ)



(δ)



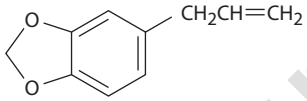
18-57 Πώς θα παρασκευάσετε ανηθόλη (Πρόβλημα 18-54) από φαινόλη;

18-58 Πώς θα παρασκευάσετε βενζυλο φαινυλο αιθέρα από βενζόλιο και φαινόλη; Απαιτείται παραπάνω από ένα στάδιο.

18-59 Το *αντιδραστήριο Meerwein* είναι ένα ισχυρό αιθυλιωτικό μέσο, το οποίο σε συνθήκες ουδέτερου pH μετατρέπει τις αλκοόλες σε αιθυλο αιθέρες. Γράψτε την αντίδραση του αντιδραστηρίου Meerwein με την κυκλοεξανόλη και εξηγήστε γιατί τα τριαλκυλο οξωνιακά άλατα είναι πολύ δραστικότερα αλκυλιωτικά μέσα σε σχέση με τα αλκυλο ιωδίδια.

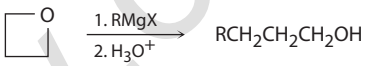
$(CH_3CH_2)_3O^+\ BF_4^-$ **Αντιδραστήριο Meerwein**

18-60 Η σαφρόλη, μια ένωση που απομονώνεται από το αιθέριο έλαιο του φυτού σασσαφρά, χρησιμοποιείται στην αρωματοποιία. Προτείνετε μια σύνθεση της σαφρόλης από την κατεχόλη (1,2-βενζολοδιόλη).



Σαφρόλη

18-61 Τα αντιδραστήρια Grignard αντιδρούν με το οξετάνιο, έναν τετραμελή κυκλικό αιθέρα, προς σχηματισμό πρωτοταγών αλκοολών, όμως, η αντίδραση είναι πολύ βραδύτερη από την αντίστοιχη με το αιθυλενοξείδιο. Αιτιολογήστε τη διαφορά δραστικότητας μεταξύ οξετανίου και αιθυλενοξειδίου.



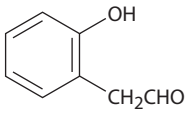
Οξετάνιο

18-62 Η *μέθοδος Zeisel* είναι μια παλιά αναλυτική διαδικασία προσδιορισμού του αριθμού των μεθοξυ ομάδων μιας ένωσης. Ένα δείγμα της ένωσης, αφού ζυγιστεί, θερμαίνεται παρουσία πυκνού HI, οπότε λαμβάνει χώρα αιθερική διάσπαση. Το παραγόμενο ιωδομεθάνιο αποστάζεται και διοχετεύεται σε αλκοολικό διάλυμα $AgNO_3$, όπου αντιδρά και σχηματίζεται ίζημα ιωδιούχου αργύρου. Ο AgI συλλέγεται, ζυγίζεται, και από το βάρος του υπολογίζεται η εκατοστιαία αναλογία των μεθοξυ ομάδων στο δείγμα. Παραδείγματος χάριν, από 1,06 g βανιλίνης –της ένωσης που προσδίδει το χαρακτηριστικό άρωμα στη βανίλια– προκύπτουν 1,60 g AgI. Αν η βανιλίνη έχει μοριακό βάρος 152, πόσες μεθοξυ ομάδες περιέχει;

18-63 Η ένωση disparlure, $C_{19}H_{38}O$, είναι μια φερομόνη (προσελκυστικό του αντίθετου φύλου) που εκκρίνεται από το θηλυκό του εντόμου *Lymantria dispar*. Το φάσμα ^{1}H NMR της disparlure εμφανίζει μια ευρεία απορρόφηση στην αλειφατική περιοχή, μεταξύ 1 και 2 δ, και μια τριπλή κορυφή στα 2,8 δ. Από την κατεργασία της disparlure, πρώτα με υδατικό διάλυμα οξέος και κατόπιν με $KMnO_4$, σχηματίζονται δύο καρβοξυλικά οξέα που ταυτοποιήθηκαν ως το ενδεκανοϊκό οξύ και το 6-μεθυλοεπτανοϊκό οξύ. (Το $KMnO_4$ προκαλεί διάσπαση των 1,2-διολών προς καρβοξυλικά οξέα). Προτείνετε τη δομή της disparlure, λαμβάνοντας υπόψη ότι είναι χειρόμορφο μόριο με στερεοχημεία 7*R*,8*S*.

18-64 Πώς θα συνθέσετε τη ρακεμική disparlure (Πρόβλημα 18-63) από ενώσεις με δέκα ή λιγότερα άτομα άνθρακα;

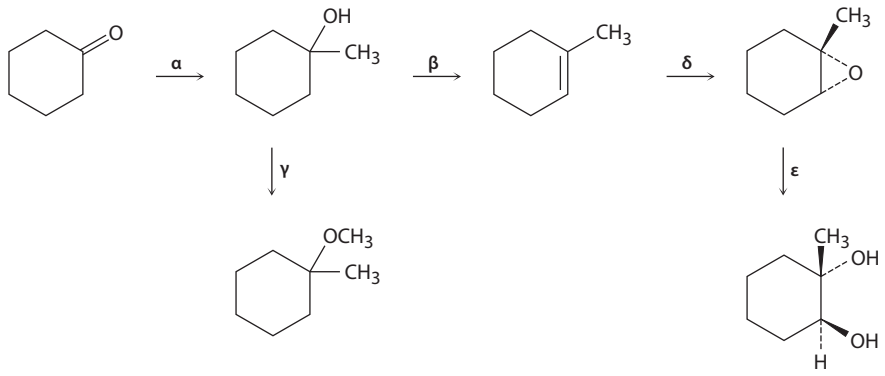
18-65 Πώς θα παρασκευάσετε την *o*-υδροξυφαινυλοακεταλδεΰδη από φαινόλη; Απαιτούνται περισσότερα από ένα στάδια.



***o*-Υδροξυφαινυλοακεταλδεΰδη**

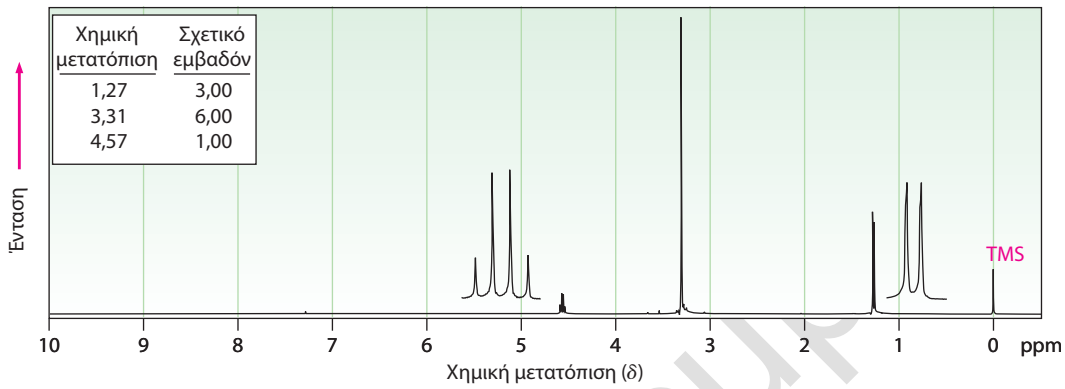
www.cup.gr

18-66 Προσδιορίστε τα αντιδραστήρια **(α)** έως **(ε)** στο ακόλουθο συνθετικό σχήμα:

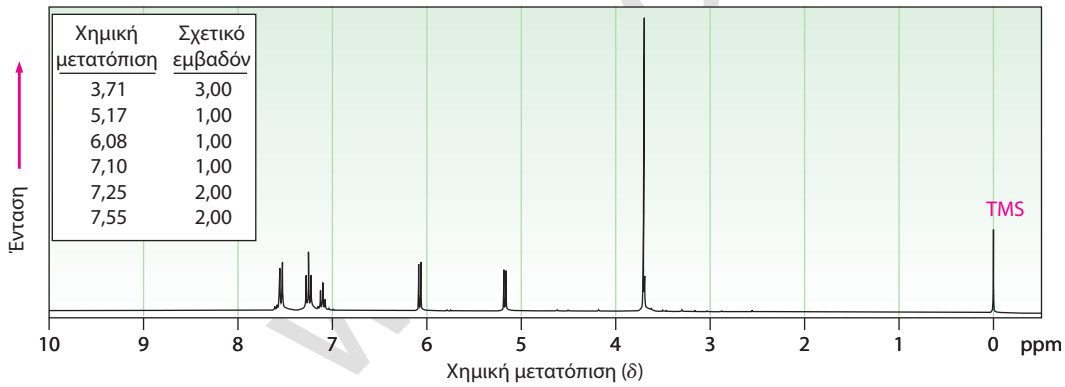


18-67 Προτείνετε τις δομές των ενώσεων με τα ακόλουθα φάσματα ^{1}H NMR:

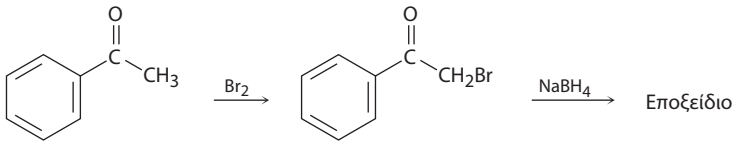
(α) $C_4H_{10}O_2$



(β) $C_9H_{10}O$

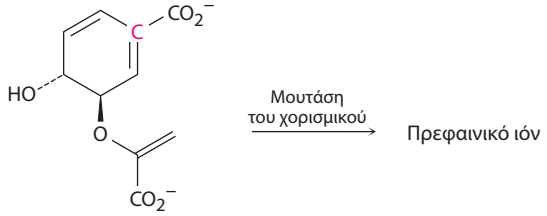


18-68 Είδαμε στην **Ενότητα 17-4** ότι οι κετόνες αντιδρούν με $NaBH_4$ προς σχηματισμό αλκοολών. Θα δούμε επίσης, στην **Ενότητα 22-3**, ότι οι κετόνες αντιδρούν με Br_2 προς σχηματισμό *α*-βρωμο κετονών. Απροσδόκητα ίσως, η αντίδραση της *α*-βρωμο κετόνης της ακετοφαινόνης με $NaBH_4$ οδηγεί σε ένα εποξείδιο και όχι μια βρωμο αλκοόλη. Γράψτε τη δομή του εποξειδίου και εξηγήστε τον σχηματισμό του.



Ακετοφαινόνη **α-Βρωμο κετόνη**

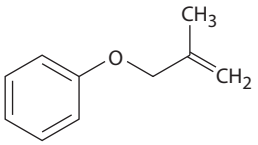
18-69 Στη φύση, το ένζυμο μουτάση του χορισμικού καταλύει την αναδιάταξη Claisen του χορισμικού ιόντος, η οποία περιλαμβάνει τον διπλό δεσμό της πλευρικής ομάδας και τον διπλό δεσμό που περιέχει τον επισημασμένο άνθρακα. Ποια είναι η δομή του πρεφαινικού ιόντος, της βιολογικά πρόδρομης ένωσης των αμινοξέων φαινυλαλανίνη και τυροσίνη;



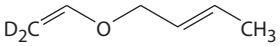
Χορισμικό ιόν

18-70 Προβλέψτε το προϊόν ή τα προϊόντα που θα προκύψουν εάν οι παρακάτω ενώσεις πραγματοποιήσουν αντίδραση αναδιάταξης Claisen. Σχεδιάστε την αντίδραση χρησιμοποιώντας καμπύλα βέλη για να δείξετε τη ροή των ηλεκτρονίων.

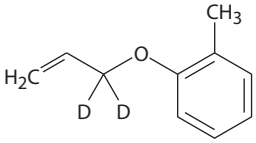
(α)



(β)



(γ)

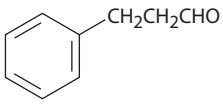


www.cup.gr

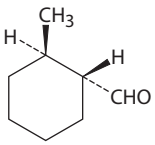
19 Αλδεΰδες και κετόνες: αντιδράσεις πυρηνόφιλης προσθήκης

19-1 Ονοματίστε τις παρακάτω αλδεΰδες και κετόνες:

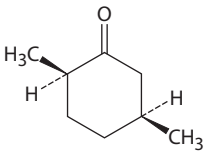
(α) $CH_3CH_2C(=O)CH(CH_3)CH_3$

(β) 

(γ) $CH_3C(=O)CH_2CH_2CH_2C(=O)CH_2CH_3$

(δ) 

(ε) $CH_3CH{=}CHCH_2CH_2C(=O)H$

(στ) 

19-2 Σχεδιάστε τις δομές που αντιστοιχούν στις ακόλουθες ονομασίες:

(α) 3-Μεθυλοβουτανάλη **(β)** 4-Χλωρο-2-πεντανόνη

(γ) Φαινυλοακεταλδεΰδη **(δ)** *cis*-3-*tert*-Βουτυλοκυκλοεξανοκαρβαλδεΰδη

(ε) 3-Μεθυλο-3-βουτενάλη **(στ)** 2-(1-Χλωροαιθυλο)-5-μεθυλοεπτανάλη

19-3 Πώς θα παρασκευάσετε την πεντανάλη με πρώτη ύλη τις ενώσεις που ακολουθούν;

(α) $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2OH$ **(β)** $CH_3CH_2CH_2CH_2CH{=}CH_2$

(γ) $CH_3CH_2CH_2CH_2CO_2CH_3$ **(δ)** $CH_3CH_2CH_2CH{=}CH_2$

19-4 Πώς θα πραγματοποιήσετε τις ακόλουθες αντιδράσεις; Ενδεχομένως να απαιτούνται περισσότερα από ένα στάδια.

(α) 3-Εξύνιο → 3-Εξανόνη

(β) Βενζόλιο → *m*-Βρωμοακετοφαινόνη

(γ) Βρωμοβενζόλιο → Ακετοφαινόνη

(δ) 1-Μεθυλοκυκλοεξένιο → 2-Μεθυλοκυκλοεξανόνη

19-5 Κατεργασία μιας αλδεΰδης ή κετόνης με ιόντα κυανίου ($^-{:}C{\equiv}N$), ακολουθούμενη από πρωτονίωση του τετραεδρικού ενδιάμεσου ιόντος αλκοξειδίου, οδηγεί στον σχηματισμό μιας *κυανυδρίνης*. Σχεδιάστε τη δομή της κυανυδρίνης που προκύπτει από την κυκλοεξανόνη.

19-6 Η *p*-νιτροβενζαλδεΰδη είναι πιο δραστική σε αντιδράσεις πυρηνόφιλης προσθήκης, σε σχέση με την *p*-μεθοξυβενζαλδεΰδη. Εξηγήστε.

19-7 Όταν η τριχλωροακεταλδεΰδη διαλυθεί στο νερό, απαντά κυρίως με τη μορφή υδρίτη, που ονομάζεται υδρίτης της χλωράλης. Ποια είναι η δομή του υδρίτη της χλωράλης;

19-8 Το οξυγόνο του νερού είναι κατά 99,8% ^{16}O, όμως, υπάρχει διαθέσιμο για ερευνητικούς σκοπούς και νερό εμπλουτισμένο με το ισότοπο ^{18}O. Όταν μια κετόνη ή αλδεΰδη διαλυθεί σε νερό εμπλουτισμένο με ^{18}O, το ισότοπο αυτό ενσωματώνεται στο καρβονύλιο. Εξηγήστε.

$$R_2C{=}O + H_2O \rightleftharpoons R_2C{=}O + H_2O \qquad \text{όπου } O = {}^{18}O$$

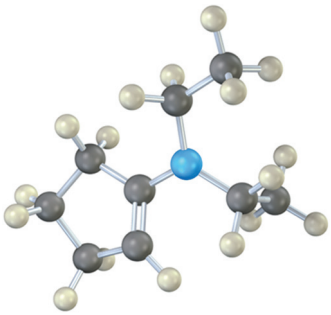
19-9 Εξηγήστε γιατί η κυκλοεξανόνη σχηματίζει κυανυδρίνη σε υψηλή απόδοση, ενώ η 2,2,6-τριμεθυλοκυκλοεξανόνη, όχι.

19-10 Υποδείξτε τα προϊόντα που θα σχηματιστούν από την όξινα καταλυόμενη αντίδραση της κυκλοεξανόνης με την αιθυλαμίνη, $CH_3CH_2NH_2$, και με τη διαιθυλαμίνη, $(CH_3CH_2)_2NH$.

19-11 Ο σχηματισμός ιμινών είναι αντιστρεπτός. Γράψτε όλα τα στάδια της όξινα καταλυόμενης αντίδρασης μιας ιμίνης με H_2O (υδρόλυση) προς σχηματισμό αλδεΰδης ή κετόνης και μιας πρωτοταγούς αμίνης.

www.cup.gr

19-12 Σχεδιάστε τη σκελετική δομή του παρακάτω μορίου και δείξτε πώς μπορεί να παρασκευαστεί από μια κετόνη και μια αμίνη.

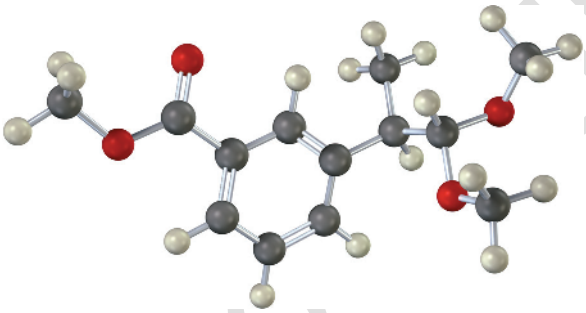


19-13 Πώς θα παρασκευάσετε τις παρακάτω ενώσεις από την 4-μεθυλο-3-πεντεν-2-όνη, $(CH_3)_2C{=}CHCOCH_3$;

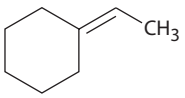
(α) $CH_3CH(CH_3)CH_2C(=O)CH_3$ **(β)** $CH_3C(CH_3){=}CHCH_2CH_3$ **(γ)** $CH_3CH(CH_3)CH_2CH_2CH_3$

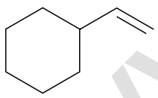
19-14 Γράψτε όλα τα στάδια του όξινα καταλυόμενου σχηματισμού μιας κυκλικής ακετάλης από την αντίδραση της αιθυλενογλυκόλης με μια αλδεΰδη ή κετόνη.

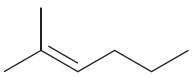
19-15 Προσδιορίστε την καρβονυλική ένωση και την αλκοόλη που χρησιμοποιήθηκαν για να παρασκευαστεί η παρακάτω ακετάλη:

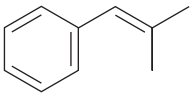


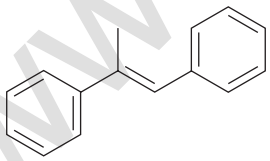
19-16 Ποιες καρβονυλικές ενώσεις και ποια υλίδια του φωσφόρου θα χρησιμοποιήσετε για την παρασκευή των ακόλουθων ενώσεων;

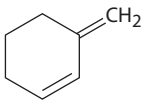
(α)


(β)


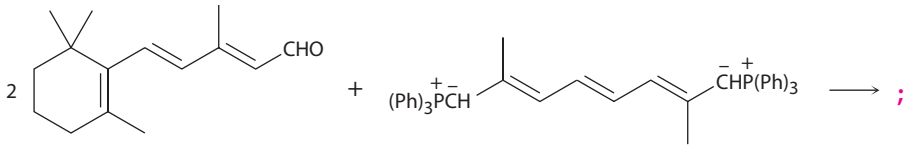
(γ)


(δ)


(ε)


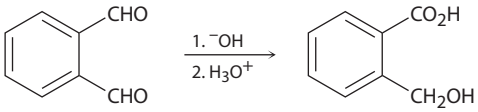
(στ)


19-17 Το *β*-καροτένιο, μια κίτρινη χρωστική τροφίμων και διατροφική πηγή της βιταμίνης Α, μπορεί να παρασκευαστεί μέσω μιας *διπλής* αντίδρασης Wittig ανάμεσα σε 2 ισοδύναμα *β*-ιονυλιδενοακεταλδεΰδης και ένα *διυλίδιο*. Ποια είναι η δομή του παραγόμενου *β*-καροτενίου;



β-Ιονυλιδενοακεταλδεΰδη **Ένα διυλίδιο**

19-18 Όταν η *o*-φθαλαλδεΰδη υποστεί κατεργασία με βάση, σχηματίζεται *o*-(υδροξυμεθυλο)βενζοϊκό οξύ. Γράψτε τον μηχανισμό της αντίδρασης.



***o*-Φθαλαλδεΰδη** ***o*-(Υδροξυμεθυλο)βενζοϊκό οξύ**

www.c.gr

19-19 Ποια είναι η στερεοχημεία της αναγωγής του πυροσταφυλικού ιόντος που παρατίθεται στην Εικόνα 19-12; Το NADH χρησιμοποιεί το *pro-R* ή το *pro-S* άτομο υδρογόνου; Η προσθήκη πραγματοποιείται στην *Si* ή στη *Re* επιφάνεια της καρβονυλομάδας του πυροσταφυλικού ιόντος; (Μελετήστε ξανά την **Ενότητα 5-11**).

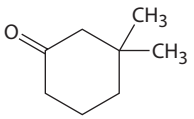
19-20 Προσδιορίστε τη στερεοχημεία στα δύο χειρόμορφα κέντρα του ισοκιτρικού ιόντος ως *R* ή *S* και αναφέρετε εάν οι ομάδες OH και H προστίθενται στη *Si* ή στη *Re* επιφάνεια του διπλού δεσμού.

19-21 Επίδραση HCN/KCN στη 2-κυκλοεξενόνη οδηγεί στον σχηματισμό ενός κορεσμένου κετο νιτριλίου και όχι μιας ακόρεστης κυανυδρίνης. Γράψτε τη δομή του προϊόντος και προτείνετε τον μηχανισμό της αντίδρασης.

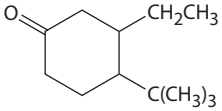
19-22 Πώς θα χρησιμοποιήσετε αντιδράσεις συζυγούς προσθήκης με οργανομεταλλικά αντιδραστήρια λιθίου-χαλκού για να συνθέσετε τις ακόλουθες ενώσεις;

(α) $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}CH_3$

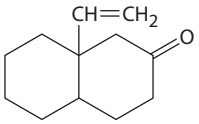
(β)



(γ)



(δ)



19-23 Πώς θα χρησιμοποιήσετε τη φασματοσκοπία IR για να προσδιορίσετε αν από την αντίδραση ανάμεσα στη 2-κυκλοεξενόνη και στο $(CH_3)_2CuLi$ σχηματίζεται προϊόν άμεσης 1,2-προσθήκης ή προϊόν συζυγούς προσθήκης;

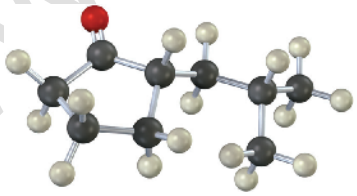
19-24 Πού θα αναμένατε να έχει χαρακτηριστική απορρόφηση στο φάσμα IR κάθε μία από τις παρακάτω ενώσεις;

(α) 4-Πεντεν-2-όνη **(β)** 3-Πεντεν-2-όνη
(γ) 2,2-Διμεθυλοκυκλοπεντανόνη **(δ)** *m*-Χλωροβενζαλδεΰδη
(ε) 3-Κυκλοεξενόνη **(στ)** 2-Εξενάλη

19-25 Πώς θα χρησιμοποιήσετε τη φασματομετρία μαζών για να διακρίνετε τις ενώσεις στα ακόλουθα ζεύγη ισομερών;

(α) 3-Μεθυλο-2-εξανόνη και 4-μεθυλο-2-εξανόνη
(β) 3-Επτανόνη και 4-επτανόνη
(γ) 2-Μεθυλοπεντανάλη και 3-μεθυλοπεντανάλη

19-26 Προβλέψτε τις κύριες απορροφήσεις στο φάσμα IR και τις κύριες κορυφές του φάσματος μαζών που αναμένονται για το παρακάτω μόριο:

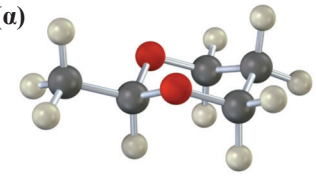


www.cup.gr

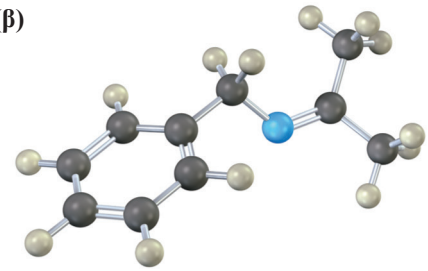
ΟΠΤΙΚΟΠΟΙΗΜΕΝΗ ΧΗΜΕΙΑ

19-27 Κάθε μία από τις παρακάτω ενώσεις παρασκευάζεται μέσω αντίδρασης πυρηνόφιλης προσθήκης μεταξύ μιας αλδεΰδης ή κετόνης και ενός πυρηνόφιλου. Προσδιορίστε τα αντιδρώντα από τα οποία παρασκευάστηκε κάθε ένωση. Αν η ένωση είναι ακετάλη, προσδιορίστε την καρβονυλική ένωση και την αλκοόλη από τις οποίες προήλθε. Αν είναι ιμίνη, προσδιορίστε την καρβονυλική ένωση και την αμίνη, κ.ο.κ.

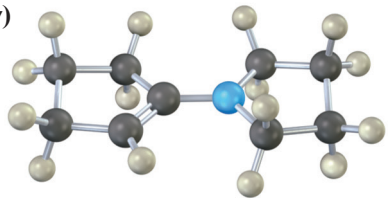
(α)



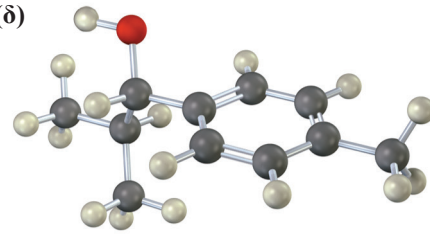
(β)



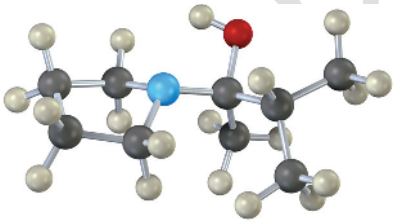
(γ)



(δ)



19-28 Το παρακάτω μοριακό μοντέλο αντιπροσωπεύει το τετραεδρικό ενδιάμεσο που προκύπτει από την προσθήκη ενός πυρηνόφιλου σε μια αλδεΰδη ή κετόνη. Προσδιορίστε τα αντιδρώντα και γράψτε τη δομή του τελικού προϊόντος της αντίδρασης πυρηνόφιλης προσθήκης.

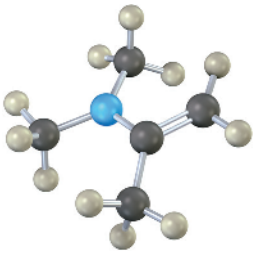


19-29 Η εναμίνη που παρασκευάζεται από την αντίδραση της ακετόνης με τη διμεθυλαμίνη φαίνεται παρακάτω στη διαμόρφωση χαμηλότερης ενέργειας.

(α) Ποια είναι η γεωμετρία και ο υβριδισμός του ατόμου του αζώτου;

(β) Σε τι είδους τροχιακό του αζώτου υπάρχει το μονήρες ζεύγος ηλεκτρονίων;

(γ) Ποια είναι η γεωμετρική σχέση μεταξύ των *p* τροχιακών του διπλού δεσμού και του τροχιακού του αζώτου που έχει το μονήρες ζεύγος ηλεκτρονίων; Γιατί θεωρείτε ότι η συγκεκριμένη γεωμετρία αντιπροσωπεύει τη διαμόρφωση ελάχιστης ενέργειας;

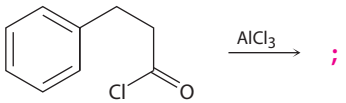


www.

ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ ΜΗΧΑΝΙΣΜΩΝ

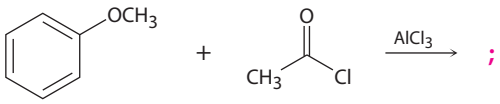
19-30 Προβλέψτε το προϊόν ή τα προϊόντα και γράψτε τον μηχανισμό κάθε μιας από τις παρακάτω αντιδράσεις. Τι κοινό έχουν μεταξύ τους οι μηχανισμοί αυτοί;

(α)



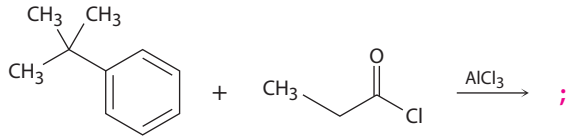
;

(β)



;

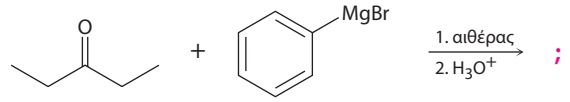
(γ)



;

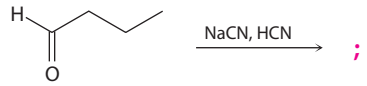
19-31 Προβλέψτε το προϊόν ή τα προϊόντα και γράψτε τον μηχανισμό κάθε μιας από τις παρακάτω αντιδράσεις. Τι κοινό έχουν μεταξύ τους οι μηχανισμοί αυτοί;

(α)



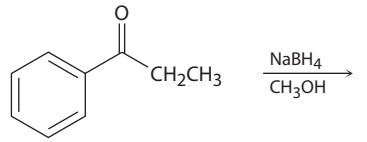
;

(β)



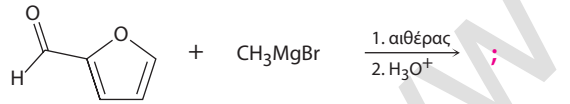
;

(γ)



;

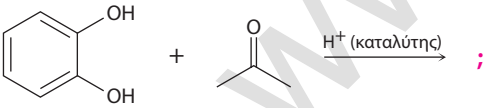
(δ)



;

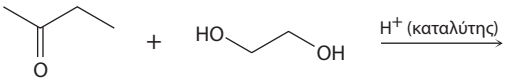
19-32 Προβλέψτε το προϊόν ή τα προϊόντα και γράψτε τον μηχανισμό κάθε μιας από τις παρακάτω αντιδράσεις. Τι κοινό έχουν μεταξύ τους οι μηχανισμοί αυτοί;

(α)



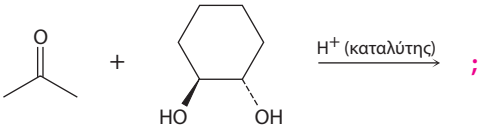
;

(β)



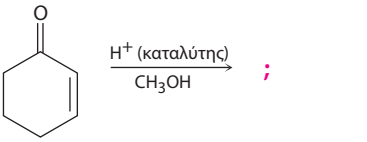
;

(γ)



;

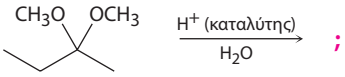
(δ)



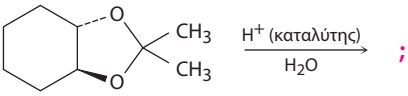
;

www.cup.gr

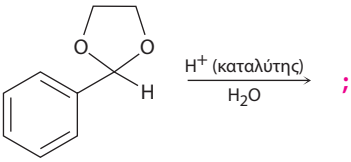
19-33 Προβλέψτε το προϊόν ή τα προϊόντα και γράψτε τον μηχανισμό κάθε μιας από τις παρακάτω αντιδράσεις. Τι κοινό έχουν μεταξύ τους οι μηχανισμοί αυτοί;

(α) 

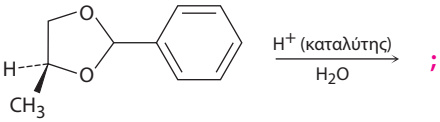
;

(β) 

;

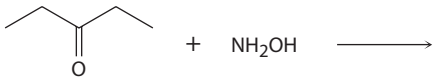
(γ) 

;

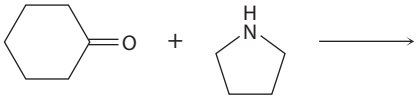
(δ) 

;

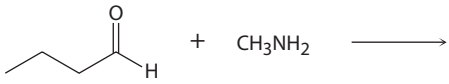
19-34 Προβλέψτε το προϊόν ή τα προϊόντα και γράψτε τον μηχανισμό κάθε μιας από τις παρακάτω αντιδράσεις. Τι κοινό έχουν μεταξύ τους οι μηχανισμοί αυτοί;

(α) 

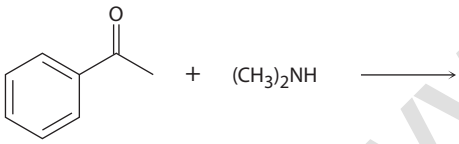
;

(β) 

;

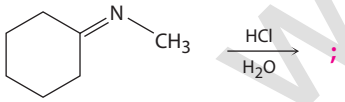
(γ) 

;

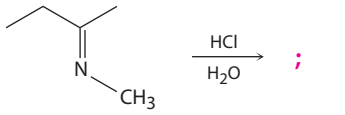
(δ) 

;

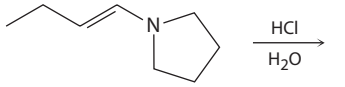
19-35 Προβλέψτε το προϊόν ή τα προϊόντα και γράψτε τον μηχανισμό κάθε μιας από τις παρακάτω αντιδράσεις. Τι κοινό έχουν μεταξύ τους οι μηχανισμοί αυτοί;

(α) 

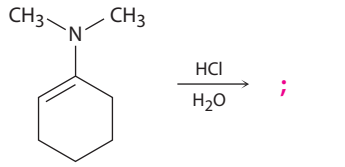
;

(β) 

;

(γ) 

;

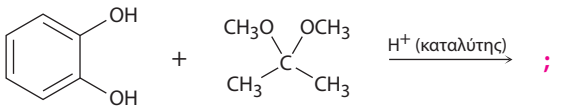
(δ) 

;

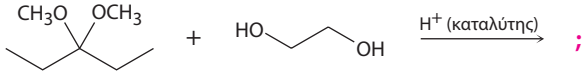
www.cup.gr

19-36 Συχνά οι ακετάλες παρασκευάζονται μέσω μιας αντιμεταθετικής αντίδρασης που ονομάζεται τρανσακεταλοποίηση. Προβλέψτε τα προϊόντα και γράψτε τον μηχανισμό των παρακάτω αντιδράσεων τρανσακεταλοποίησης.

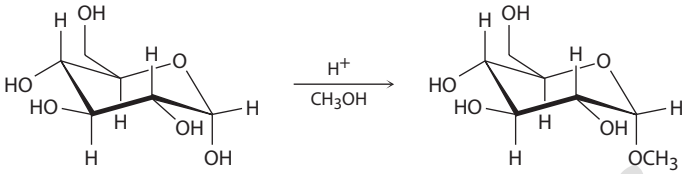
(α)



(β)

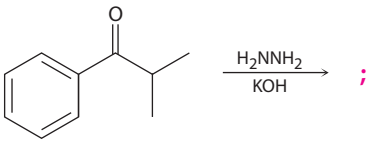


19-37 Όταν η *α*-γλυκόζη (Πρόβλημα 19-52) υποστεί κατεργασία με έναν όξινο καταλύτη παρουσία μιας αλκοόλης, σχηματίζεται μια ακετάλη. Προτείνετε τον μηχανισμό αυτής της διεργασίας και γράψτε τη δομή της στερεοϊσομερούς ακετάλης που επίσης θα αναμένατε να σχηματιστεί.

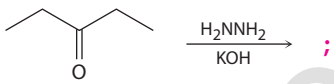


19-38 Προβλέψτε τα προϊόντα των παρακάτω αντιδράσεων αναγωγής Wolff-Kishner. Γράψτε τον μηχανισμό κάθε αντίδρασης, ξεκινώντας από την ενδιάμεση υδραζόνη.

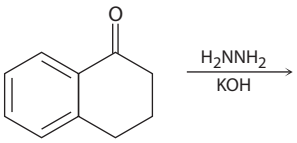
(α)



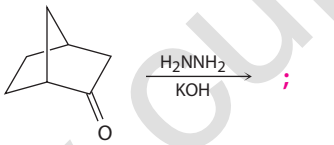
(β)



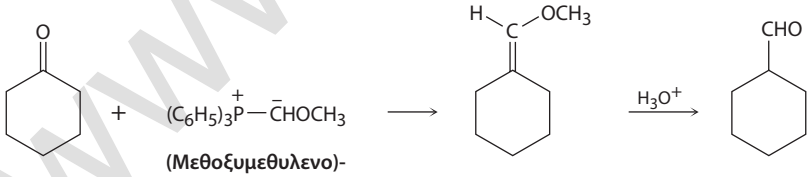
(γ)



(δ)



19-39 Οι αλδεΰδες μπορούν να παρασκευαστούν μέσω αντίδρασης Wittig, με τη χρήση του (μεθοξυμεθυλενο)τριφαινυλοφωσφορανίου και κατόπιν με υδρόλυση του παραγόμενου προϊόντος παρουσία οξέος. Για παράδειγμα:

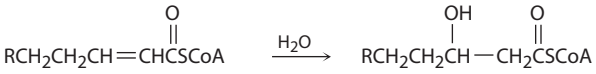


(Μεθοξυμεθυλενο)-τριφαινυλοφωσφοράνιο

(α) Πώς θα παρασκευάσετε το απαραίτητο φωσφοράνιο;

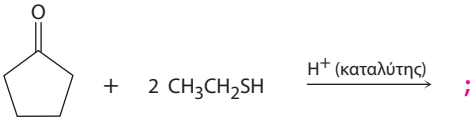
(β) Προτείνετε τον μηχανισμό του σταδίου της υδρόλυσης.

19-40 Ένα από τα στάδια κατά τον μεταβολισμό των λιπών είναι η αντίδραση ενός ακόρεστου ακυλο CoA με H_2O προς σχηματισμό ενός *β*-υδροξυακυλο CoA. Προτείνετε τον μηχανισμό.



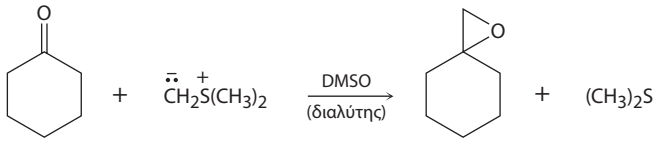
Ακόρεστο ακυλο CoA **β-Υδροξυακυλο CoA**

19-41 Οι αλδεΰδες και οι κετόνες αντιδρούν με θειόλες προς σχηματισμό *θειοακεταλών*, ακριβώς όπως αντιδρούν με τις αλκοόλες προς σχηματισμό ακεταλών. Προβλέψτε το προϊόν της παρακάτω αντίδρασης και προτείνετε τον μηχανισμό:

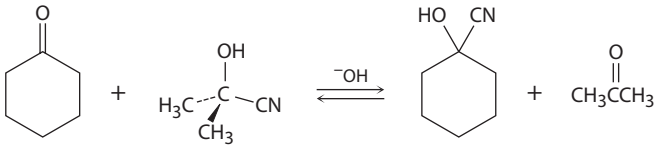


www.eup.gr

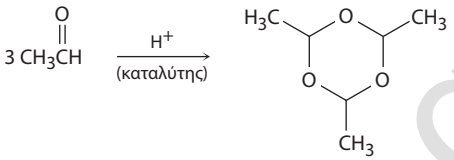
19-42 Οι κετόνες αντιδρούν με το υλίδιο του θείου $CH_2{=}S(CH_3)_2$, προς σχηματισμό εποξειδίων. Προτείνετε τον μηχανισμό της αντίδρασης.



19-43 Όταν η κυκλοεξανόνη θερμανθεί παρουσία μεγάλης ποσότητας κυανυδρίνης της ακετόνης και καταλυτικής ποσότητας βάσης, σχηματίζονται κυανυδρίνη της κυκλοεξανόνης και ακετόνη. Προτείνετε τον μηχανισμό.

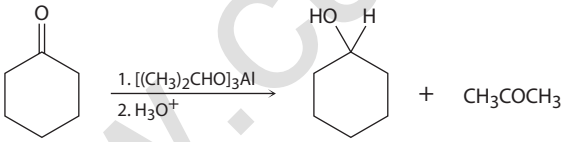


19-44 Η παραλδεΰδη, μια ένωση με καταπραϋντικές ιδιότητες, παρασκευάζεται από την κατεργασία της ακεταλδεΰδης με έναν όξινο καταλύτη. Προτείνετε τον μηχανισμό της αντίδρασης.

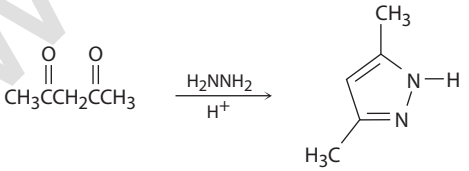


Παραλδεΰδη

19-45 Η αντίδραση Meerwein-Ponndorf-Verley περιλαμβάνει την αναγωγή μιας κετόνης με περίσσεια τριισοπροποξειδίου του αργιλίου, $[(CH_3)_2CHO]_3Al$. Ο μηχανισμός της διεργασίας μοιάζει με την αντίδραση Cannizzaro ως προς το γεγονός ότι ένα ιόν υδριδίου δρα ως αποχωρούσα ομάδα. Προτείνετε τον μηχανισμό της αντίδρασης.

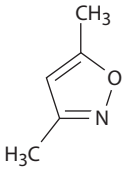


19-46 Προτείνετε έναν μηχανισμό που να εξηγεί τον σχηματισμό του 3,5-διμεθυλοπυραζολίου από την αντίδραση μεταξύ της υδραζίνης και της 2,4-πεντανοδιόνης.



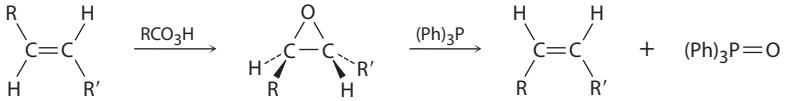
2,4-Πεντανοδιόνη **3,5-Διμεθυλοπυραζόλιο**

19-47 Με βάση την απάντησή σας στο Πρόβλημα 19-46, προτείνετε τον μηχανισμό σχηματισμού του 3,5-διμεθυλοϊσοξαζολίου από την αντίδραση της υδροξυλαμίνης με την 2,4-πεντανοδιόνη.



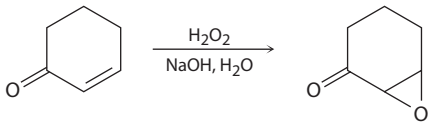
3,5-Διμεθυλοϊσοξαζόλιο

19-48 Τα trans αλκένια μετατρέπονται στα cis ισομερή τους, και αντιστρόφως, μέσω εποξείδωσης ακολουθούμενης από κατεργασία του εποξειδίου με τριφαινυλοφωσφίνη. Προτείνετε έναν μηχανισμό για τη μετατροπή εποξείδιο → αλκένιο.

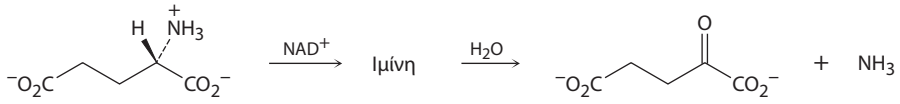


www.cup.gr

19-49 Από την κατεργασία μιας *α*,*β*-ακόρεστης κετόνης σε αλκαλικό υδατικό διάλυμα υπεροξειδίου του υδρογόνου παράγεται μια εποξυ κετόνη. Η αντίδραση πραγματοποιείται μόνο σε *α*,*β*-ακόρεστες κετόνες, αφού απομονωμένοι διπλοί δεσμοί αλκενίων δεν αντιδρούν. Προτείνετε έναν μηχανισμό.

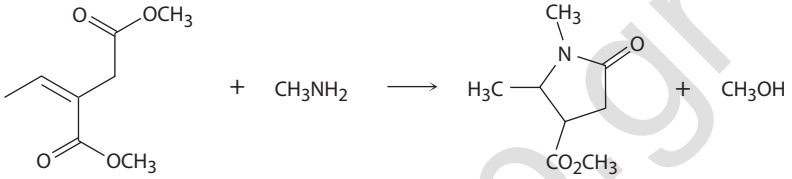


19-50 Μια από τις βιολογικές διεργασίες μέσω των οποίων οι αμίνες μετατρέπονται σε κετόνες περιλαμβάνει δύο στάδια: (1) οξείδωση της αμίνης από το NAD^+ προς σχηματισμό ιμίνης και (2) υδρόλυση της ιμίνης προς σχηματισμό κετόνης και αμμωνίας. Το γλουταμικό ιόν, για παράδειγμα, μετατρέπεται μέσω αυτής της διεργασίας σε *α*-κετογλουταρικό ιόν. Υποδείξτε τη δομή της ενδιάμεσης ιμίνης και προτείνετε τους μηχανισμούς των δύο σταδίων.



Γλουταμικό ιόν **α-Κετογλουταρικό ιόν**

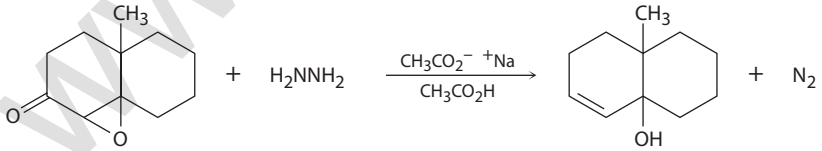
19-51 Οι πρωτοταγείς αμίνες αντιδρούν με εστέρες προς σχηματισμό αμιδίων: $RCO_2R' + R''NH_2 \rightarrow RCONHR'' + R'OH$. Προτείνετε έναν μηχανισμό για την παρακάτω αντίδραση ενός *α*,*β*-ακόρεστου εστέρα.



19-52 Όταν κρύσταλλοι *α*-γλυκόζης διαλυθούν σε νερό, λαμβάνει χώρα ισομερείωση με αργό ρυθμό και παράγεται *β*-γλυκόζη. Προτείνετε τον μηχανισμό αυτής της αμφίδρομης ισομερείωσης.

***α*-Γλυκόζη** ***β*-Γλυκόζη**

19-53 Κατά την αντίδραση Wharton, οι εποξυ κετόνες αντιδρούν με υδραζίνη και μετατρέπονται σε αλλυλικές αλκοόλες. Προτείνετε έναν μηχανισμό. (Λάβετε υπόψη την αντίδραση Wolff-Kishner, Ενότητα 19-9).



ΠΡΟΣΘΕΤΑ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ

Ονοματολογία αλδεϋδών και κετονών

19-54 Σχεδιάστε δομές που αντιστοιχούν στις ακόλουθες ονομασίες:

(α) Βρωμοακετόνη

(β) (*S*)-2-Υδροξυπροπανάλη

(γ) 2-Μεθυλο-3-επτανόνη

(δ) (2*S*,3*R*)-2,3,4-Τριυδροξυβουτανάλη

(ε) 2,2,4,4-Τετραμεθυλο-3-πεντανόνη

(στ) 4-Μεθυλο-3-πεντεν-2-όνη

(ζ) Βουτανοδιάλη

(η) 3-Φαινυλο-2-προπενάλη

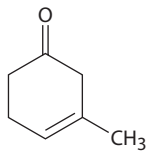
(θ) 6,6-Διμεθυλο-2,4-κυκλοεξαδιενόνη

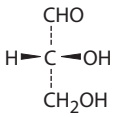
(ι) *p*-Νιτροακετοφαινόνη

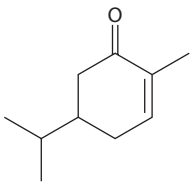
19-55 Σχεδιάστε και ονοματίστε τις επτά αλδεΰδες και κετόνες με μοριακό τύπο $C_5H_{10}O$. Ποιες από αυτές είναι χειρόμορφες;

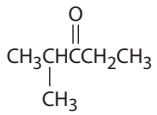
www.cup.gr

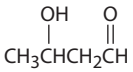
19-56 Ονοματίστε κατά IUPAC τις παρακάτω ενώσεις:

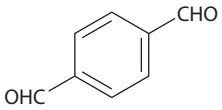
(α)


(β)


(γ)


(δ)


(ε)


(στ)


19-57 Σχεδιάστε δομές που αντιστοιχούν στις παρακάτω περιγραφές:

(α) Μια *α,β*-ακόρεστη κετόνη, C_6H_8O

(β) Μια *α*-δικετόνη

(γ) Μια αρωματική κετόνη, $C_9H_{10}O$

(δ) Μια διενική αλδεΰδη, C_7H_8O

Αντιδράσεις αλδεϋδών και κετονών

19-58 Προβλέψτε τα προϊόντα που θα προκύψουν από την αντίδραση (1) της φαινυλοακεταλδεΰδης και (2) της ακετοφαινόνης με τα παρακάτω αντιδραστήρια:

(α) $NaBH_4$, κατόπιν H_3O^+

(β) Αντιδραστήριο Dess-Martin

(γ) NH_2OH, με καταλύτη HCl

(δ) CH_3MgBr, κατόπιν H_3O^+

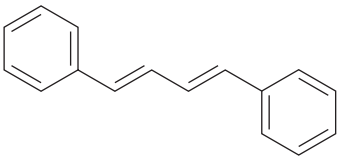
(ε) 2 CH_3OH, με καταλύτη HCl

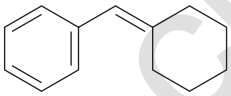
(στ) H_2NNH_2, KOH

(ζ) $(C_6H_5)_3P{=}CH_2$

(η) HCN, KCN

19-59 Δείξτε πώς μπορεί να χρησιμοποιηθεί η αντίδραση Wittig για την παρασκευή των ακόλουθων αλκενίων. Προσδιορίστε το αλκυλαλογονίδιο και την καρβονυλική ένωση που θα χρησιμοποιήσετε σε κάθε περίπτωση.

(α)


(β)


19-60 Πώς θα χρησιμοποιήσετε μια αντίδραση Grignard σε αλδεΰδες ή κετόνες για να παρασκευάσετε τις ακόλουθες ενώσεις;

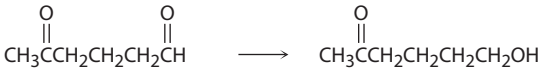
(α) 2-Πεντανόλη

(β) 1-Βουτανόλη

(γ) 1-Φαινυλοκυκλοεξανόλη

(δ) Διφαινυλομεθανόλη

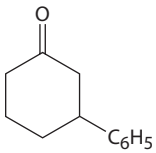
19-61 Πώς θα πραγματοποιήσετε τις παρακάτω εκλεκτικές χημικές μετατροπές; Μια από τις δύο συνθετικές πορείες απαιτεί ένα στάδιο προστασίας. (Θυμηθείτε από την Ενότητα 19-4 ότι οι αλδεΰδες είναι πιο δραστικές από τις κετόνες σε αντιδράσεις πυρηνόφιλης προσθήκης.)

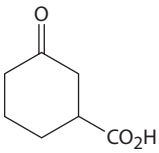
(α)


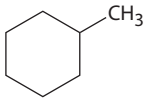
(β)

19-62 Πώς θα παρασκευάσετε τις ακόλουθες ενώσεις από τη 2-κυκλοεξενόνη; Είναι πιθανό να απαιτούνται περισσότερα από ένα στάδια.

(α)

(β)


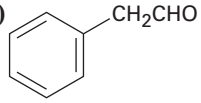
(γ)


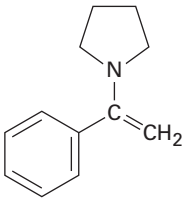
(δ)


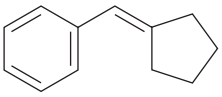
(Δύο τρόποι)

www.cup.gr

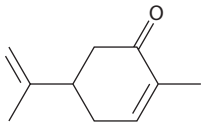
19-63 Πώς θα πραγματοποιήσετε τη σύνθεση των ακόλουθων ενώσεων από βενζαλδεΰδη και κάποιο άλλο αντιδραστήριο;

(α) 

(β) 

(γ) 

19-64 Η καρβόνη αποτελεί το κύριο συστατικό στο αιθέριο έλαιο του δυόσμου. Ποια προϊόντα θα σχηματιστούν από την αντίδραση της καρβόνης με τα παρακάτω αντιδραστήρια;



Καρβόνη

(α) $(CH_3)_2Cu^-Li^+$, κατόπιν H_3O^+

(β) $LiAlH_4$, κατόπιν H_3O^+

(γ) CH_3NH_2

(δ) C_6H_5MgBr, κατόπιν H_3O^+

(ε) H_2/Pd

(στ) CrO_3, H_3O^+

(ζ) $(C_6H_5)_3\overset{+}{P}\overset{-}{C}HCH_3$

(η) $HOCH_2CH_2OH$, HCl

19-65 Πώς θα παρασκευάσετε τις ακόλουθες ενώσεις από κυκλοεξανόνη;

(α) 1-Μεθυλοκυκλοεξένιο

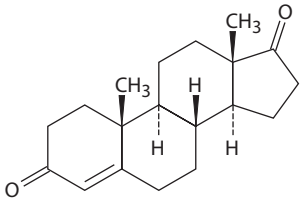
(β) 2-Φαινυλοκυκλοεξανόνη

(γ) *cis*-1,2-Κυκλοεξανοδιόλη

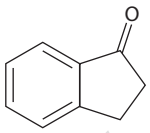
(δ) 1-Κυκλοεξυλοκυκλοεξανόλη

Φασματοσκοπία

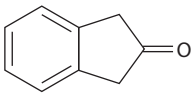
19-66 Πού θα αναμένατε χαρακτηριστικές απορροφήσεις στα φάσματα IR των παρακάτω ενώσεων;

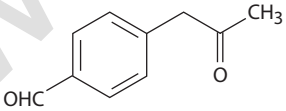
(α) 

4-Ανδροστενε-3,17-διόνη

(β) 

1-Ινδανόνη

(γ) 

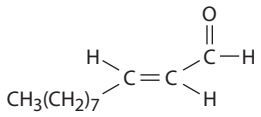
(δ) 

19-67 Η όξινα καταλυόμενη αφυδάτωση της 3-υδροξυ-3-φαινυλοκυκλοεξανόνης οδηγεί σε μια ακόρεστη κετόνη. Ποιες είναι οι πιθανές δομές του προϊόντος; Ποιες απορροφήσεις θα αναμένατε στο φάσμα IR κάθε πιθανού προϊόντος; Αν το πραγματικό προϊόν εμφανίζει απορρόφηση στα 1.670 cm^{-1}, ποια είναι η δομή του;

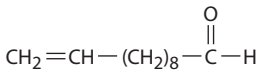
www.cup.gr

19-68 Σε ποια από τις παρακάτω δομές είναι πιθανότερο να αντιστοιχεί το ακόλουθο φάσμα IR;

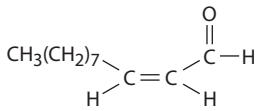
(α)



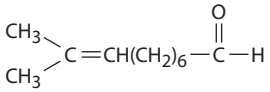
(β)

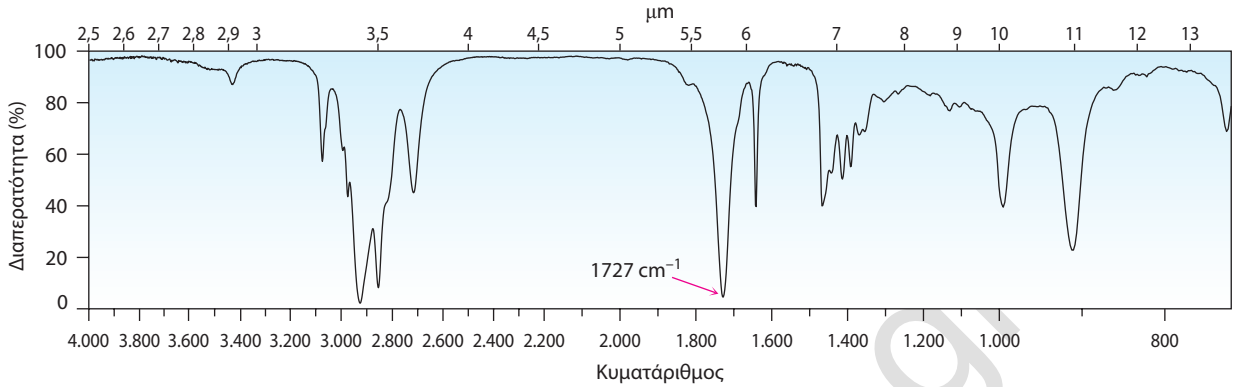


(γ)



(δ)





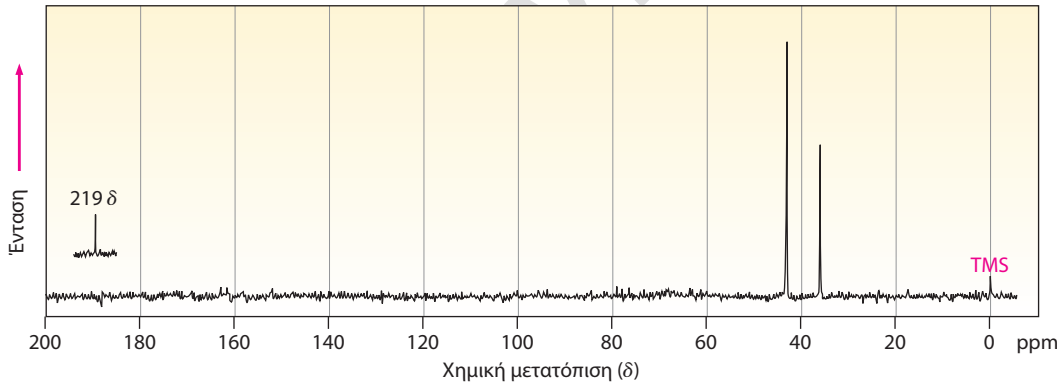
19-69 Προτείνετε δομές που ανταποκρίνονται στις ακόλουθες περιγραφές. Θεωρήστε ότι το είδος των ανθράκων (1°, 2°, 3° ή 4°) έχει προσδιοριστεί με DEPT-NMR.

(α) $C_6H_{12}O$ με IR: 1.715 cm^{-1}. ^{13}C NMR: 8,0 δ (1°), 18,5 δ (1°), 33,5 δ (2°), 40,6 δ (3°), 214,0 δ (4°)

(β) $C_5H_{10}O$ με IR: 1.730 cm^{-1}. ^{13}C NMR: 22,6 δ (1°), 23,6 δ (3°), 52,8 δ (2°), 202,4 δ (3°)

(γ) C_6H_8O με IR: 1.680 cm^{-1}. ^{13}C NMR: 22,9 δ (2°), 25,8 δ (2°), 38,2 δ (2°), 129,8 δ (3°), 150,6 δ (3°), 198,7 δ (4°)

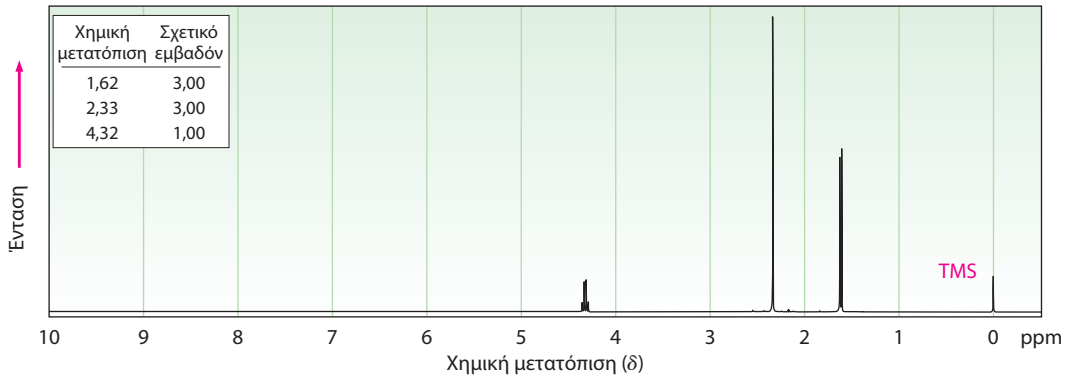
19-70 Η ένωση **A**, $C_8H_{10}O_2$, παρουσιάζει μια έντονη απορρόφηση IR στα 1.750 cm^{-1} και έχει το φάσμα ^{13}C NMR που απεικονίζεται παρακάτω. Προτείνετε μια δομή.



19-71 Προτείνετε δομές κετονών ή αλδεϋδών που έχουν τα ακόλουθα φάσματα ^{1}H NMR:

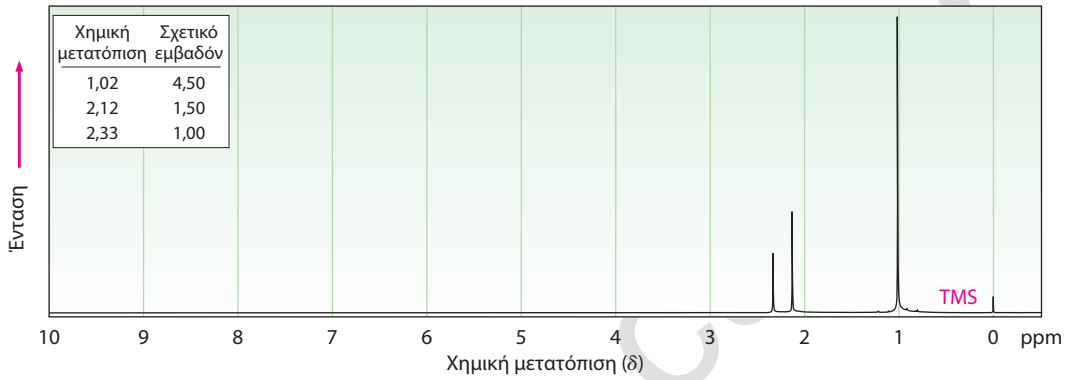
(α) C_4H_7ClO

IR: 1.715 cm^{-1}



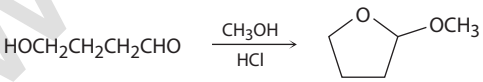
(β) $C_7H_{14}O$

IR: 1.710 cm^{-1}



Γενικά προβλήματα

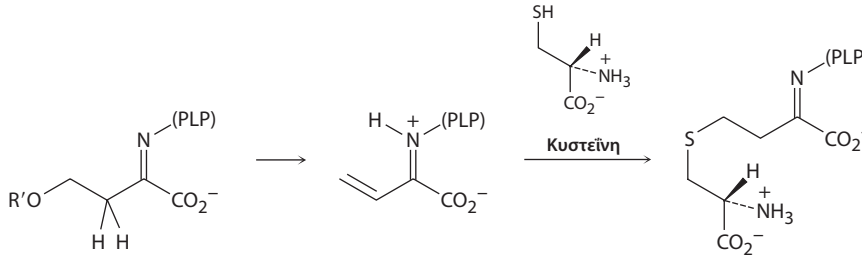
19-72 Όταν η 4-υδροξυβουτανάλη αντιδράσει με μεθανόλη παρουσία ενός όξινου καταλύτη, σχηματίζεται 2-μεθοξυτετραϋδροφουράνιο. Εξηγήστε.



19-73 Από την αντίδραση S_N2 του (διβρωμομεθυλο)βενζολίου, $C_6H_5CHBr_2$, με NaOH σχηματίζεται βενζαλδεΰδη και όχι (διυδροξυμεθυλο)βενζόλιο, $C_6H_5CH(OH)_2$. Εξηγήστε.

19-74 Από την αντίδραση της 2-βουτανόνης με το HCN σχηματίζεται ένα χειρόμορφο προϊόν. Ποια είναι η στερεοχημεία του προϊόντος; Είναι οπτικώς ενεργό;

19-75 Το αμινοξύ μεθειονίνη βιοσυντίθεται μέσω μιας διεργασίας πολλών σταδίων. Σε ένα από αυτά πραγματοποιείται αντίδραση μιας ιμίνης της φωσφορικής πυριδοξάλης (PLP) προς σχηματισμό μιας ακόρεστης ιμίνης, η οποία στη συνέχεια αντιδρά με την κυστεΐνη. Τι είδους αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα στα δύο αυτά στάδια;

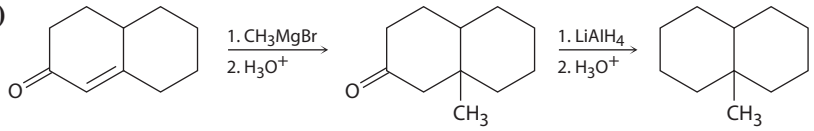


Ιμίνη της PLP με την *O*-σουκινυλοομοσερίνη **Ακόρεστη ιμίνη**

www.c

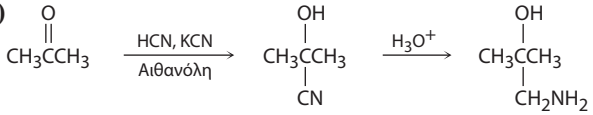
19-76 Σε κάθε μία από τις παρακάτω αλληλουχίες αντιδράσεων υπάρχουν ένα ή περισσότερα λάθη. Ποια είναι αυτά και πώς θα μπορούσε να πραγματοποιηθεί επιτυχώς κάθε αλληλουχία αντιδράσεων;

(α)

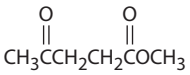


(β) $C_6H_5CH{=}CHCH_2OH \xrightarrow[H_3O^+]{CrO_3} C_6H_5CH{=}CHCHO \xrightarrow{H^+,\ CH_3OH} C_6H_5CH{=}CHCH(OCH_3)_2$

(γ)

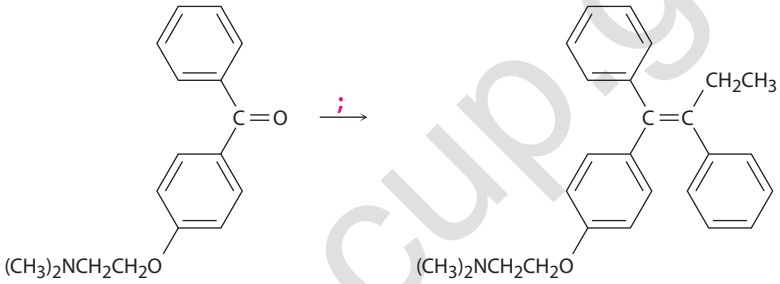


19-77 Η 6-μεθυλο-5-επτεν-2-όνη αποτελεί συστατικό των αιθέριων ελαίων πολλών φυτών. Πώς θα παρασκευάσετε αυτή την ένωση από 4-οξοπεντανοϊκό μεθυλεστέρα;



4-Οξοπεντανοϊκός μεθυλεστέρας

19-78 Η ταμοξιφαίνη είναι ένα φάρμακο για τη θεραπεία του καρκίνου του μαστού. Πώς θα παρασκευάσετε την ταμοξιφένη από βενζόλιο, την παρακάτω κετόνη και όποιο άλλο αντιδραστήριο είναι απαραίτητο;

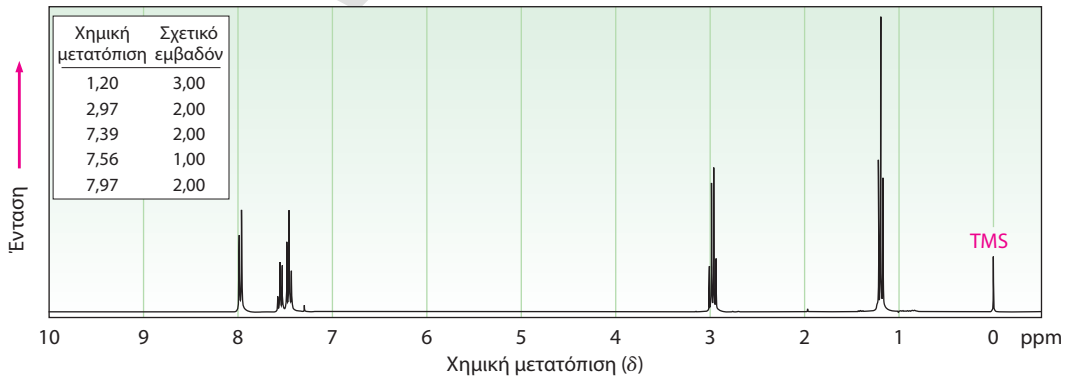


Ταμοξιφαίνη

19-79 Η ένωση **A**, με ΜΒ = 86, εμφανίζει μια απορρόφηση IR στα 1.730 cm^{-1} και έχει ένα πολύ απλό φάσμα ^1H NMR, με απορροφήσεις στα 9,7 δ (1 H, απλή) και 1,2 δ (9 H, απλή). Προτείνετε μια δομή για την ένωση **A**.

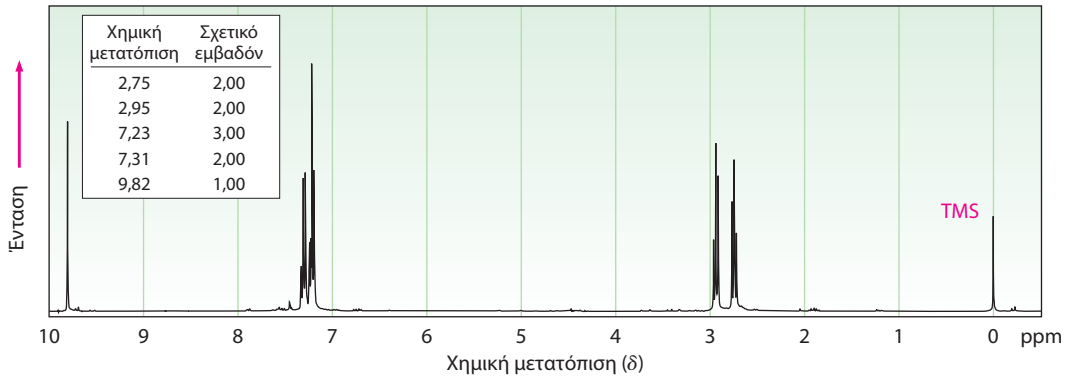
19-80 Η ένωση **B** είναι ισομερής της **A** (Πρόβλημα 19-79) και εμφανίζει μια απορρόφηση IR στα 1.715 cm^{-1}. Στο φάσμα ^1H NMR της **B** υπάρχουν απορροφήσεις στα 2,4 δ (1 H, επταπλή, $J = 7$ Hz), 2,1 δ (3 H, απλή) και 1,2 δ (6 H, διπλή, $J = 7$ Hz). Ποια είναι η δομή της ένωσης **B**;

19-81 Το παρακάτω φάσμα ^1H NMR ανήκει σε μια ένωση με μοριακό τύπο $C_9H_{10}O$. Πόσοι διπλοί δεσμοί ή/και δακτύλιοι υπάρχουν στην ένωση αυτή; Αν η άγνωστη ένωση εμφανίζει μια απορρόφηση IR στα 1.690 cm^{-1}, ποια είναι η πιθανή δομή της;



www.cup.gr

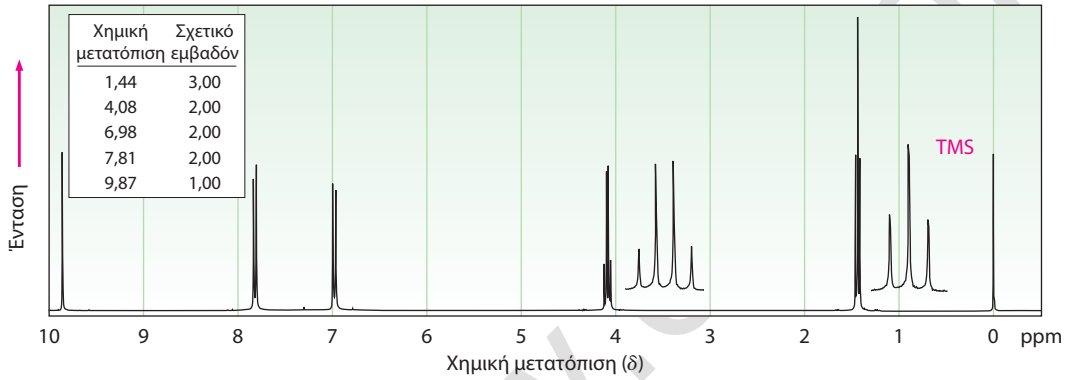
19-82 Το παρακάτω φάσμα ^{1}H NMR ανήκει σε μια ένωση ισομερή με εκείνη του Προβλήματος 19-81. Το ισομερές αυτό εμφανίζει μια απορρόφηση IR στα 1.730 cm^{-1}. Προτείνετε μια πιθανή δομή. (*Σημείωση*: Τα αλδεϋδικά πρωτόνια (CHO) σχάζονται από τα γειτονικά πρωτόνια με μικρές σταθερές σύζευξης, επομένως η πολλαπλότητα των αλδεϋδικών απορροφήσεων δεν είναι πάντα εμφανής).



19-83 Προτείνετε δομές κετονών ή αλδεϋδών που έχουν τα ακόλουθα φάσματα ^{1}H NMR:

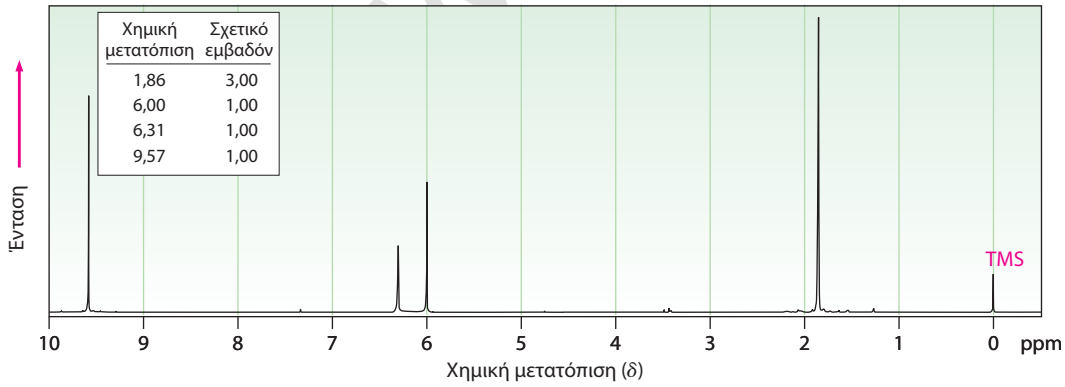
(α) $C_9H_{10}O_2$

IR: 1.695 cm^{-1}



(β) C_4H_6O

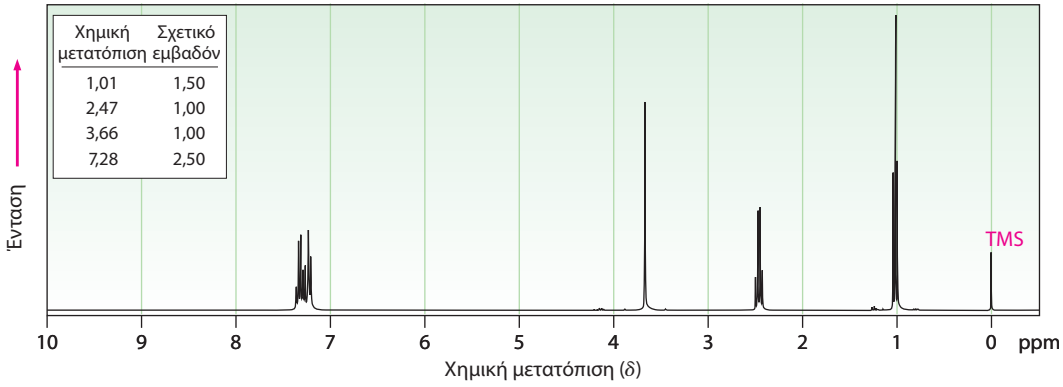
IR: 1.690 cm^{-1}



19-84 Προτείνετε δομές κετονών ή αλδεϋδών που έχουν τα ακόλουθα φάσματα ^{1}H NMR:

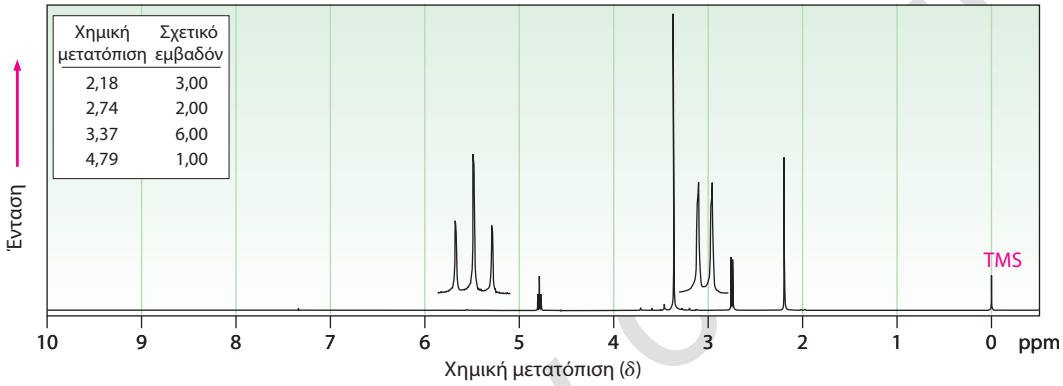
(α) $C_{10}H_{12}O$

IR: 1.710 cm^{-1}

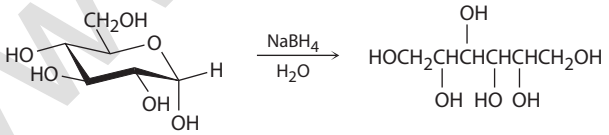


(β) $C_6H_{12}O_3$

IR: 1.715 cm^{-1}



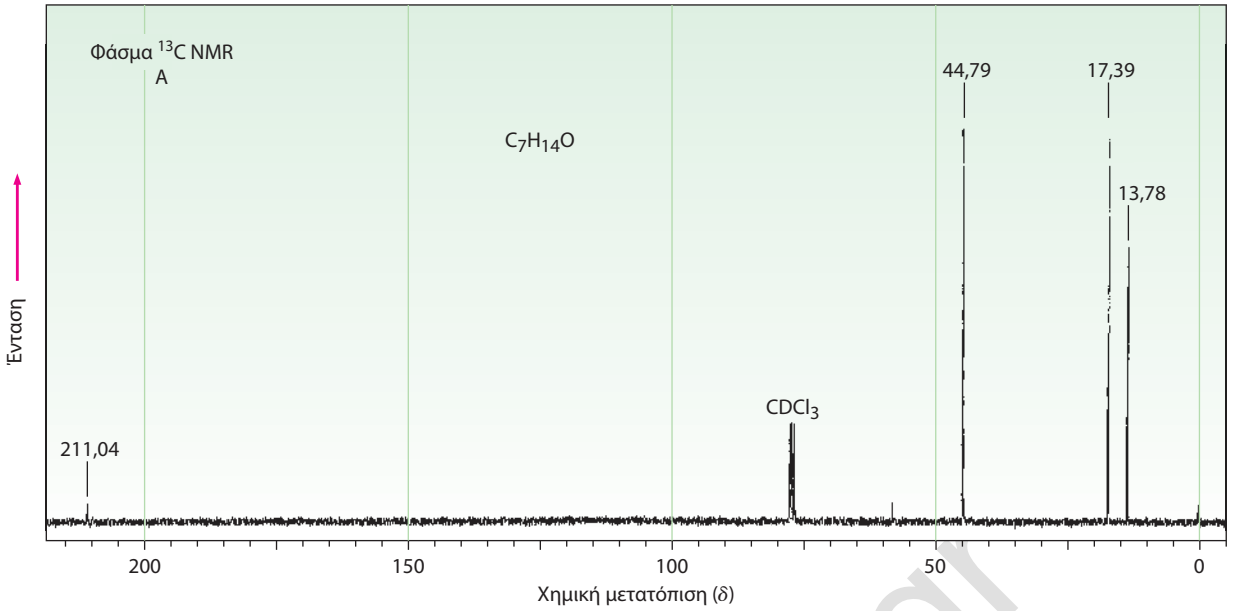
19-85 Όταν η γλυκόζη (Πρόβλημα 19-52) υποστεί κατεργασία με $NaBH_4$, σχηματίζεται η *σορβιτόλη*, μια πολυαλκοόλη που χρησιμοποιείται ως πρόσθετο τροφίμων. Υποδείξτε πώς πραγματοποιείται η συγκεκριμένη αναγωγή.

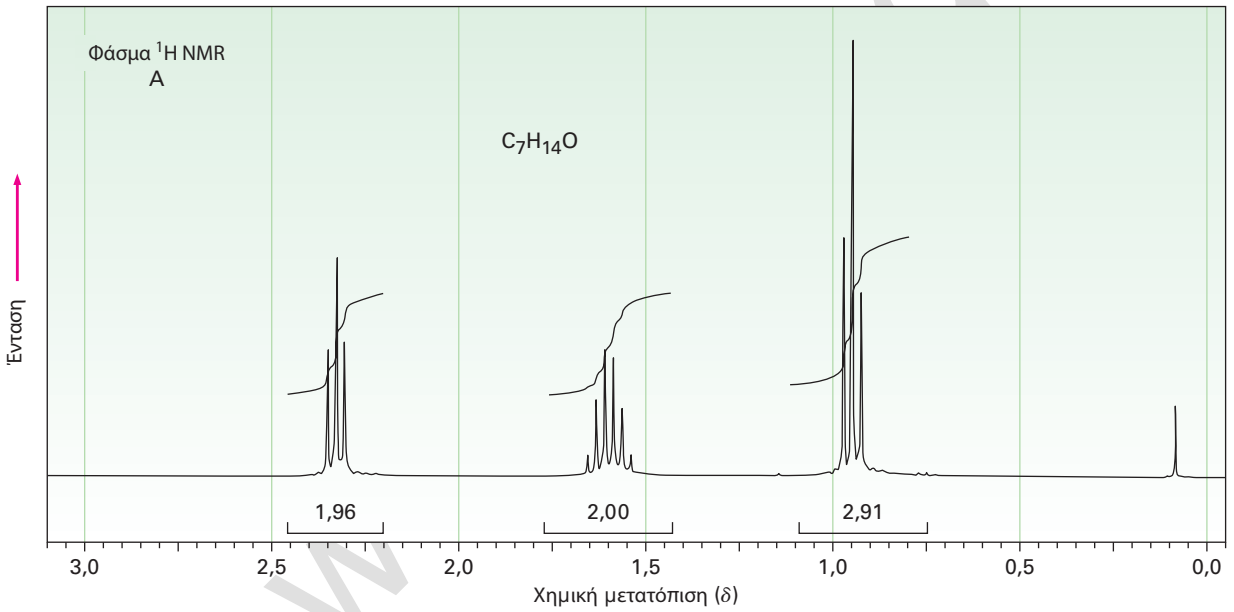


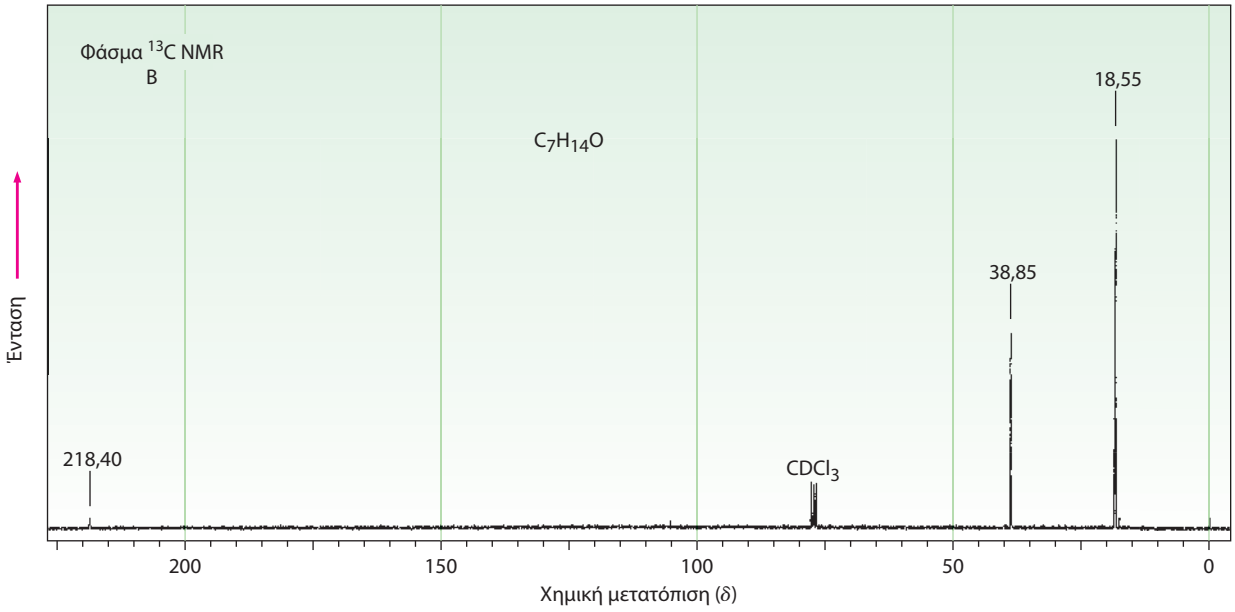
Γλυκόζη **Σορβιτόλη**

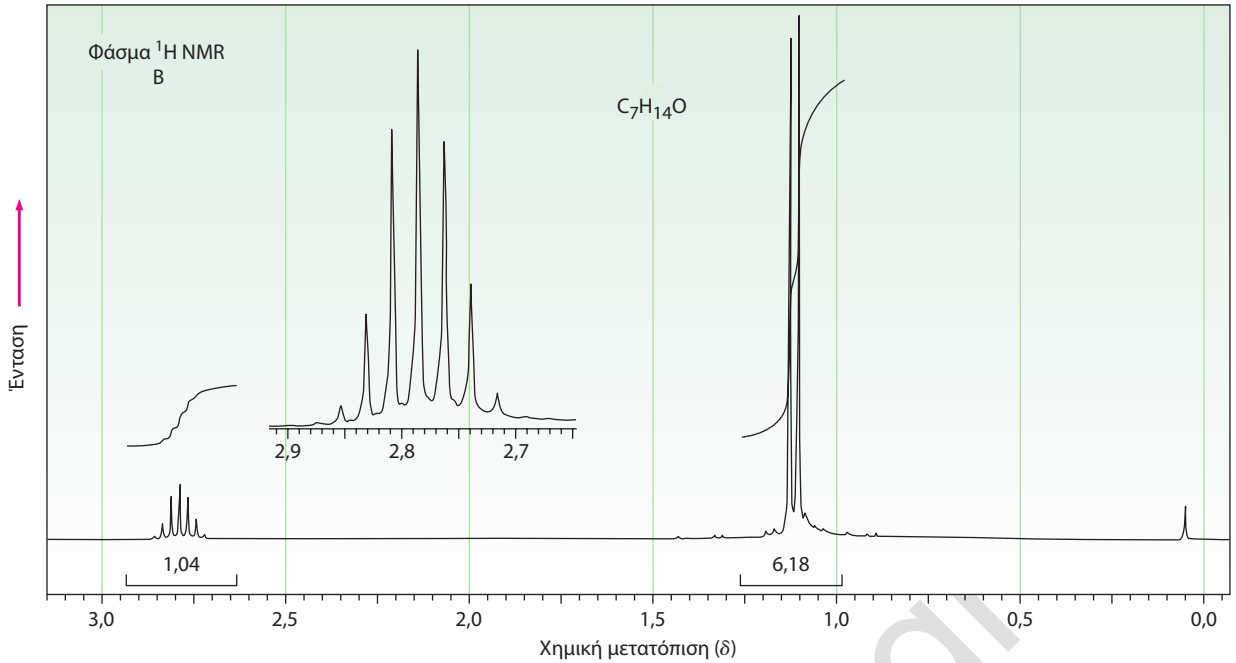
www.c.gr

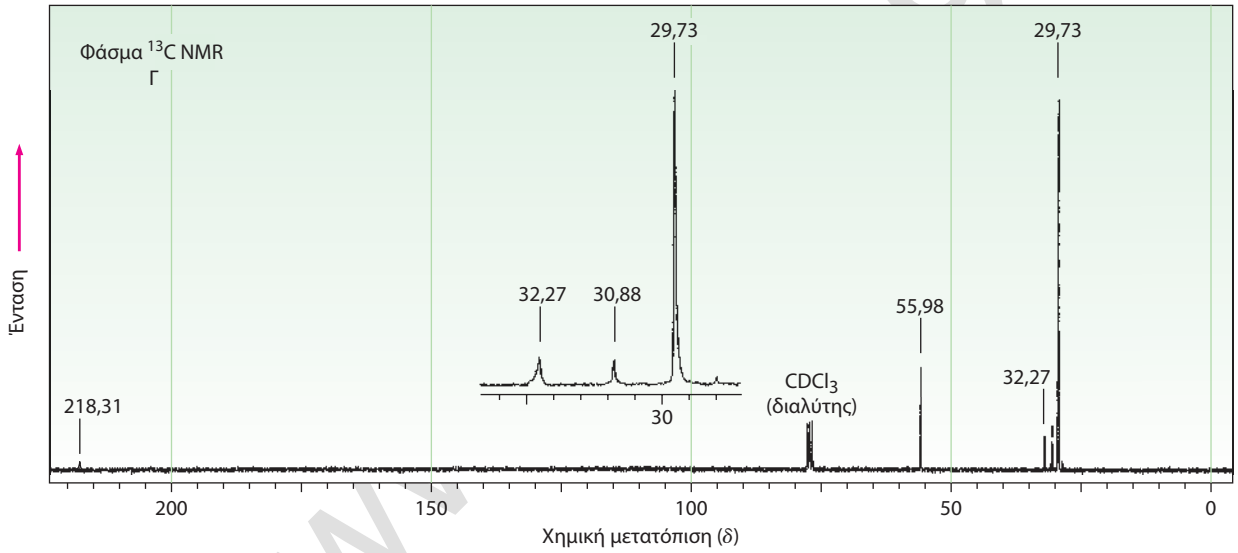
19-86 Τα φάσματα ^{1}H και ^{13}C NMR κάθε μιας από τρεις ισομερείς κετόνες με μοριακό τύπο $C_7H_{14}O$ παρατίθενται παρακάτω. Αποδώστε τη δομή που αντιστοιχεί σε κάθε ζεύγος φασμάτων.

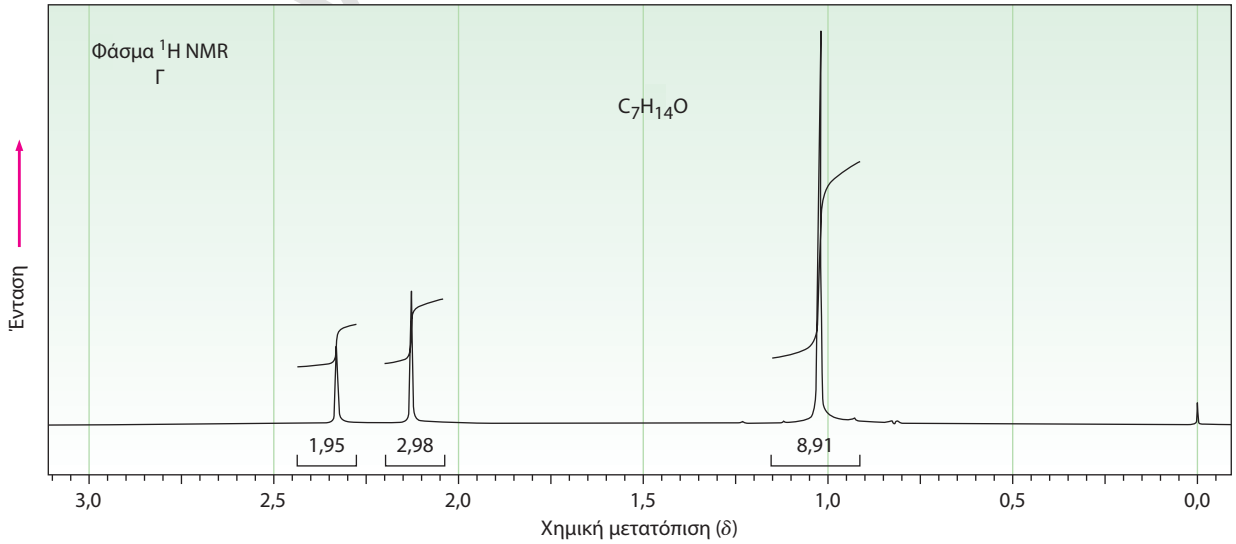




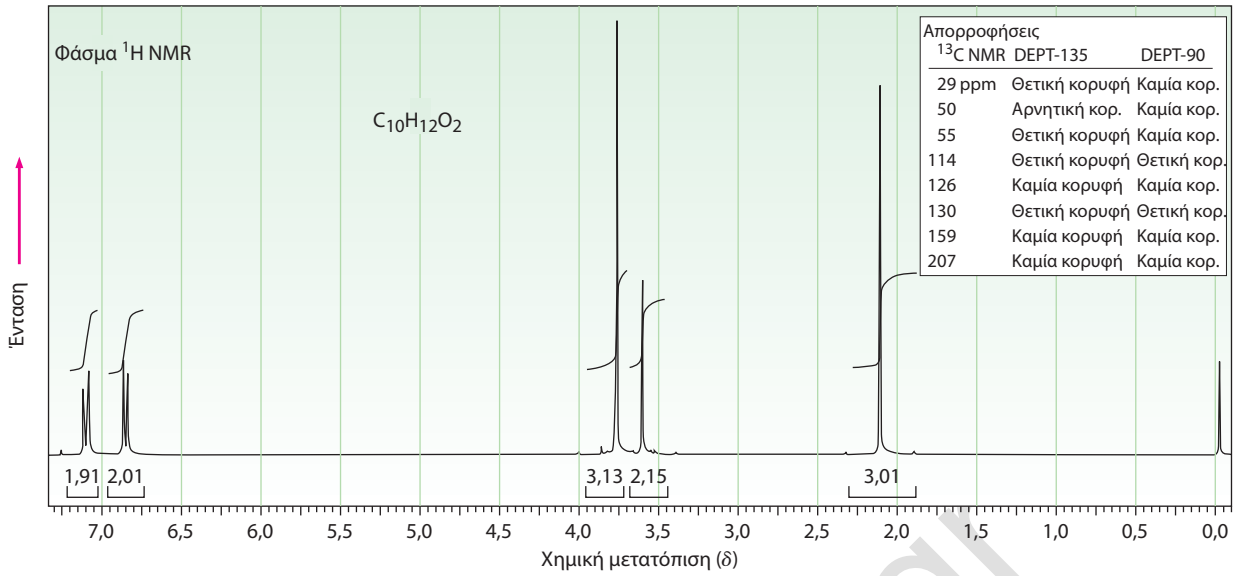



Φάσμα ^{1}H NMR
Β
$C_7H_{14}O$
Ένταση
2,9
2,8
2,7
1,04
6,18
3,0
2,5
2,0
1,5
1,0
0,5
0,0
Χημική μετατόπιση (δ)


Φάσμα ^{13}C NMR
Γ
29,73
29,73
32,27
30,88
55,98
$CDCl_3$
(διαλύτης)
32,27
218,31
30
Ένταση
200
150
100
50
0
Χημική μετατόπιση (δ)


Φάσμα ^{1}H NMR
Γ
$C_7H_{14}O$
Ένταση
1,95
2,98
8,91
3,0
2,5
2,0
1,5
1,0
0,5
0,0
Χημική μετατόπιση (δ)

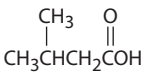
19-87 Το φάσμα ^{1}H NMR μιας ένωσης με μοριακό τύπο $C_{10}H_{12}O_2$ παρατίθεται παρακάτω. Στο φάσμα IR υπάρχει μια έντονη απορρόφηση στα 1.711 cm^{-1}. Στον πίνακα δίνονται τα δεδομένα από το αποσυζευγμένο φάσμα ^{13}C NMR καθώς και από τα φάσματα DEPT-135 και DEPT-90. Σχεδιάστε τη δομή αυτής της ένωσης.

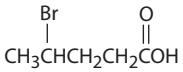


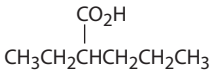
www.cup.gr

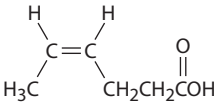
20 Καρβοξυλικά οξέα και νιτρίλια

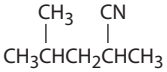
20-1 Ονοματίστε τις παρακάτω ενώσεις κατά IUPAC:

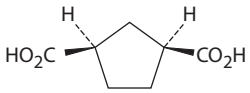
(α) 

(β) 

(γ) 

(δ) 

(ε) 

(στ) 

20-2 Σχεδιάστε τις δομές που αντιστοιχούν στις ακόλουθες ονομασίες κατά IUPAC:

(α) 2,3-Διμεθυλοεξανοϊκό οξύ
(β) 4-Μεθυλοπεντανοϊκό οξύ
(γ) *trans*-1,2-Κυκλοβουτανοδικαρβοξυλικό οξύ
(δ) *o*-Υδροξυβενζοϊκό οξύ
(ε) (9*Z*,12*Z*)-9,12-Οκταδεκαδιενοϊκό οξύ
(στ) 2-Πεντενονιτρίλιο

20-3 Υποθέστε ότι έχετε ένα μείγμα ναφθαλενίου και βενζοϊκού οξέος που θέλετε να διαχωρίσετε. Πώς θα επωφεληθείτε από την οξύτητα του ενός συστατικού του μείγματος για να επιτύχετε τον διαχωρισμό;

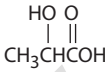
20-4 Η τιμή K_a του διχλωροξικού οξέος είναι $3{,}32 \times 10^{-2}$. Ποιο περίπου ποσοστό του οξέος βρίσκεται σε διάσταση σε ένα υδατικό διάλυμα συγκέντρωσης 0,10 M;

20-5 Υπολογίστε τα ποσοστά της ιοντισμένης και της μη ιοντισμένης μορφής που υφίστανται στα παρακάτω διαλύματα:

(α) 0,0010 M γλυκολικού οξέος ($HOCH_2CO_2H$, $pK_a = 3{,}83$) σε pH = 4,50

(β) 0,0020 M προπανοϊκού οξέος ($pK_a = 4{,}87$) σε pH = 5,30

20-6 Ποιο περιμένετε να είναι ισχυρότερο, το γαλακτικό οξύ που παράγεται στους καταπονημένους μυς ή το οξικό οξύ; Εξηγήστε.



Γαλακτικό οξύ

20-7 Τα δικαρβοξυλικά οξέα έχουν δύο σταθερές διάστασης, μία για την αρχική διάσταση προς το μονοανιόν και μία για τη δεύτερη διάσταση προς το διανιόν. Για το οξαλικό οξύ, $HO_2C{-}CO_2H$, η πρώτη σταθερά ιοντισμού $pK_{a1} = 1{,}2$ και η δεύτερη $pK_{a2} = 4{,}2$. Γιατί είναι η δεύτερη καρβοξυλομάδα πολύ λιγότερο όξινη από την πρώτη;

20-8 Η τιμή pK_a του *p*-κυκλοπροπυλοβενζοϊκού οξέος είναι 4,45. Είναι το κυκλοπροπυλοβενζόλιο περισσότερο ή λιγότερο δραστικό από το βενζόλιο ως προς την αντίδραση της ηλεκτρονιόφιλης βρωμίωσης; Εξηγήστε.

20-9 Κατατάξτε τις ακόλουθες ενώσεις κατά σειρά αυξανόμενης οξύτητας, χωρίς να συμβουλευτείτε πίνακες τιμών pK_a για την απάντησή σας.

(α) Βενζοϊκό οξύ, *p*-μεθυλοβενζοϊκό οξύ, *p*-χλωροβενζοϊκό οξύ

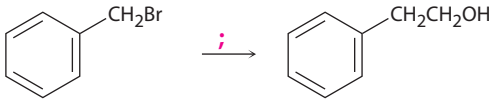
(β) *p*-Νιτροβενζοϊκό οξύ, οξικό οξύ, βενζοϊκό οξύ

20-10 Πώς θα παρασκευάσετε τα παρακάτω καρβοξυλικά οξέα;

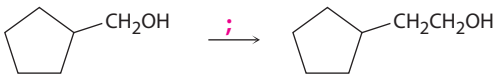
(α) $(CH_3)_3CCO_2H$ από $(CH_3)_3CCl$

(β) $CH_3CH_2CH_2CO_2H$ από $CH_3CH_2CH_2Br$

20-11 Πώς θα παρασκευάσετε τη 2-φαινυλαιθανόλη από βενζυλο βρωμίδιο; Απαιτούνται περισσότερα από ένα στάδια.



20-12 Πώς θα πραγματοποιήσετε την παρακάτω μετατροπή; Απαιτούνται περισσότερα από ένα στάδια.

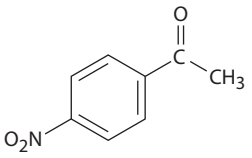


www.cup.gr

20-13 Πώς θα παρασκευάσετε τις παρακάτω καρβονυλικές ενώσεις με πρώτη ύλη κάποιο νιτρίλιο;

(α) $CH_3CH_2\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}CH_2CH_3$

(β)



20-14 Πώς θα παρασκευάσετε την 1-φαινυλο-2-βουτανόνη, $C_6H_5CH_2COCH_2CH_3$ από βενζυλο βρωμίδιο, $C_6H_5CH_2Br$; Απαιτούνται περισσότερα από ένα στάδια.

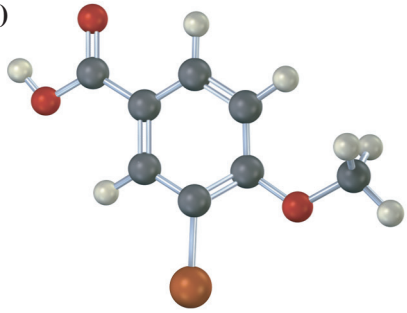
20-15 Το κυκλοπεντανοκαρβοξυλικό οξύ και η 4-υδροξυκυκλοεξανόνη έχουν τον ίδιο μοριακό τύπο ($C_6H_{10}O_2$), και περιέχουν και οι δύο μια ομάδα —OH και μια ομάδα C=O. Πώς θα διακρίνετε τις δύο ενώσεις με φασματοσκοπία IR;

20-16 Πώς θα διακρίνετε μεταξύ τους τις ισομερείς ενώσεις κυκλοπεντανοκαρβοξυλικό οξύ και 4-υδροξυκυκλοεξανόνη (Πρόβλημα 20-15) με φασματοσκοπία ^1H και ^{13}C NMR;

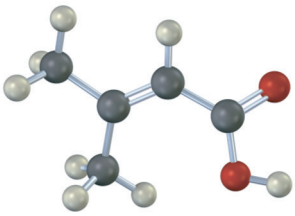
ΟΠΤΙΚΟΠΟΙΗΜΕΝΗ ΧΗΜΕΙΑ

20-17 Ονοματίστε κατά IUPAC τα παρακάτω καρβοξυλικά οξέα (καφεκόκκινο = Br):

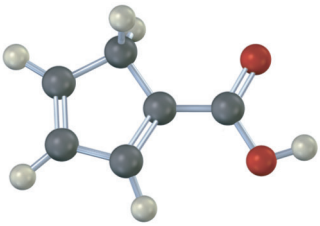
(α)



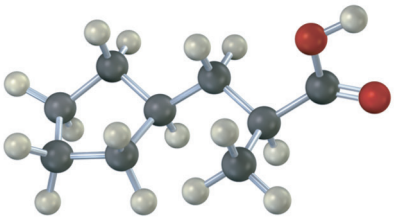
(β)



(γ)

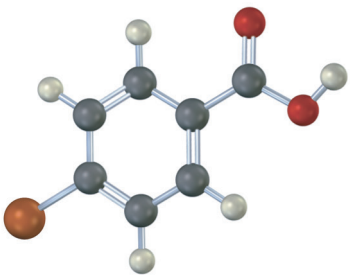


(δ)

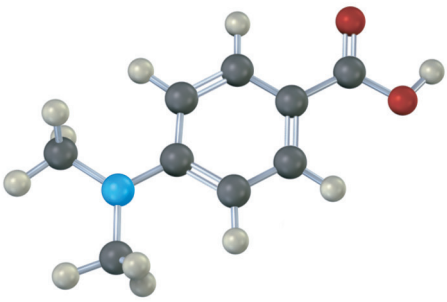


20-18 Θα αναμένατε τα παρακάτω καρβοξυλικά οξέα να είναι περισσότερο ή λιγότερο όξινα από το βενζοϊκό οξύ; Εξηγήστε. (Καφεκόκκινο = Br).

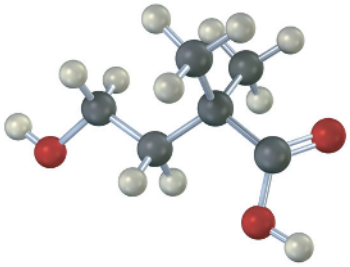
(α)



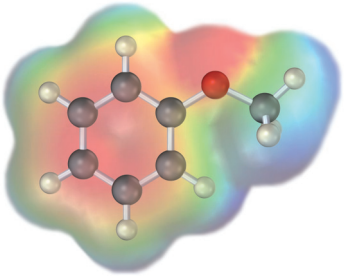
(β)



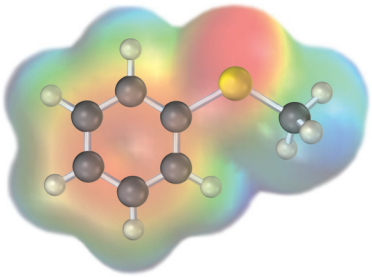
20-19 Το παρακάτω καρβοξυλικό οξύ δεν μπορεί να παρασκευαστεί από κάποιο αλκυλαλογονίδιο, ούτε αν το μετατρέψουμε σε νιτρίλιο και κατόπιν πραγματοποιήσουμε υδρόλυση, ούτε με καρβοξυλίωση του αντίστοιχου αντιδραστηρίου Grignard. Εξηγήστε.



20-20 Οι χάρτες ηλεκτροστατικού δυναμικού της ανισόλης και της θειοανισόλης παρουσιάζονται παρακάτω. Ποιο θεωρείτε ότι είναι ισχυρότερο οξύ, το *p*-μεθοξυβενζοϊκό οξύ ή το *p*-(μεθυλοθειο)βενζοϊκό οξύ; Εξηγήστε.



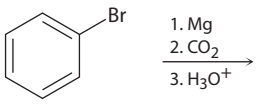
Ανισόλη ($C_6H_5OCH_3$)



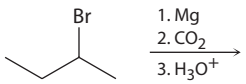
Θειοανισόλη ($C_6H_5SCH_3$)

ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ ΜΗΧΑΝΙΣΜΩΝ

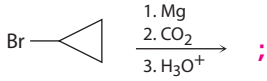
20-21 Προβλέψτε το προϊόν ή τα προϊόντα και γράψτε τον μηχανισμό κάθε μιας από τις παρακάτω αντιδράσεις.

(α) 

;

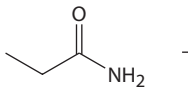
(β) 

;

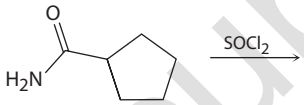
(γ) 

;

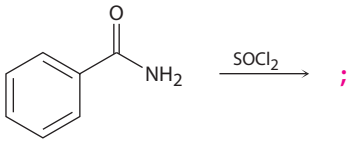
20-22 Προβλέψτε το προϊόν ή τα προϊόντα και γράψτε τον μηχανισμό κάθε μιας από τις παρακάτω αντιδράσεις.

(α) 

;

(β) 

;

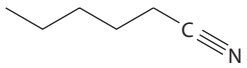
(γ) 

;

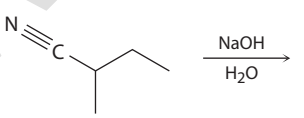
(δ)

;

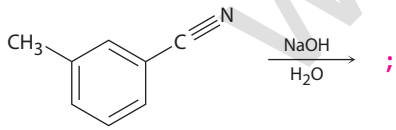
20-23 Προβλέψτε το προϊόν ή τα προϊόντα και γράψτε τον μηχανισμό κάθε μιας από τις παρακάτω αντιδράσεις.

(α) 

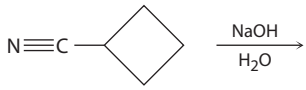
;

(β) 

;

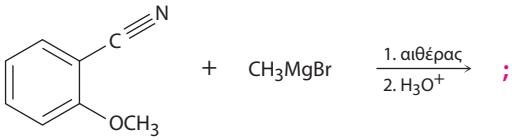
(γ) 

;

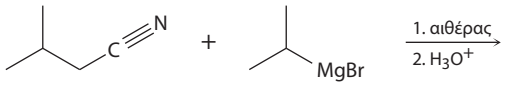
(δ) 

;

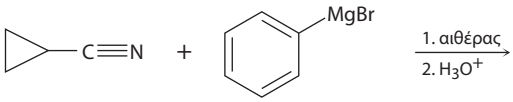
20-24 Προβλέψτε το προϊόν ή τα προϊόντα και περιγράψτε πλήρως τον μηχανισμό κάθε μιας από τις παρακάτω αντιδράσεις.

(α) 

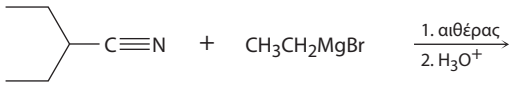
;

(β) 

;

(γ) 

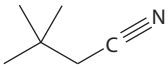
;

(δ) 

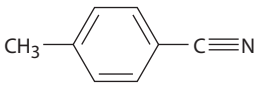
;

www.cup.gr

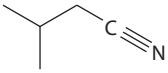
20-25 Η όξινα καταλυόμενη υδρόλυση ενός νιτριλίου προς καρβοξυλικό οξύ πραγματοποιείται αρχικά με πρωτονίωση του αζώτου, ακολουθούμενη από πυρηνόφιλη προσθήκη ενός μορίου H_2O. Αφού συμβουλευθείτε τον μηχανισμό της βασικά καταλυόμενης υδρόλυσης νιτριλίων στην Ενότητα 20-7, προβλέψτε τα προϊόντα κάθε αντίδρασης που δίνεται παρακάτω. Στη συνέχεια γράψτε όλα τα στάδια που περιλαμβάνει η όξινα καταλυόμενη αντίδραση, χρησιμοποιώντας καμπύλα βέλη για να απεικονίσετε τη ροή των ηλεκτρονίων σε κάθε στάδιο.

(α) 

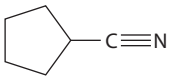
$\xrightarrow[H_2O]{HCl}$;

(β) 

$\xrightarrow[H_2O]{HCl}$;

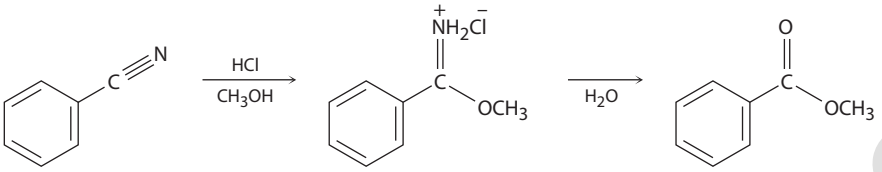
(γ) 

$\xrightarrow[H_2O]{HCl}$;

(δ) 

$\xrightarrow[H_2O]{HCl}$;

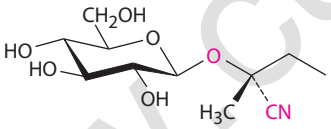
20-26 Τα νιτρίλια μπορούν να μετατραπούν απευθείας σε εστέρες μέσω της αντίδρασης Pinner. Κατά την αντίδραση αυτή, αρχικά παράγεται το άλας ενός ιμινοεστέρα, το οποίο απομονώνεται και στη συνέχεια υφίσταται κατεργασία με H_2O οπότε σχηματίζεται το τελικό προϊόν. Προτείνετε τον μηχανισμό της αντίδρασης Pinner χρησιμοποιώντας καμπύλα βέλη για να απεικονίσετε τη ροή των ηλεκτρονίων σε κάθε στάδιο.



20-27 Τα φυσικά προϊόντα που ονομάζονται *κυανογόνοι γλυκοζίτες*, όπως η λοταυστραλίνη, απελευθερώνουν υδροκυάνιο, HCN, όταν υποστούν κατεργασία με υδατικό διάλυμα οξέος. Η αντίδραση πραγματοποιείται με υδρόλυση της ακετάλης προς σχηματισμό μιας κυανυδρίνης, από την οποία στη συνέχεια αποσπάται HCN και παράγεται μια καρβονυλική ένωση.

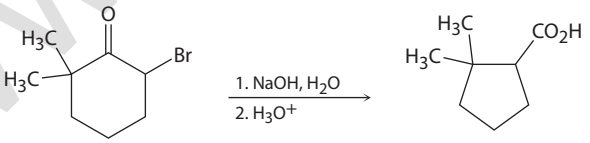
(α) Γράψτε τον μηχανισμό υδρόλυσης της ακετάλης καθώς και τη δομή της κυανυδρίνης που προκύπτει.

(β) Προτείνετε τον μηχανισμό απόσπασης του HCN και γράψτε τη δομή της καρβονυλικής ένωσης που σχηματίζεται.

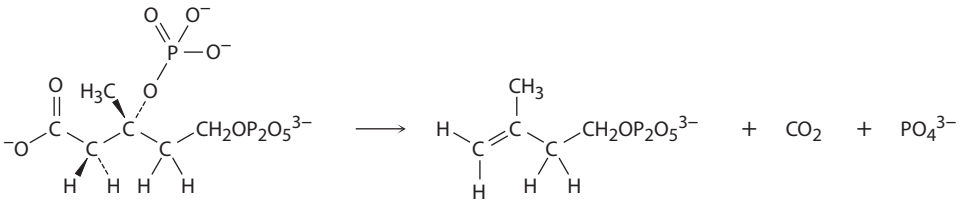


Λοταυστραλίνη

20-28 Η 2-βρωμο-6,6-διμεθυλοκυκλοεξανόνη μετατρέπεται στο 2,2-διμεθυλοκυκλοπεντανοκαρβοξυλικό οξύ μετά από κατεργασία της σε υδατικό διάλυμα NaOH, ακολουθούμενη από οξίνιση, μια διεργασία που ονομάζεται αντίδραση Favorskii. Προτείνετε έναν μηχανισμό.

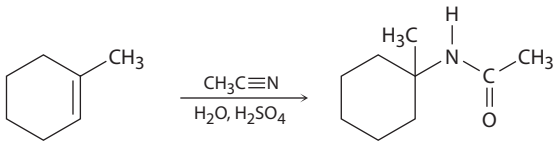


20-29 Τα φυσικά προϊόντα που ονομάζονται *τερπενοειδή*, στα οποία θα αναφερθούμε στην **Ενότητα 27-5**, βιοσυντίθενται μέσω μιας διαδικασίας που περιλαμβάνει απώλεια CO_2 από τον 5-διφωσφορικό 3-φωσφομεβαλονυλεστέρα προς σχηματισμό του διφωσφορικού ισοπεντενυλεστέρα. Χρησιμοποιήστε καμπύλα βέλη για να δείξετε τον μηχανισμό αυτής της αντίδρασης.



5-Διφωσφορικός 3-φωσφομεβαλονυλεστέρας **Διφωσφορικός ισοπεντενυλεστέρας**

20-30 Στην αντίδραση Ritter, ένα αλκένιο αντιδρά με ένα νιτρίλιο παρουσία πυκνού υδατικού διαλύματος θειικού οξέος προς σχηματισμό ενός αμιδίου. Προτείνετε τον μηχανισμό.



www.cup.gr

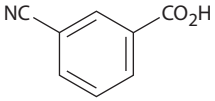
ΠΡΟΣΘΕΤΑ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ

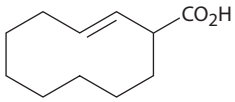
Ονοματίζοντας καρβοξυλικά οξέα και νιτρίλια

20-31 Ονοματίστε τις παρακάτω ενώσεις κατά IUPAC:

(α) $CH_3CH(CO_2H)CH_2CH(CO_2H)CH_3$

(β) $CH_3C(CH_3)(CH_3)CO_2H$

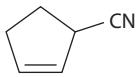
(γ) 

(δ) 

(ε) $CH_3C(CH_3)(CH_3)CN$

(στ) $CH_3CH_2CH_2CH(CH_2CO_2H)CH_2CH_3$

(ζ) $BrCH_2CH(Br)CH_2CH_2CO_2H$

(η) 

20-32 Σχεδιάστε δομές που αντιστοιχούν στις ακόλουθες ονομασίες κατά IUPAC:

(α) *cis*-1,2-Κυκλοεξανοδικαρβοξυλικό οξύ

(β) Επτανοδιοϊκό οξύ

(γ) 2-Εξεν-4-υνοϊκό οξύ

(δ) 4-Αιθυλο-2-προπυλοκτανοϊκό οξύ

(ε) 3-Χλωροφθαλικό οξύ

(στ) Τριφαινυλοξικό οξύ

(ζ) 2-Κυκλοβουτενοκαρβονιτρίλιο

(η) *m*-Βενζοϋλοβενζονιτρίλιο

20-33 Σχεδιάστε και ονοματίστε τις ακόλουθες ενώσεις:

(α) Τα οκτώ καρβοξυλικά οξέα με μοριακό τύπο $C_6H_{12}O_2$

(β) Τρία νιτρίλια με μοριακό τύπο C_5H_7N

20-34 Η πρεγκαμπαλίνη, ένα σπασμολυτικό φάρμακο με την εμπορική ονομασία Lyrica, είναι επίσης αποτελεσματικό στη θεραπεία του χρόνιου πόνου. Η ονομασία της πρεγκαμπαλίνης κατά IUPAC είναι (*S*)-3-(αμινομεθυλο)-5-μεθυλοεξανοϊκό οξύ. (Η αμινομεθυλο ομάδα είναι η $-CH_2NH_2$). Σχεδιάστε τη δομή της πρεγκαμπαλίνης.

20-35 Το ισοκιτρικό οξύ, ένα ενδιάμεσο στον κύκλο του κιτρικού οξέος κατά τον μεταβολισμό των τροφών, έχει τη συστηματική ονομασία (2*R*,3*S*)-3-καρβοξυ-2-υδροξυπεντανοδιοϊκό οξύ. Σχεδιάστε τη δομή του.

Οξύτητα καρβοξυλικών οξέων

20-36 Κατατάξτε τις ενώσεις σε κάθε ομάδα κατά σειρά αυξανόμενης οξύτητας:

(α) Οξικό οξύ, οξαλικό οξύ, φορμικό οξύ

(β) *p*-Βρωμοβενζοϊκό οξύ, *p*-νιτροβενζοϊκό οξύ, 2,4-δινιτροβενζοϊκό οξύ

(γ) Φθοροξικό οξύ, 3-φθοροπροπανοϊκό οξύ, ιωδοξικό οξύ

20-37 Κατατάξτε τις ενώσεις σε κάθε ομάδα κατά σειρά αυξανόμενης βασικότητας:

(α) Οξικό μαγνήσιο, υδροξείδιο του μαγνησίου, μεθυλομαγνησιο βρωμίδιο

(β) Βενζοϊκό νάτριο, *p*-νιτροβενζοϊκό νάτριο, ακετυλιδικό νάτριο

(γ) Υδροξείδιο του λιθίου, αιθοξείδιο του λιθίου, φορμικό λίθιο

20-38 Υπολογίστε τις τιμές pK_a των παρακάτω οξέων:

(α) Γαλακτικό οξύ, $K_a = 8{,}4 \times 10^{-4}$ **(β)** Ακρυλικό οξύ, $K_a = 5{,}6 \times 10^{-6}$

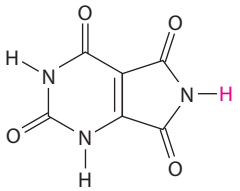
20-39 Υπολογίστε τις τιμές K_a των παρακάτω οξέων:

(α) Κιτρικό οξύ, $pK_a = 3{,}14$ **(β)** Τρυγικό οξύ, $pK_a = 2{,}98$

20-40 Το θειογλυκολικό οξύ, $HSCH_2CO_2H$, μια ουσία που χρησιμοποιείται ως αποτριχωτικό σκεύασμα, έχει $pK_a = 3{,}42$. Ποιος είναι ο βαθμός διάστασης του θειογλυκολικού οξέος σε ρυθμιστικό διάλυμα με pH = 3,0;

www.cup.gr

20-41 Στον ανθρώπινο οργανισμό, το τελικό προϊόν αποικοδόμησης των πουρινών του DNA είναι το ουρικό οξύ με τιμή $pK_a = 5{,}61$, το οποίο αποβάλλεται στα ούρα. Ποιος είναι ο βαθμός διάστασης του ουρικού οξέος στα ούρα, στο τυπικό pH = 6,0; Για ποιον λόγο το ουρικό οξύ είναι όξινη ένωση, αν και δεν διαθέτει ομάδα CO_2H;



Ουρικό οξύ

20-42 Στον παρακάτω πίνακα δίνονται οι τιμές pK_a ορισμένων απλών διβασικών οξέων. Πώς θα δικαιολογούσατε το γεγονός ότι η διαφορά ανάμεσα στην πρώτη και τη δεύτερη σταθερά ιοντισμού ελαττώνεται όσο αυξάνεται η απόσταση μεταξύ των καρβοξυλομάδων;

Όνομα	**Δομή**	pK_1	pK_2
Οξαλικό	HO_2CCO_2H	1,2	4,2
Σουκινικό	$HO_2CCH_2CH_2CO_2H$	4,2	5,6
Αδιπικό	$HO_2C(CH_2)_4CO_2H$	4,4	5,4

Αντιδράσεις καρβοξυλικών οξέων και νιτριλίων

20-43 Πώς θα παρασκευάσετε τις παρακάτω ενώσεις με πρώτη ύλη το βουτανοϊκό οξύ; Περιγράψτε κάθε στάδιο υποδεικνύοντας τα απαιτούμενα αντιδραστήρια.

(α) 1-Βουτανόλη **(β)** 1-Βρωμοβουτάνιο **(γ)** Πεντανοϊκό οξύ
(δ) 1-Βουτένιο **(ε)** Οκτάνιο

20-44 Πώς θα μετατρέψετε κάθε μία από τις παρακάτω ενώσεις σε βουτανοϊκό οξύ; Περιγράψτε κάθε στάδιο υποδεικνύοντας τα απαιτούμενα αντιδραστήρια.

(α) 1-Βουτανόλη **(β)** 1-Βρωμοβουτάνιο **(γ)** 1-Βουτένιο
(δ) 1-Βρωμοπροπάνιο **(ε)** 4-Οκτένιο

20-45 Πώς θα μετατρέψετε το βουτανονιτρίλιο σε κάθε μία από τις παρακάτω ενώσεις; Περιγράψτε κάθε στάδιο υποδεικνύοντας τα απαιτούμενα αντιδραστήρια.

(α) 1-Βουτανόλη **(β)** Βουτυλαμίνη **(γ)** 2-Μεθυλο-3-εξανόνη

20-46 Πώς θα παρασκευάσετε τις ακόλουθες ενώσεις από το βενζόλιο; Σε κάθε περίπτωση απαιτούνται περισσότερα από ένα στάδια.

(α) *m*-Χλωροβενζοϊκό οξύ **(β)** *p*-Βρωμοβενζοϊκό οξύ
(γ) Φαινυλοξικό οξύ, $C_6H_5CH_2CO_2H$

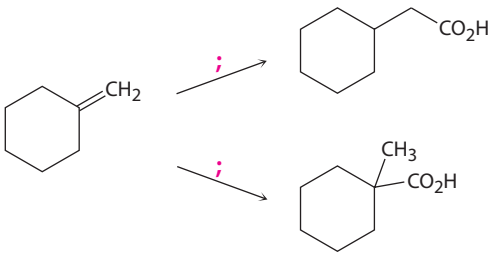
20-47 Προβλέψτε το προϊόν της αντίδρασης του *p*-μεθυλοβενζοϊκού οξέος με κάθε ένα από τα ακόλουθα αντιδραστήρια:

(α) $LiAlH_4$, κατόπιν H_3O^+ **(β)** *N*-Βρωμοσουκινιμίδιο σε CCl_4
(γ) CH_3MgBr σε αιθέρα, κατόπιν H_3O^+ **(δ)** $KMnO_4$, H_3O^+

20-48 Χρησιμοποιώντας $^{13}CO_2$ ως τη μόνη πηγή επισημασμένου άνθρακα, και οποιαδήποτε άλλη ένωση είναι αναγκαία, να παρασκευάσετε τις ακόλουθες ενώσεις:

(α) $CH_3CH_2{}^{13}CO_2H$ **(β)** $CH_3{}^{13}CH_2CO_2H$

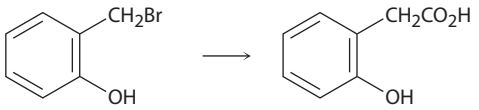
20-49 Πώς θα πραγματοποιήσετε τους παρακάτω μετασχηματισμούς;



www.cup.gr

20-50 Ποια μέθοδο, την καρβοξυλίωση ενός αντιδραστηρίου Grignard ή την υδρόλυση ενός νιτριλίου, θα χρησιμοποιήσετε για την πραγματοποίηση των παρακάτω μετατροπών; Εξηγήστε.

(α)



(β) $CH_3CH_2\underset{}{\overset{Br}{C}}HCH_3 \longrightarrow CH_3CH_2\overset{CH_3}{C}HCO_2H$

(γ) $CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_2CH_2CH_2I \longrightarrow CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_2CH_2CH_2CO_2H$

(δ) $HOCH_2CH_2CH_2Br \longrightarrow HOCH_2CH_2CH_2CO_2H$

20-51 Η 1,6-εξανοδιαμίνη, η πρώτη ύλη για την παρασκευή του νάιλον, παρασκευάζεται με πρώτη ύλη από το 1,3-βουταδιένιο. Πώς θα πραγματοποιήσετε αυτή τη σύνθεση;

$$H_2C{=}CHCH{=}CH_2 \xrightarrow{i} H_2NCH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2NH_2$$

20-52 Το 3-μεθυλο-2-εξενοϊκό οξύ (μείγμα *E* και *Z*-ισομερών) έχει προσδιοριστεί ως η ένωση στην οποία οφείλεται η κακοσμία του ανθρώπινου ιδρώτα. Προτείνετε μια σύνθεση του οξέος αυτού, με πρώτη ύλη ενώσεις που περιέχουν πέντε ή λιγότερα άτομα άνθρακα.

Φασματοσκοπία

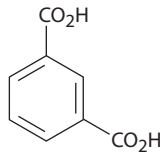
20-53 Προτείνετε μια δομή για την ένωση $C_6H_{12}O_2$, η οποία διαλύεται σε αραιό υδατικό διάλυμα NaOH και εμφανίζει τις ακόλουθες απορροφήσεις στο φάσμα ^{1}H NMR: 1,08 δ (9 H, απλή), 2,2 δ (2 H, απλή), και 11,2 δ (1 H, απλή).

20-54 Ποια φασματοσκοπική μέθοδο θα χρησιμοποιήσετε για να διακρίνετε μεταξύ τους τα παρακάτω τρία ισομερή οξέα; Ποιες χαρακτηριστικές απορροφήσεις θα αναμένατε για κάθε οξύ;

$CH_3(CH_2)_3CO_2H$	$(CH_3)_2CHCH_2CO_2H$	$(CH_3)_3CCO_2H$
Πεντανοϊκό οξύ	**3-Μεθυλοβουτανοϊκό οξύ**	**2,2-Διμεθυλοπροπανοϊκό οξύ**

20-55 Πώς θα διακρίνετε με φασματοσκοπία NMR (^{13}C ή ^{1}H) τις ενώσεις στα παρακάτω ζεύγη ισομερών;

(α)

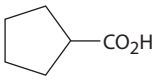


και

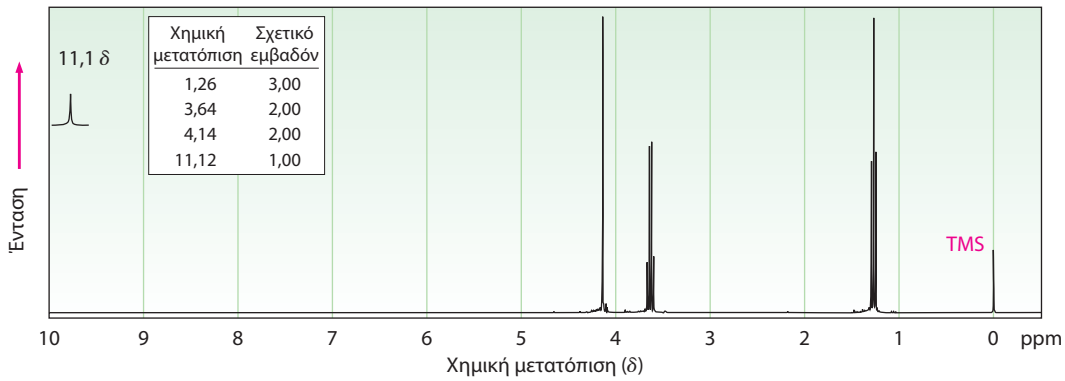
(β) $HO_2CCH_2CH_2CO_2H$ και $CH_3CH(CO_2H)_2$

(γ) $CH_3CH_2CH_2CO_2H$ και $HOCH_2CH_2CH_2CHO$

(δ) $(CH_3)_2C{=}CHCH_2CO_2H$ και



20-56 Η ένωση **A**, $C_4H_8O_3$, εμφανίζει απορροφήσεις στο φάσμα υπερύθρου στα 1.710 cm^{-1} και στην περιοχή 2.500 έως 3.100 cm^{-1}, και έχει το παρακάτω φάσμα ^{1}H NMR. Προτείνετε μια δομή για την ένωση **A**.

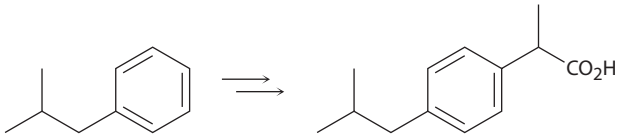


www.cup.gr

Γενικά προβλήματα

20-57 Ένας χημικός που χρειαζόταν 2,2-διμεθυλοπεντανοϊκό οξύ αποφάσισε να το συνθέσει με αντίδραση του 2-χλωρο-2-μεθυλοπεντανίου με NaCN, ακολουθούμενη από υδρόλυση του προϊόντος. Όμως, μετά την ολοκλήρωση της ακολουθίας των αντιδράσεων, διαπίστωσε ότι δεν σχηματίστηκε κανένα από τα επιθυμητά προϊόντα. Τι συνέβη κατά τη γνώμη σας;

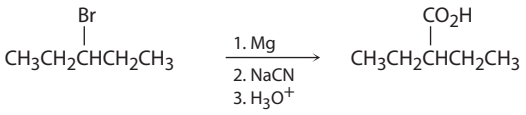
20-58 Πώς θα παρασκευάσετε το αντιφλεγμονώδες φάρμακο ιβουπροφαίνη με πρώτη ύλη το ισοβουτυλοβενζόλιο; Απαιτούνται περισσότερα από ένα στάδια.



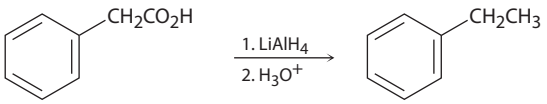
Ισοβουτυλοβενζόλιο **Ιβουπροφαίνη**

20-59 Σε κάθε ένα από τα παρακάτω συνθετικά σχήματα υπάρχει κάποιο σφάλμα. Μπορείτε να το προσδιορίσετε;

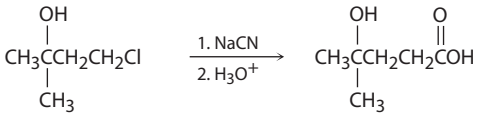
(α)



(β)

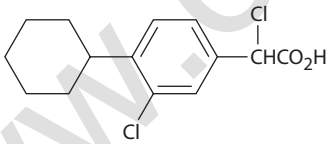


(γ)



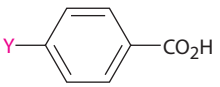
20-60 Το *p*-αμινοβενζοϊκό οξύ χρησιμοποιείται ευρύτατα στα αντηλιακά προϊόντα. Προτείνετε μια σύνθεση του *p*-αμινοβενζοϊκού οξέος με πρώτη ύλη το τολουόλιο.

20-61 Προτείνετε μια σύνθεση του αντιφλεγμονώδους φαρμάκου Fenclorac με πρώτη ύλη το φαινυλοκυκλοεξάνιο.



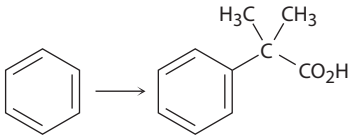
Fenclorac

20-62 Στον παρακάτω πίνακα παρατίθενται οι τιμές pK_a πέντε *p*-υποκατεστημένων βενζοϊκών οξέων ($YC_6H_4CO_2H$). Κατατάξτε τα αντίστοιχα υποκατεστημένα βενζόλια (YC_6H_5) κατά σειρά αυξανόμενης δραστικότητας σε μια αντίδραση ηλεκτρονιόφιλης αρωματικής υποκατάστασης. Αν το βενζοϊκό οξύ έχει τιμή pK_a = 4,19, ποιοι υποκαταστάτες είναι ενεργοποιητές και ποιοι απενεργοποιητές;

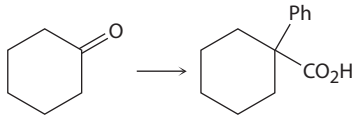
Υποκαταστάτης Y	pK_a του 
—Si(CH3)3	4,27
—CH=CHC≡N	4,03
—HgCH3	4,10
—OSO2CH3	3,84
—PCl2	3,59

20-63 Πώς θα πραγματοποιήσετε τους παρακάτω μετασχηματισμούς; Σε κάθε περίπτωση απαιτούνται περισσότερα από ένα στάδια.

(α)

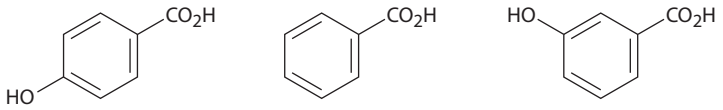


(β)



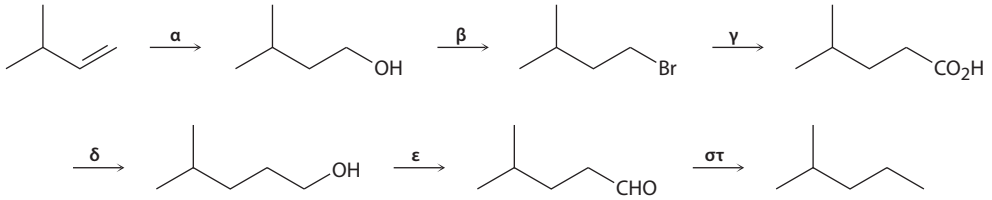
www.cup.gr

20-64 Παρακάτω δίνονται οι τιμές pK_a ορισμένων οξέων. Εξηγήστε γιατί μια υδροξυλομάδα σε θέση para ελαττώνει την οξύτητα, ενώ μια υδροξυλομάδα σε θέση meta την αυξάνει.

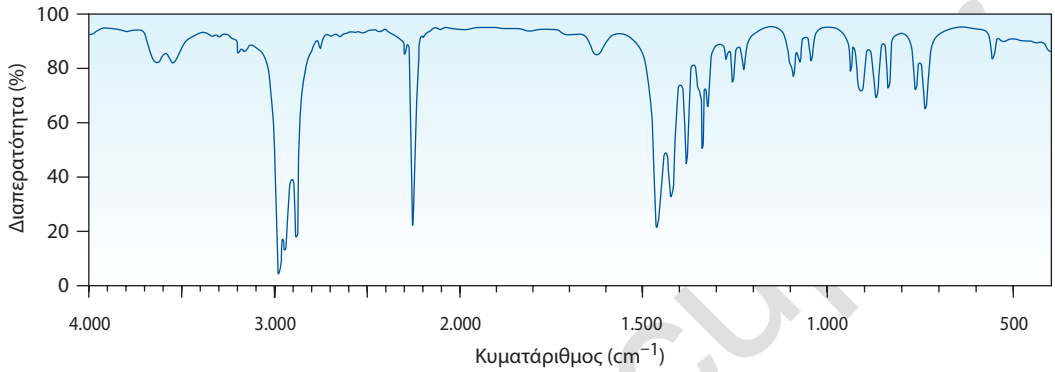


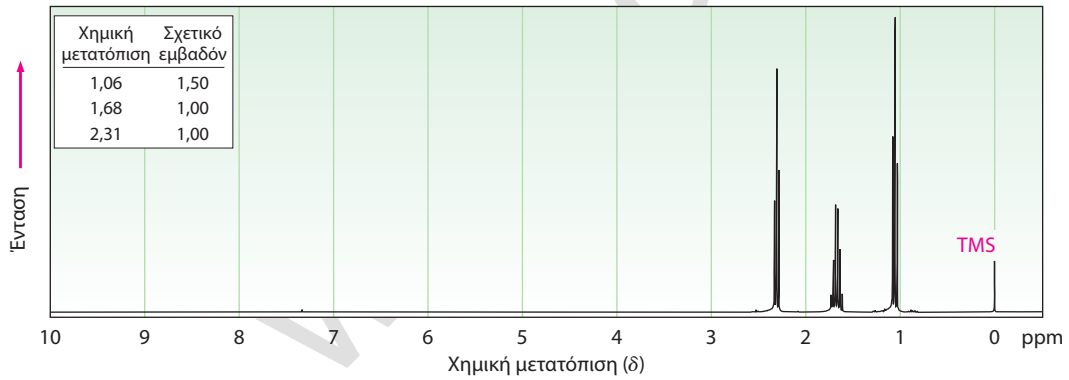
pK_a = 4,48 **pK_a = 4,19** **pK_a = 4,07**

20-65 Προσδιορίστε τα αντιδραστήρια **α-στ** στο παρακάτω συνθετικό σχήμα:



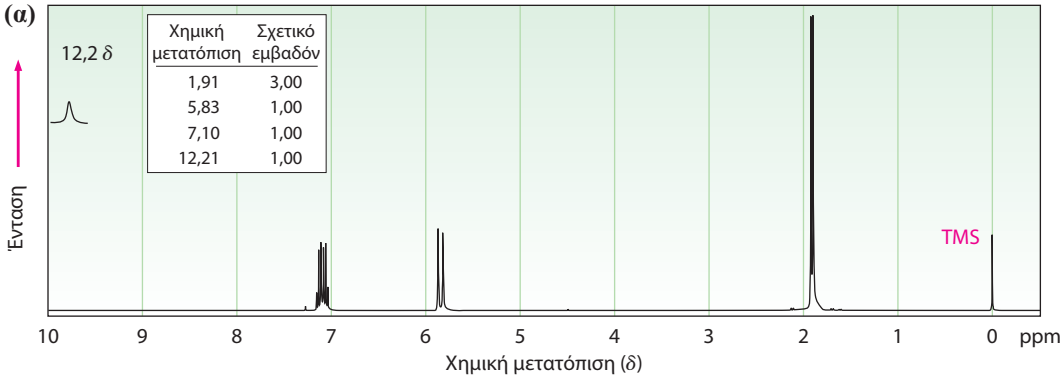
20-66 Προτείνετε μια δομή για την ένωση με μοριακό τύπο C_4H_7N, η οποία έχει τα παρακάτω φάσματα IR και ^{1}H NMR:



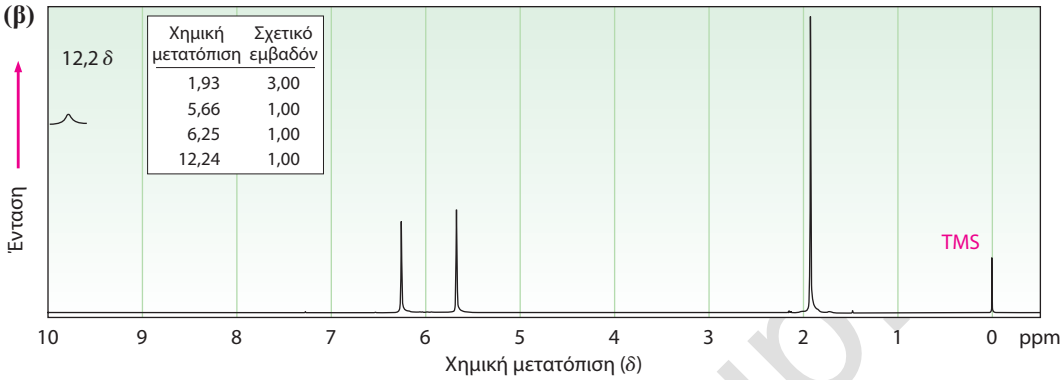


20-67 Τα δύο φάσματα ^{1}H NMR που απεικονίζονται παρακάτω ανήκουν στο κροτονικό οξύ (*trans*-$CH_3CH{=}CHCO_2H$) και στο μεθακρυλικό οξύ [$H_2C{=}C(CH_3)CO_2H$]. Ποιο φάσμα αντιστοιχεί στο κάθε οξύ; Εξηγήστε.

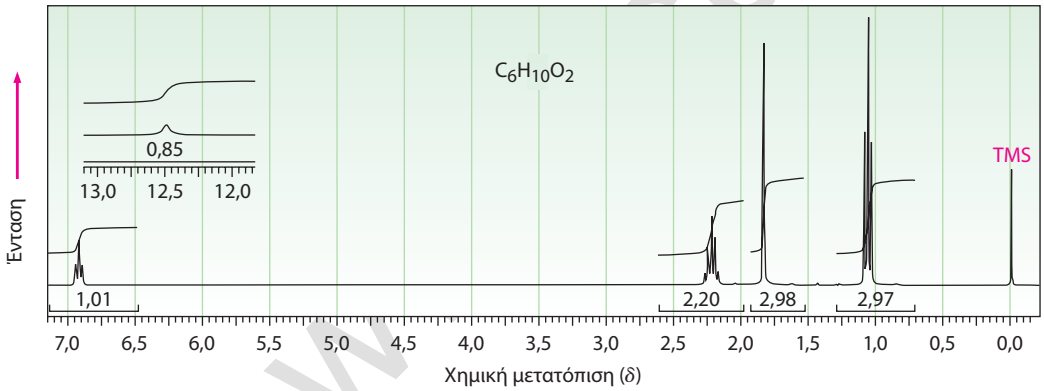
(α)

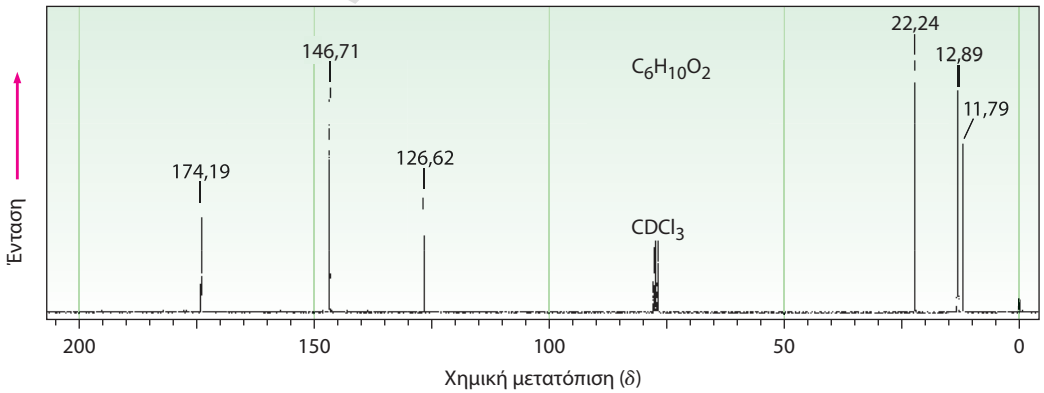


(β)



20-68 Τα παρακάτω φάσματα ^{1}H και ^{13}C NMR ανήκουν σε μια ένωση με τύπο $C_6H_{10}O_2$. Προτείνετε μια δομή για την ένωση αυτή.



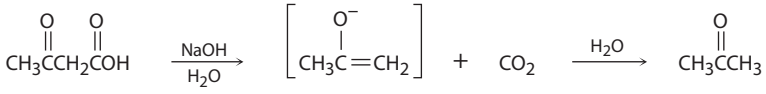


20-69 Προτείνετε δομές για τα καρβοξυλικά οξέα που εμφανίζουν τις ακόλουθες κορυφές στα φάσματα ^{13}C NMR. Υποθέστε ότι τα είδη των ανθράκων (1°, 2°, 3° ή 4°) έχουν προσδιοριστεί με DEPT-NMR.

(α) $C_7H_{12}O_2$: 25,5 δ (2°), 25,9 δ (2°), 29,0 δ (2°), 43,1 δ (3°), 183,0 δ (4°)

(β) $C_8H_8O_2$: 21,4 δ (1°), 128,3 δ (4°), 129,0 δ (3°), 129,7 δ (3°), 143,1 δ (4°), 168,2 δ (4°)

20-70 Όταν τα καρβοξυλικά οξέα που διαθέτουν μια δεύτερη ομάδα καρβονυλίου σε απόσταση δύο ατόμων άνθρακα, υποστούν κατεργασία με βάση, αποβάλλουν CO_2 *(αποκαρβοξυλίωση)*, οπότε σχηματίζεται ένα ενολικό ιόν. Γράψτε τον μηχανισμό της αντίδρασης αποκαρβοξυλίωσης χρησιμοποιώντας καμπύλα βέλη για να δείξετε τη ροή των ηλεκτρονίων σε κάθε στάδιο.



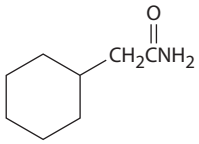
Ενολικό ιόν

www.cup.gr

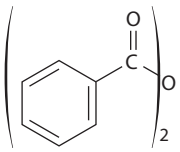
21 Παράγωγα καρβοξυλικών οξέων: αντιδράσεις πυρηνόφιλης ακυλο υποκατάστασης

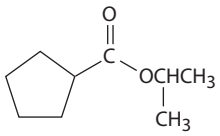
21-1 Γράψτε τις ονομασίες κατά IUPAC των παρακάτω ενώσεων:

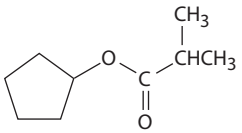
(α) $CH_3CH(CH_3)CH_2CH_2C(=O)Cl$

(β) 

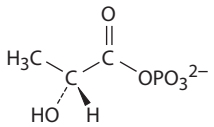
(γ) $CH_3CH(CH_3)C(=O)OCH(CH_3)CH_3$

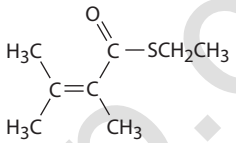
(δ) 

(ε) 

(στ) 

(ζ) $H_2C{=}CHCH_2CH_2C(=O)NHCH_3$

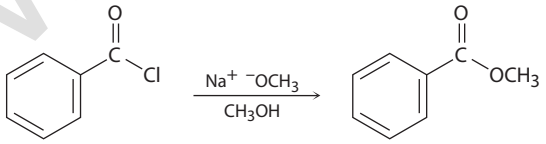
(η) 

(θ) 

21-2 Σχεδιάστε τις δομές των ενώσεων που αντιστοιχούν στις παρακάτω ονομασίες:

(α) Βενζοϊκός φαινυλεστέρας
(β) *N*-Αιθυλο-*N*-μεθυλοβουταναμίδιο
(γ) 2,4-Διμεθυλοπεντανοϋλο χλωρίδιο
(δ) 1-Μεθυλοκυκλοεξανοκαρβοξυλικός μεθυλεστέρας
(ε) 3-Οξοπεντανοϊκός αιθυλεστέρας
(στ) *p*-Βρωμοβενζολοθειοϊκός μεθυλεστέρας
(ζ) Φορμικός προπανοϊκός ανυδρίτης
(η) *cis*-2-Μεθυλοκυκλοπεντανοκαρβονυλο βρωμίδιο

21-3 Γράψτε τον μηχανισμό της παρακάτω αντίδρασης πυρηνόφιλης ακυλο υποκατάστασης, χρησιμοποιώντας καμπύλα βέλη για να δείξετε τη μετακίνηση των ηλεκτρονίων σε κάθε στάδιο:

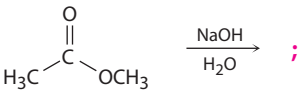


21-4 Κατατάξτε τις ενώσεις κάθε μιας από τις παρακάτω σειρές ανάλογα με την αναμενόμενη δραστικότητα σε μια αντίδραση πυρηνόφιλης ακυλο υποκατάστασης.

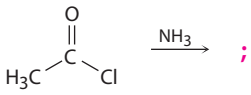
(α) $CH_3C(=O)Cl$, $CH_3C(=O)OCH_3$, $CH_3C(=O)NH_2$

(β) $CH_3C(=O)OCH_2CH_3$, $CH_3C(=O)OCH_2CCl_3$, $CH_3C(=O)OCH(CF_3)_2$

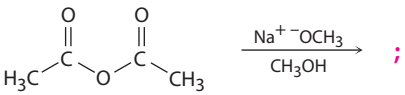
21-5 Προβλέψτε τα προϊόντα των παρακάτω αντιδράσεων πυρηνόφιλης ακυλο υποκατάστασης:

(α) 

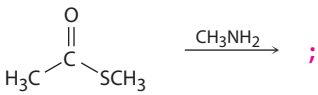
;

(β) 

;

(γ) 

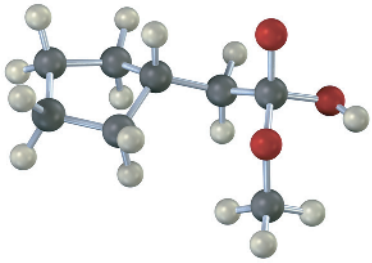
;

(δ) 

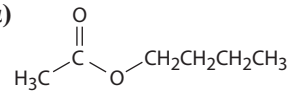
;

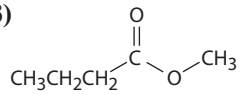
www.cup.gr

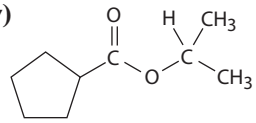
21-6 Η ακόλουθη δομή είναι ένα τετραεδρικό ενδιάμεσο ιόν αλκοξειδίου που σχηματίζεται κατά την προσθήκη ενός πυρηνόφιλου σε κάποιο παράγωγο καρβοξυλικού οξέος. Προσδιορίστε το πυρηνόφιλο, την αποχωρούσα ομάδα, το αρχικό παράγωγο οξέος και το τελικό προϊόν.



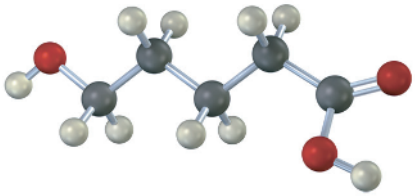
21-7 Πώς θα παρασκευάσετε τους παρακάτω εστέρες από τα αντίστοιχα οξέα;

(α) 

(β) 

(γ) 

21-8 Αν το παρακάτω μόριο υποστεί κατεργασία με έναν όξινο καταλύτη, πραγματοποιείται ενδομοριακή αντίδραση εστεροποίησης. Ποια είναι η δομή του προϊόντος;



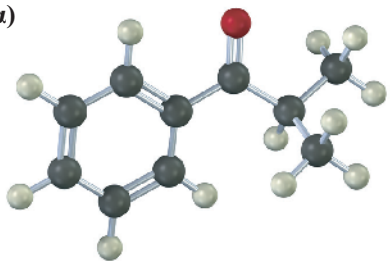
21-9 Πώς θα παρασκευάσετε τους παρακάτω εστέρες, χρησιμοποιώντας μια αντίδραση πυρηνόφιλης ακυλο υποκατάστασης ενός χλωριδίου οξέος;
(α) $CH_3CH_2CO_2CH_3$ **(β)** $CH_3CO_2CH_2CH_3$ **(γ)** Βενζοϊκός αιθυλεστέρας

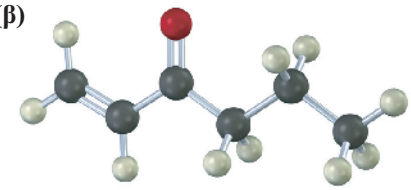
21-10 Ποια μέθοδο θα επιλέξετε για την παρασκευή του βενζοϊκού κυκλοεξυλεστέρα, την εστεροποίηση Fischer ή την αντίδραση ενός χλωριδίου οξέος με μια αλκοόλη; Εξηγήστε.

21-11 Γράψτε τον μηχανισμό της αντίδρασης ανάμεσα στο 3,4,5-τριμεθοξυβενζοϋλο χλωρίδιο και τη μορφολίνη προς σχηματισμό τριμετοζίνης. Χρησιμοποιήστε καμπύλα βέλη για να δείξετε τη ροή των ηλεκτρονίων σε κάθε στάδιο.

21-12 Πώς θα παρασκευάσετε τα παρακάτω αμίδια χρησιμοποιώντας κάποιο χλωρίδιο οξέος και μια αμίνη ή την αμμωνία;
(α) $CH_3CH_2CONHCH_3$ **(β)** *N,N*-Διαιθυλοβενζαμίδιο **(γ)** Προπαναμίδιο

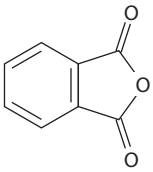
21-13 Υποδείξτε πώς μπορούν να παρασκευαστούν οι παρακάτω κετόνες από την αντίδραση ενός χλωριδίου οξέος με ένα αντιδραστήριο R_2CuLi.

(α) 

(β) 

21-14 Γράψτε τον μηχανισμό της αντίδρασης ανάμεσα στην *p*-υδροξυανιλίνη και τον οξικό ανυδρίτη προς σχηματισμό ακεταμινοφαίνης.

21-15 Ποιο προϊόν θα αναμένατε να σχηματιστεί από την αντίδραση ενός ισοδυνάμου μεθανόλης με κάποιον κυκλικό ανυδρίτη, όπως ο φθαλικός ανυδρίτης (1,2-βενζολοδικαρβοξυλικός ανυδρίτης); Τι συμβαίνει στο δεύτερο «μισό» της λειτουργικής ομάδας του ανυδρίτη στη συγκεκριμένη περίπτωση;

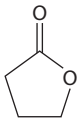


Φθαλικός ανυδρίτης

www.cut.gr

21-16 Γιατί η σαπωνοποίηση ενός εστέρα είναι μη αντιστρεπτή αντίδραση; Με άλλα λόγια, γιατί η κατεργασία ενός καρβοξυλικού οξέος με ιόν αλκοξειδίου δεν οδηγεί στον σχηματισμό εστέρα;

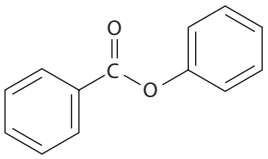
21-17 Ποιο προϊόν θα αναμένατε να σχηματιστεί από την αντίδραση της βουτυρολακτόνης με το $LiAlH_4$ και ποιο με το DIBAH;



Βουτυρολακτόνη

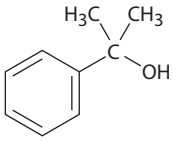
21-18 Προσδιορίστε τα προϊόντα αναγωγής των παρακάτω εστέρων με επίδραση $LiAlH_4$:

(α) $CH_3CH_2CH_2CH(CH_3)COCH_3$ **(β)**

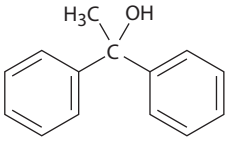


21-19 Ποιον εστέρα και ποιο αντιδραστήριο Grignard θα χρησιμοποιήσετε για την παρασκευή των παρακάτω αλκοολών;

(α)



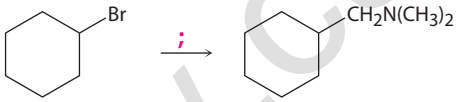
(β)



(γ) $CH_3CH_2CH_2CH_2C(OH)(CH_2CH_3)CH_2CH_3$

21-20 Πώς θα μετατρέψετε το *N*-αιθυλοβενζαμίδιο στα παρακάτω προϊόντα;
(α) Βενζοϊκό οξύ **(β)** Βενζυλική αλκοόλη **(γ)** $C_6H_5CH_2NHCH_2CH_3$

21-21 Πώς θα χρησιμοποιούσατε την αντίδραση ανάμεσα σε ένα αμίδιο και στο $LiAlH_4$ σε κάποιο στάδιο της μετατροπής του βρωμοκυκλοεξανίου σε (*N*,*N*-διμεθυλαμινομεθυλο)κυκλοεξάνιο; Γράψτε όλα τα στάδια της ακολουθίας των αντιδράσεων.



(*N*,*N*-Διμεθυλαμινομεθυλο)κυκλοεξάνιο

21-22 Γράψτε τον μηχανισμό της αντίδρασης μεταξύ του συνενζύμου Α και του ακετυλο αδενυλικού εστέρα προς σχηματισμό ακετυλο CoA, που φαίνεται στην Εικόνα 21-9.

21-23 Σχεδιάστε τις δομές των πολυμερών σταδιακής ανάπτυξης που θα αναμένατε να προκύψουν από τις ακόλουθες αντιδράσεις:

(α) $BrCH_2CH_2CH_2Br + HOCH_2CH_2CH_2OH \xrightarrow{\text{Βάση}}$;

(β) $HOCH_2CH_2OH + HO_2C(CH_2)_6CO_2H \xrightarrow{H_2SO_4\ (\text{καταλύτης})}$;

(γ) $H_2N(CH_2)_6NH_2 + ClC(=O)(CH_2)_4C(=O)Cl \longrightarrow$;

21-24 Το Kevlar, ένα πολυμερές τύπου νάιλον που παρασκευάζεται από την αντίδραση του 1,4-βενζολοδικαρβοξυλικού οξέος (τερεφθαλικού οξέος) με το 1,4-διαμινοβενζόλιο (*p*-φαινυλενοδιαμίνη), είναι τόσο ανθεκτικό ώστε χρησιμοποιείται για την κατασκευή αλεξίσφαιρων γιλέκων. Σχεδιάστε τη δομή ενός τμήματος του Kevlar.

21-25 Τι είδους λειτουργικές ομάδες ενδέχεται να περιέχουν οι ενώσεις που παρουσιάζουν τις ακόλουθες απορροφήσεις IR;
(α) Απορρόφηση στα 1.735 cm^{-1} **(β)** Απορρόφηση στα 1.810 cm^{-1}
(γ) Απορροφήσεις στα 2.500-3.300 cm^{-1} και στα 1.710 cm^{-1} **(δ)** Απορρόφηση στα 1.715 cm^{-1}

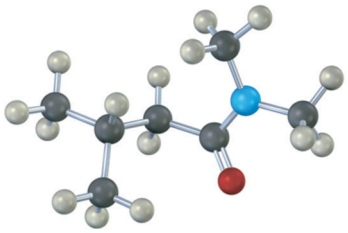
21-26 Προτείνετε δομές για τις ενώσεις που έχουν τους μοριακούς τύπους και τις απορροφήσεις IR που ακολουθούν:
(α) $C_6H_{12}O_2$, 1.735 cm^{-1} **(β)** C_4H_9NO, 1.650 cm^{-1} **(γ)** C_4H_5ClO, 1.780 cm^{-1}

www.cup.gr

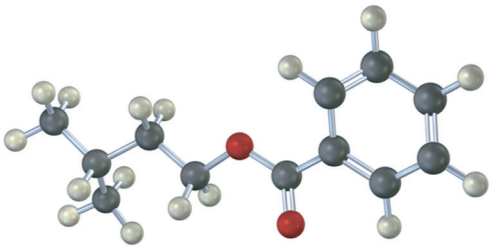
ΟΠΤΙΚΟΠΟΙΗΜΕΝΗ ΧΗΜΕΙΑ

21-27 Ονοματίστε τις παρακάτω ενώσεις:

(α)

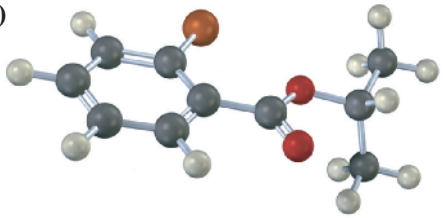


(β)

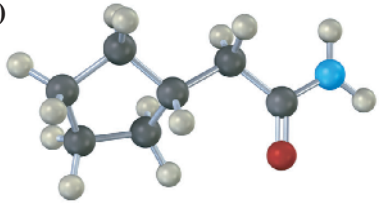


21-28 Πώς θα παρασκευάσετε τις παρακάτω ενώσεις ξεκινώντας με το κατάλληλο καρβοξυλικό οξύ και οποιοδήποτε άλλο αντιδραστήριο απαιτείται; (καφεκόκκινο = Br).

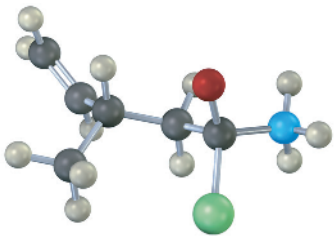
(α)



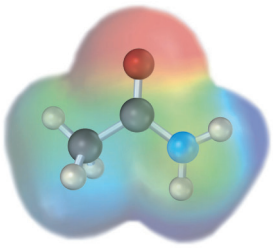
(β)

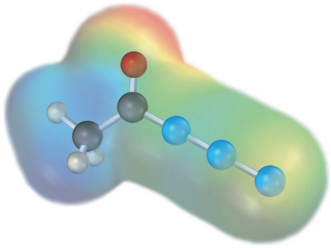


21-29 Η παρακάτω δομή παριστάνει το τετραεδρικό ενδιάμεσο ιόν αλκοξειδίου που σχηματίστηκε από την προσθήκη ενός πυρηνόφιλου σε ένα παράγωγο καρβοξυλικού οξέος. Προσδιορίστε το πυρηνόφιλο, την αποχωρούσα ομάδα, το αρχικό παράγωγο οξέος και το τελικό προϊόν (πράσινο = Cl).

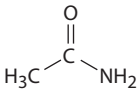


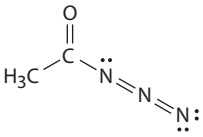
21-30 Οι χάρτες ηλεκτροστατικού δυναμικού ενός τυπικού αμιδίου (ακεταμιδίου) και ενός τυπικού ακυλο αζιδίου (ακετυλο αζιδίου) παρατίθενται στο παρακάτω σχήμα. Ποιο από τα δύο θεωρείτε ότι είναι πιο δραστικό σε αντιδράσεις πυρηνόφιλης ακυλο υποκατάστασης; Εξηγήστε.





Ακεταμίδιο



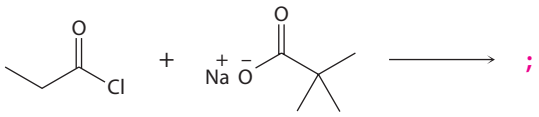


Ακετυλο αζίδιο

ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ ΜΗΧΑΝΙΣΜΩΝ

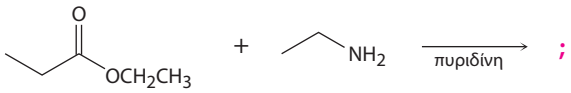
21-31 Προβλέψτε τα προϊόντα και γράψτε τον μηχανισμό για κάθε μία από τις παρακάτω αντιδράσεις.

(α)



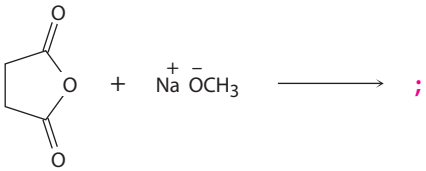
;

(β)



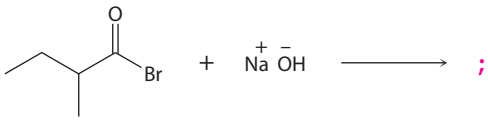
;

(γ)



;

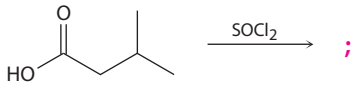
(δ)



;

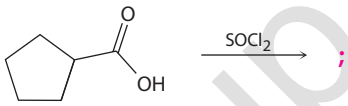
21-32 Προβλέψτε τα προϊόντα και γράψτε τον μηχανισμό για κάθε μία από τις παρακάτω αντιδράσεις.

(α)



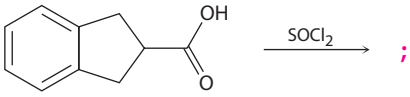
;

(β)



;

(γ)



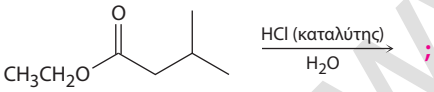
;

(δ)

;

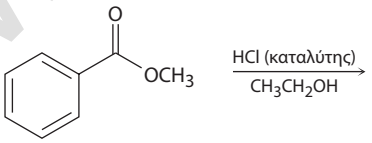
21-33 Προβλέψτε τα προϊόντα και γράψτε τον μηχανισμό για κάθε μία από τις παρακάτω αντιδράσεις.

(α)



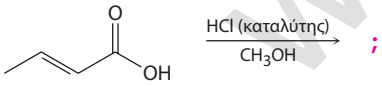
;

(β)



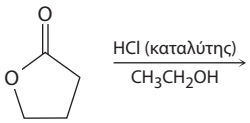
;

(γ)



;

(δ)

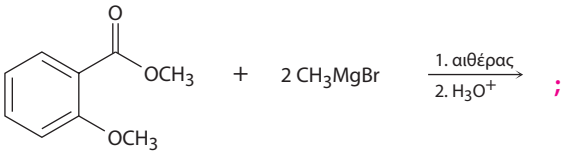


;

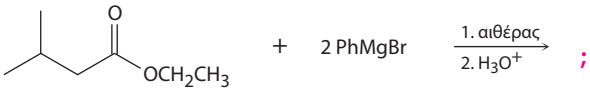
www.cup.gr

21-34 Προβλέψτε τα προϊόντα και γράψτε τον μηχανισμό για κάθε μία από τις παρακάτω αντιδράσεις.

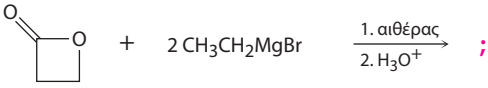
(α)



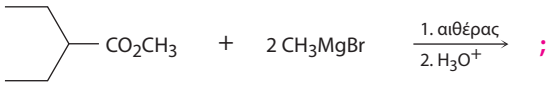
(β)



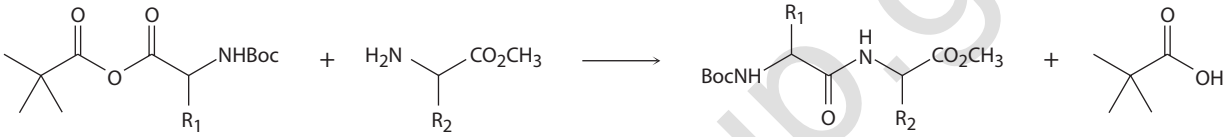
(γ)



(δ)



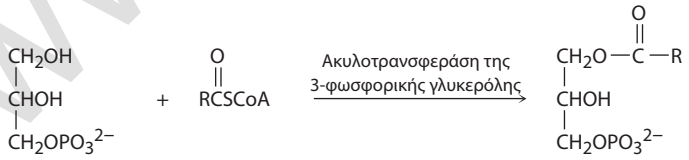
21-35 Οι μεικτοί ανυδρίτες του πιβαλικού οξέος (2,2-διμεθυλοπροπανοϊκού οξέος) χρησιμοποιούνται συχνά για τον σχηματισμό αμιδικών δεσμών μεταξύ αμινοξέων. Η παρακάτω αντίδραση σύνθεσης ενός πεπτιδικού δεσμού πραγματοποιείται με μεγάλη τοποεκλεκτικότητα, αφού το πυρηνόφιλο προστίθεται στη μία μόνο καρβονυλομάδα ενός μεικτού ανυδρίτη του πιβαλικού οξέος. Γράψτε τον πλήρη μηχανισμό και εξηγήστε την τοποεκλεκτικότητα.



Μεικτός ανυδρίτης πιβαλικού οξέος-αμινοξέος

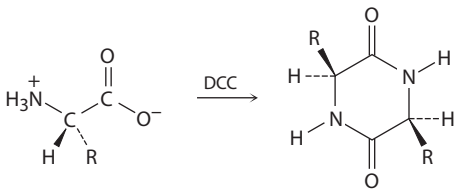
21-36 Όταν στην αντίδραση μεταξύ του οξικού ανυδρίτη και μιας αλκοόλης προστεθεί καταλυτική ποσότητα 4-διμεθυλαμινοπυριδίνης (DMAP), αυξάνεται σημαντικά η ταχύτητα σχηματισμού του οξικού εστέρα. Η διαδικασία ξεκινά με αντίδραση ανάμεσα στον οξικό ανυδρίτη και την 4-διμεθυλαμινοπυριδίνη προς σχηματισμό ενός εξαιρετικά δραστικού ακετυλοπυριδινικού ενδιαμέσου, το οποίο είναι πιο δραστικό από τον οξικό ανυδρίτη. Προτείνετε έναν μηχανισμό γι' αυτή τη διαδικασία που να περιλαμβάνει τον σχηματισμό και την αντίδραση του ακετυλοπυριδινικού ενδιαμέσου.

21-37 Τα λίπη βιοσυντίθενται από την 3-φωσφορική γλυκερόλη και από λιπαρά ακυλο CoA, μέσω μιας ακολουθίας αντιδράσεων που ξεκινά με το παρακάτω στάδιο. Γράψτε τον μηχανισμό της αντίδρασης.



3-Φωσφορική γλυκερόλη **Λιπαρό ακυλο CoA** **3-Φωσφορική 1-ακυλογλυκερόλη**

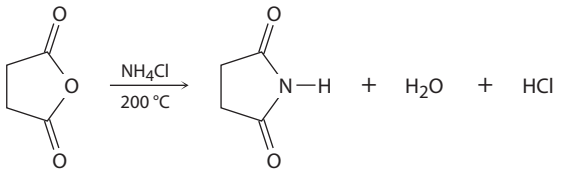
21-38 Κατά την κατεργασία ενός *α*-αμινοξέος με δικυκλοεξυλοκαρβοδιιμίδιο (DCC) παράγεται μια 2,5-δικετοπιπεραζίνη. Προτείνετε τον μηχανισμό.



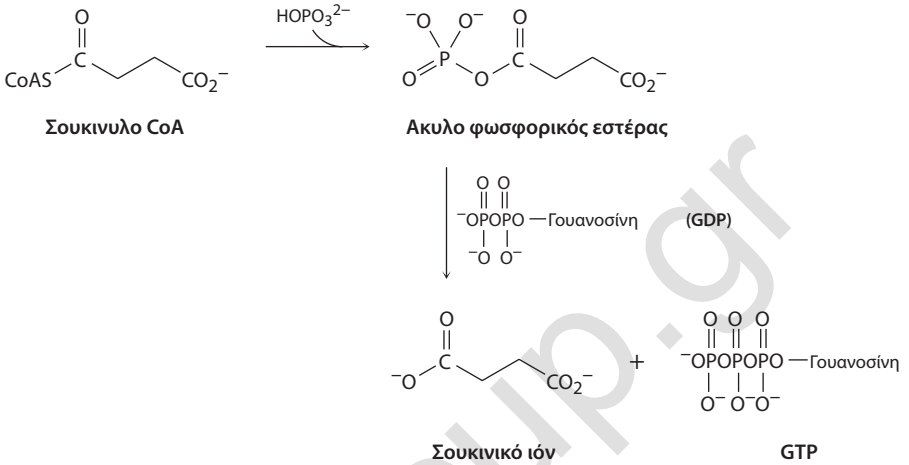
Ένα *α*-αμινοξύ **Μια 2,5-δικετοπιπεραζίνη**

www.cup.gr

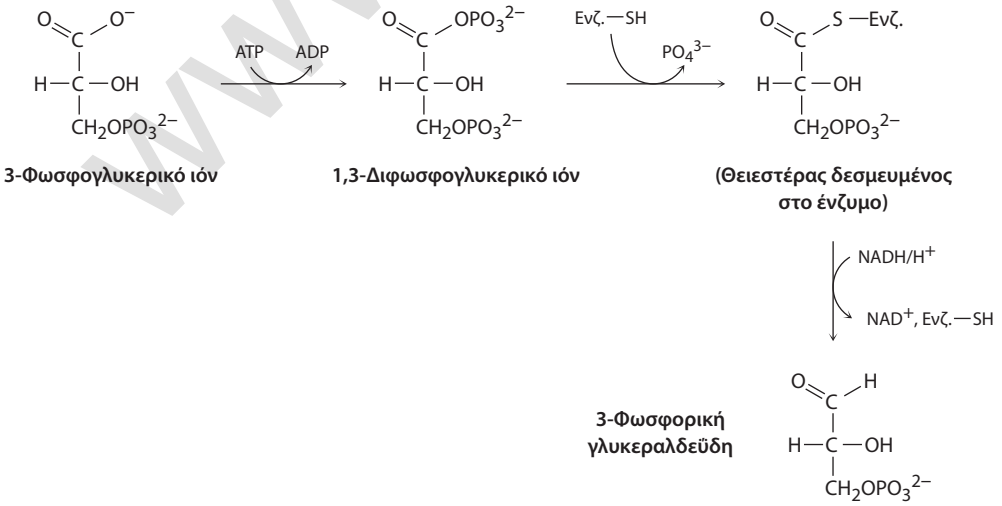
21-39 Όταν ο σουκινικός ανυδρίτης θερμανθεί παρουσία NH_4Cl στους 200°C σχηματίζεται ένα κυκλικό ιμίδιο (σουκινιμίδιο). Προτείνετε τον μηχανισμό της αντίδρασης. Γιατί απαιτείται τόσο υψηλή θερμοκρασία;



21-40 Η υδρόλυση ενός βιολογικού θειεστέρα προς το αντίστοιχο καρβοξυλικό ιόν είναι συχνά πιο περίπλοκη διαδικασία απ' ό,τι φαίνεται. Παραδείγματος χάριν, η μετατροπή του σουκινυλο CoA στο σουκινικό ιόν, σε ένα στάδιο του κύκλου του κιτρικού οξέος, πραγματοποιείται αρχικά με σχηματισμό ενός ακυλο φωσφορικού εστέρα και ακολουθεί αντίδραση με τη διφωσφορική γουανοσίνη [GDP, μια ένωση ανάλογη της διφωσφορικής αδενοσίνης (ADP)] προς σχηματισμό σουκινικού ιόντος και τριφωσφορικής γουανοσίνης (GTP, ένωσης ανάλογης του ATP). Προτείνετε μηχανισμούς και για τα δύο στάδια.

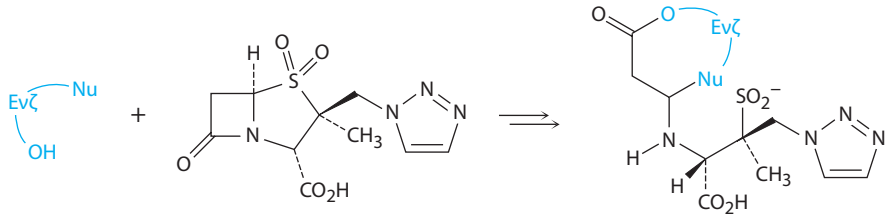


21-41 Ένα στάδιο κατά τη διαδικασία της *γλυκονεογένεσης*, μέσω της οποίας βιοσυντίθεται η γλυκόζη, είναι η μερική αναγωγή του 3-φωσφογλυκερικού ιόντος προς 3-φωσφορική γλυκεραλδεΰδη. Ο μετασχηματισμός αυτός πραγματοποιείται με φωσφορυλίωση από το ATP προς σχηματισμό 1,3-διφωσφογλυκερικού ιόντος, στη συνέχεια αντίδραση με μια ομάδα —SH ενός ενζύμου προς σχηματισμό ενός θειεστέρα δεσμευμένου στο ένζυμο και, τέλος, αναγωγή με NADH. Προτείνετε μηχανισμούς και για τις τρεις αντιδράσεις.



www.cup.gr

21-42 Τα βακτήρια συνήθως καθίστανται ανθεκτικά στις πενικιλλίνες και σε άλλα αντιβιοτικά με *β*-λακταμικό δακτύλιο (βλ. *Πρόσθετες γνώσεις* σε αυτό το κεφάλαιο), μέσω της βακτηριακής σύνθεσης ενζύμων που ονομάζονται *β*-λακταμάσες. Η ταζοβακτάμη, όμως, αντιδρά με τη *β*-λακταμάση και αναστέλλει τη δράση της, οπότε αποτρέπεται η εμφάνιση ανθεκτικότητας.



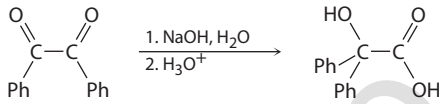
***β*-Λακταμάση** **Ταζοβακτάμη** **Προϊόν παγίδευσης *β*-λακταμάσης**

(α) Στο πρώτο στάδιο πραγματοποιείται διάνοιξη του *β*-λακταμικού δακτυλίου της ταζοβακτάμης από μια υδροξυλομάδα της *β*-λακταμάσης. Γράψτε τον μηχανισμό.

(β) Στο δεύτερο στάδιο πραγματοποιείται διάνοιξη του ετεροκυκλικού δακτυλίου της ταζοβακτάμης που περιέχει ένα άτομο θείου, προς σχηματισμό ενός ενδιάμεσου ιόντος ιμινίου. Γράψτε τον μηχανισμό.

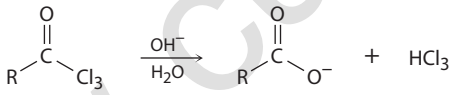
(γ) Το ενδιάμεσο ιόν ιμινίου υφίσταται κυκλοποίηση και σχηματίζεται το προϊόν παγίδευσης της *β*-λακταμάσης. Γράψτε τον μηχανισμό.

21-43 Η παρακάτω αντίδραση, που ονομάζεται *βενζιλική μετάθεση*, πραγματοποιείται μέσω τυπικών αντιδράσεων της καρβονυλομάδας. Προτείνετε τον μηχανισμό (Ph = φαινύλιο).



Βενζίλιο **Βενζιλικό οξύ**

21-44 Στην *ιωδοφορμική αντίδραση*, μια τριιωδομεθυλο κετόνη αντιδρά με υδατικό διάλυμα NaOH προς σχηματισμό ενός καρβοξυλικού ιόντος και ιωδοφορμίου (τριιωδομεθανίου). Προτείνετε τον μηχανισμό.

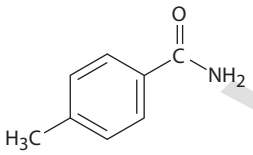


ΠΡΟΣΘΕΤΑ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ

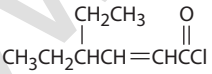
Ονοματολογία παραγώγων

21-45 Ονοματίστε κατά IUPAC τις παρακάτω ενώσεις:

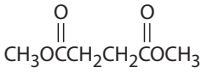
(α)



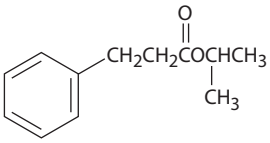
(β)



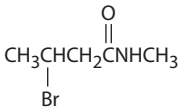
(γ)



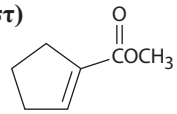
(δ)



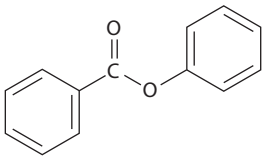
(ε)



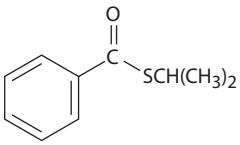
(στ)



(ζ)



(η)



21-46 Σχεδιάστε τις δομές που αντιστοιχούν στις παρακάτω ονομασίες:

(α) *p*-Βρωμοφαινυλακεταμίδιο **(β)** *m*-Βενζοϋλοβενζαμίδιο

(γ) 2,2-Διμεθυλοεξαναμίδιο **(δ)** Κυκλοεξανοκαρβοξυλικός κυκλοεξυλεστέρας

(ε) 2-Κυκλοβουτενοκαρβοξυλικός αιθυλεστέρας **(στ)** Σουκινικός ανυδρίτης

21-47 Σχεδιάστε και ονοματίστε ενώσεις που ανταποκρίνονται στις παρακάτω περιγραφές:

(α) Τρία χλωρίδια οξέων με μοριακό τύπο C_6H_9ClO

(β) Τρία αμίδια με μοριακό τύπο $C_7H_{11}NO$

www.cup.gr

Αντιδράσεις πυρηνόφιλης ακυλο υποκατάστασης

21-48 Προσδιορίστε το προϊόν, εφ' όσον σχηματίζεται κάποιο, στην αντίδραση ανάμεσα στο προπανοϋλο χλωρίδιο και στα παρακάτω αντιδραστήρια:

(α) $Li(Ph)_2Cu$ σε αιθέρα **(β)** $LiAlH_4$, κατόπιν H_3O^+

(γ) CH_3MgBr , κατόπιν H_3O^+ **(δ)** H_3O^+

(ε) Κυκλοεξανόλη **(στ)** Ανιλίνη **(ζ)** $CH_3CO_2^-Na^+$

21-49 Απαντήστε στο Πρόβλημα 21-48, αλλά για την αντίδραση των παραπάνω αντιδραστηρίων με τον προπανοϊκό μεθυλεστέρα.

21-50 Απαντήστε στο Πρόβλημα 21-48, αλλά για την αντίδραση των παραπάνω αντιδραστηρίων με το προπαναμίδιο.

21-51 Ποιο προϊόν θα αναμένατε να σχηματιστεί από την αντίδραση Grignard περίσσειας φαινυλομαγνησιο βρωμιδίου με τον ανθρακικό διμεθυλεστέρα, $CH_3OCO_2CH_3$;

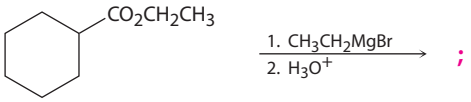
21-52 Πώς θα παρασκευάσετε τις παρακάτω ενώσεις από βουτανοϊκό οξύ;

(α) 1-Βουτανόλη **(β)** Βουτανάλη **(γ)** 1-Βρωμοβουτάνιο

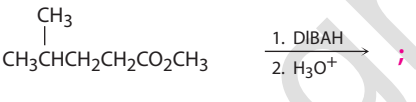
(δ) Πεντανονιτρίλιο **(ε)** 1-Βουτένιο **(στ)** *N*-Μεθυλοπενταναμίδιο

(ζ) 2-Εξανόνη **(η)** Βουτυλοβενζόλιο **(θ)** Βουτανονιτρίλιο

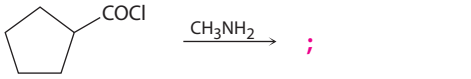
21-53 Προβλέψτε το προϊόν ή τα προϊόντα στις παρακάτω αντιδράσεις:

(α) 

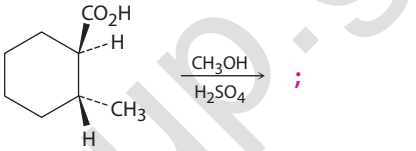
;

(β) 

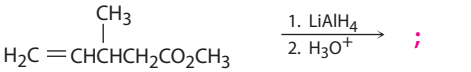
;

(γ) 

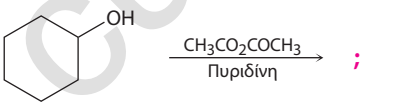
;

(δ) 

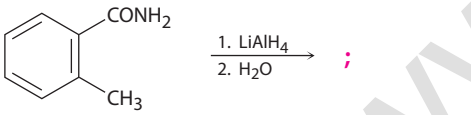
;

(ε) 

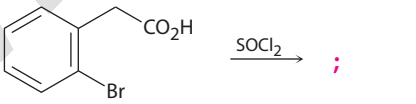
;

(στ) 

;

(ζ) 

;

(η) 

;

21-54 Για τη σαπωνοποίηση των οξικών αλκυλεστέρων σε υδατικό διάλυμα NaOH, έχει βρεθεί η παρακάτω σειρά δραστικότητας. Εξηγήστε.

$CH_3CO_2CH_3 > CH_3CO_2CH_2CH_3 > CH_3CO_2CH(CH_3)_2 > CH_3CO_2C(CH_3)_3$

21-55 Πώς ερμηνεύετε την παρατήρηση ότι η εστεροποίηση Fischer του 2,4,6-τριμεθυλοβενζοϊκού οξέος με μεθανόλη, παρουσία HCl, είναι ανεπιτυχής; Δεν σχηματίζεται εστέρας και το καρβοξυλικό οξύ ανακτάται αμετάβλητο. Ποια εναλλακτική μέθοδος εστεροποίησης θα ήταν επιτυχής;

21-56 Προτείνετε μεθόδους παρασκευής της ακετοφαινόνης (φαινυλο μεθυλο κετόνης) από τις παρακάτω ενώσεις.

(α) Βενζόλιο **(β)** Βρωμοβενζόλιο **(γ)** Βενζοϊκός μεθυλεστέρας

(δ) Βενζονιτρίλιο **(ε)** Στυρένιο

21-57 Από την κατεργασία του 5-αμινοπεντανοϊκού οξέος με DCC (δικυκλοεξυλοκαρβοδιιμίδιο) παράγεται μια λακτάμη. Γράψτε τη δομή του προϊόντος και τον μηχανισμό της αντίδρασης.

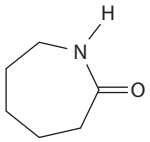
21-58 Όταν ο βενζοϊκός *αιθυλ*εστέρας θερμανθεί σε διαλύτη μεθανόλη που περιέχει καταλυτική ποσότητα HCl, σχηματίζεται βενζοϊκός *μεθυλ*εστέρας. Προτείνετε τον μηχανισμό της αντίδρασης.

21-59 Το *tert*-βουτοξυκαρβονυλο αζίδιο, ένα αντιδραστήριο που χρησιμοποιείται στη σύνθεση πρωτεϊνών, παρασκευάζεται με κατεργασία του *tert*-βουτοξυκαρβονυλο χλωριδίου με αζιδικό νάτριο (NaN_3). Προτείνετε τον μηχανισμό της αντίδρασης.

www.cup.gr

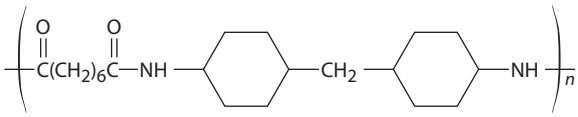
Πολυμερή σταδιακής ανάπτυξης

21-60 Το πολυμερές σταδιακής ανάπτυξης νάιλον 6 παρασκευάζεται από την καπρολακτάμη. Η αντίδραση περιλαμβάνει αρχικά την αντίδραση της καπρολακτάμης με H_2O, προς σχηματισμό ενός ενδιάμεσου αμινοξέος ανοικτής αλυσίδας, ενώ στη συνέχεια με θέρμανση σχηματίζεται το πολυμερές. Προτείνετε μηχανισμούς και για τα δύο στάδια και γράψτε τη δομή του νάιλον 6.



Καπρολακτάμη

21-61 Το *Qiana*, μια πολυαμιδική υφάνσιμη ίνα με υφή μεταξιού, έχει την παρακάτω δομή. Ποιες είναι οι μονάδες μονομερών που χρησιμοποιούνται στη σύνθεσή του;

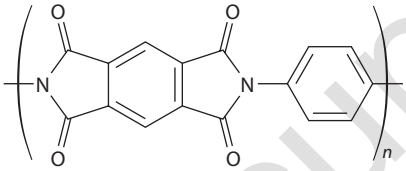


Qiana

21-62 Ποια είναι η δομή του πολυμερούς που σχηματίζεται κατά την κατεργασία της *β*-προπιολακτόνης με μικρή ποσότητα ιόντος υδροξειδίου;

***β*-Προπιολακτόνη**

21-63 Τα πολυϊμίδια που έχουν την παρακάτω δομή χρησιμοποιούνται ως επιστρώσεις σε γυαλί ή πλαστικό για να βελτιώσουν την αντοχή τους στη χάραξη. Πώς θα συνθέσετε ένα πολυϊμίδιο; (Δείτε το πρόβλημα 21-39).



Ένα πολυϊμίδιο

Φασματοσκοπία

21-64 Πώς θα διακρίνετε φασματοσκοπικά τις ενώσεις στα παρακάτω ζεύγη ισομερών; Να αναφέρετε ποιες διαφορές θα αναμένατε.

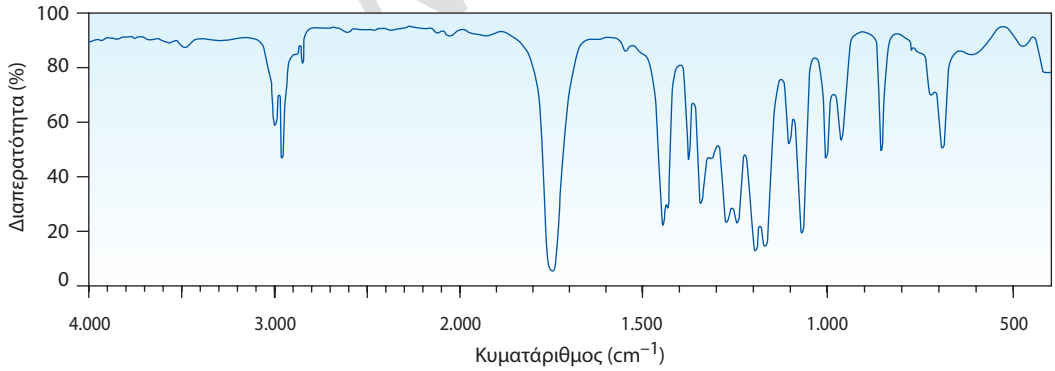
(α) *N*-Μεθυλοπροπαναμίδιο και *N*,*N*-διμεθυλοακεταμίδιο

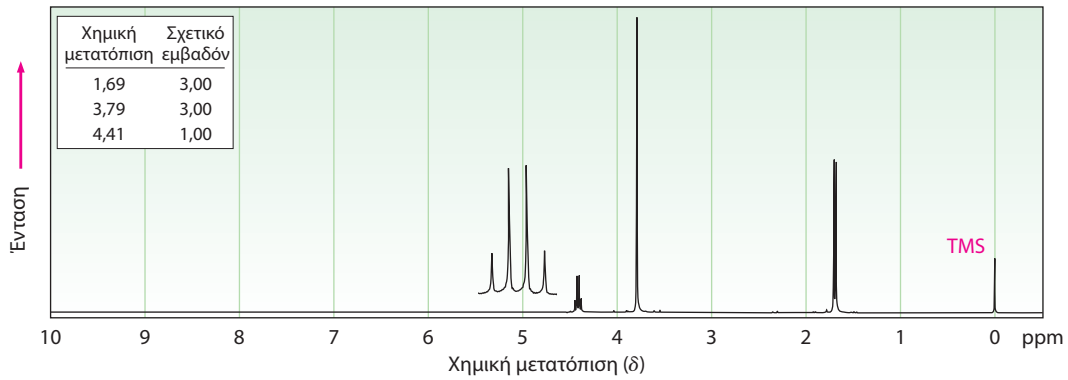
(β) 5-Υδροξυπεντανονιτρίλιο και κυκλοβουτανοκαρβοξαμίδιο

(γ) 4-Χλωροβουτανοϊκό οξύ και 3-μεθοξυπροπανοϋλο χλωρίδιο

(δ) Προπανοϊκός αιθυλεστέρας και οξικός προπυλεστέρας

21-65 Προτείνετε μια δομή για την ένωση $C_4H_7ClO_2$, η οποία έχει τα ακόλουθα φάσματα IR και ^{1}H NMR:



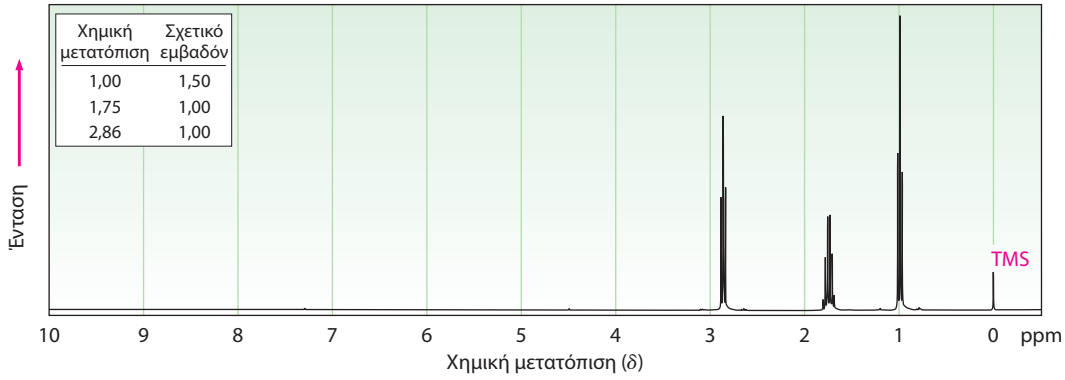


www.cup.gr

21-66 Προτείνετε δομές για τις ενώσεις με τα παρακάτω φάσματα ^{1}H NMR:

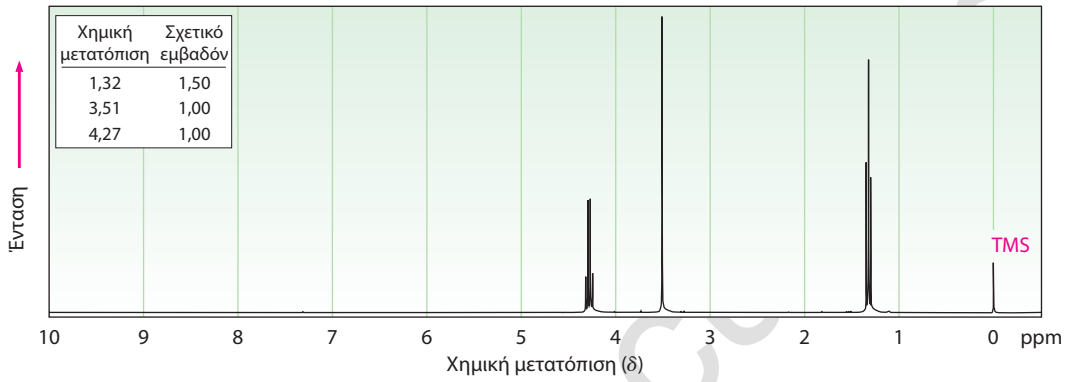
(α) C_4H_7ClO

IR: 1.810 cm^{-1}



(β) $C_5H_7NO_2$

IR: 2.250, 1.735 cm^{-1}

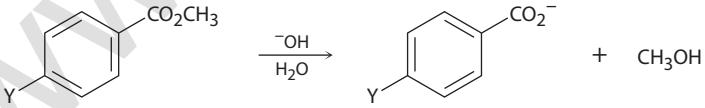


Γενικά προβλήματα

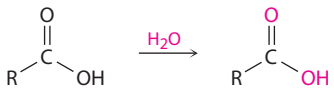
21-67 Για τη βασική υδρόλυση των *p*-υποκατεστημένων βενζοϊκών μεθυλεστέρων ισχύει η παρακάτω σειρά δραστικότητας:

$$Y = NO_2 > Br > H > CH_3 > OCH_3$$

Πώς εξηγείτε αυτή τη σειρά δραστικότητας; Πού περιμένετε να βρίσκονται σε αυτήν οι ομάδες Y = C≡N, Y = CHO και Y = NH_2;

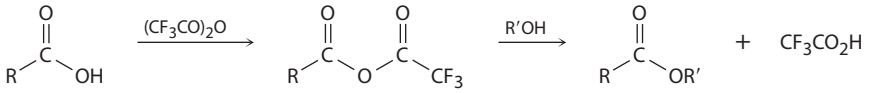


21-68 Όταν ένα καρβοξυλικό οξύ διαλυθεί σε ισοτοπικά επισημασμένο νερό, το ισότοπο ενσωματώνεται ταχύτατα *και στα δύο* άτομα οξυγόνου του καρβοξυλικού οξέος. Εξηγήστε.



21-69 Στην Ενότητα 21-6 αναφέρθηκε ότι έχουν πραγματοποιηθεί μηχανιστικές μελέτες στην υδρόλυση των εστέρων με τη χρήση προπανοϊκού αιθυλεστέρα επισημασμένου με ^{18}O στο αιθερικού τύπου άτομο οξυγόνου. Εάν διαθέτετε οξικό οξύ επισημασμένο με ^{18}O, προτείνετε μια σύνθεση του επισημασμένου προπανοϊκού αιθυλεστέρα.

21-70 Κατά την κατεργασία ενός καρβοξυλικού οξέος με τριφθοροξικό ανυδρίτη σχηματίζεται ένας μεικτός ανυδρίτης, ο οποίος αντιδρά ταχύτατα με μια αλκοόλη και σχηματίζεται ένας εστέρας:

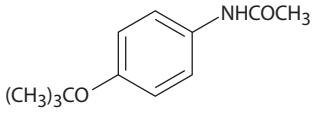


(α) Προτείνετε τον μηχανισμό σχηματισμού του μεικτού ανυδρίτη.

(β) Γιατί αυτός ο μεικτός ανυδρίτης είναι εξαιρετικά δραστικός;

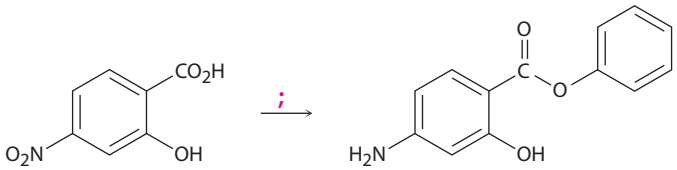
(γ) Γιατί ο μεικτός ανυδρίτης αντιδρά με τον τρόπο που αναφέρεται, και δεν σχηματίζονται εναλλακτικά τριφθοροξικός εστέρας και καρβοξυλικό οξύ;

21-71 Η βουτακετίνη είναι ένα αναλγητικό φάρμακο, το οποίο συντίθεται στη φαρμακοβιομηχανία από το *p*-φθορονιτροβενζόλιο. Προτείνετε μια συνθετική πορεία.



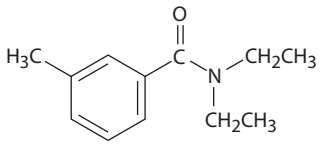
Βουτακετίνη

21-72 Ο 4-αμινοσαλικυλικός φαινυλεστέρας είναι ένα φάρμακο που χρησιμοποιείται στη θεραπεία της φυματίωσης. Προτείνετε έναν τρόπο σύνθεσης της ένωσης αυτής, με πρώτη ύλη το 4-νιτροσαλικυλικό οξύ.



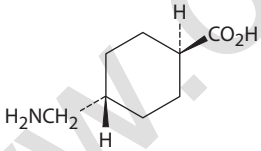
4-Νιτροσαλικυλικό οξύ **4-Αμινοσαλικυλικός φαινυλεστέρας**

21-73 Το *N*,*N*-διαιθυλο-*m*-τολουολοαμίδιο αποτελεί το δραστικό συστατικό πολλών εντομοαπωθητικών σκευασμάτων. Πώς θα πραγματοποιήσετε τη σύνθεση αυτής της ένωσης από το *m*-βρωμοτολουόλιο;



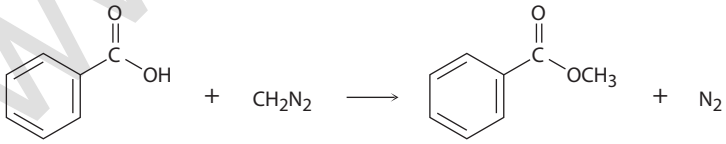
***N,N*-Διαιθυλο-*m*-τολουολοαμίδιο**

21-74 Το τρανεξαμικό οξύ, μια φαρμακευτική ουσία κατά της θρόμβωσης, παρασκευάζεται με πρώτη ύλη το *p*-μεθυλοβενζονιτρίλιο. Γράψτε τα στάδια που κατά τη γνώμη σας λαμβάνουν χώρα στη σύνθεσή του. (Αγνοήστε τον πιθανό σχηματισμό cis-trans ισομερών. Με θέρμανση στους 300°C, το cis μετατρέπεται στο σταθερότερο trans.)



Τρανεξαμικό οξύ

21-75 Μια μέθοδος που χρησιμοποιείται συχνά για την παρασκευή μεθυλεστέρων είναι η αντίδραση καρβοξυλικών οξέων με διαζωμεθάνιο, CH_2N_2:



Βενζοϊκό οξύ **Διαζωμεθάνιο** **Βενζοϊκός μεθυλεστέρας (100%)**

Η αντίδραση πραγματοποιείται σε δύο στάδια: (1) πρωτονίωση του διαζωμεθανίου από το καρβοξυλικό οξύ προς σχηματισμό μεθυλοδιαζωνιακού ιόντος, $CH_3N_2^+$ και καρβοξυλικού ιόντος, και (2) αντίδραση του καρβοξυλικού ιόντος με το $CH_3N_2^+$.

(α) Σχεδιάστε δύο δομές συντονισμού του διαζωμεθανίου και εξηγήστε το αποτέλεσμα της αντίδρασης του πρώτου σταδίου.

(β) Τι είδους αντίδραση λαμβάνει χώρα στο δεύτερο στάδιο;

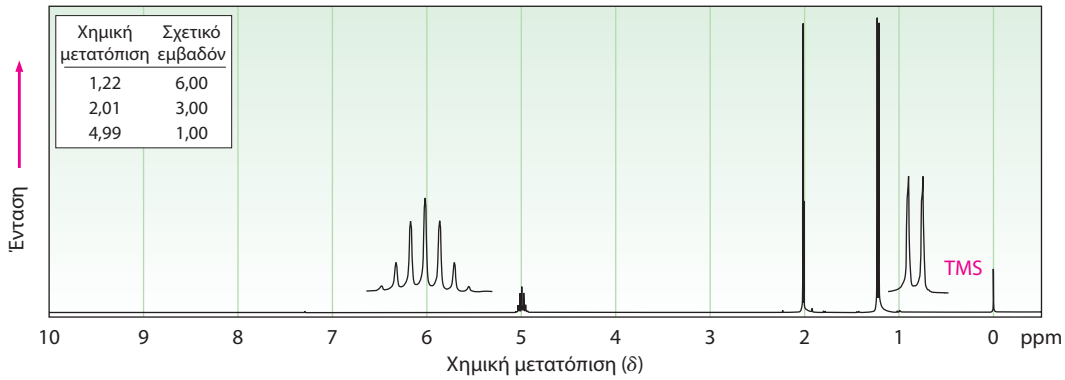
21-76 Γράψτε τη δομή του πολυμερούς που θα αναμένατε να σχηματιστεί από την αντίδραση του τερεφθαλικού διμεθυλεστέρα με μια τριόλη, όπως η γλυκερόλη. Ποιο δομικό χαρακτηριστικό έχει αυτό το νέο πολυμερές που δεν υπάρχει στο Dacron (Πίνακας 21-2); Πώς νομίζετε ότι επηρεάζει αυτό το νέο χαρακτηριστικό τις ιδιότητες του πολυμερούς;

www.cup.gr

21-77 Προτείνετε δομές για τις ενώσεις με τα παρακάτω φάσματα ^{1}H NMR:

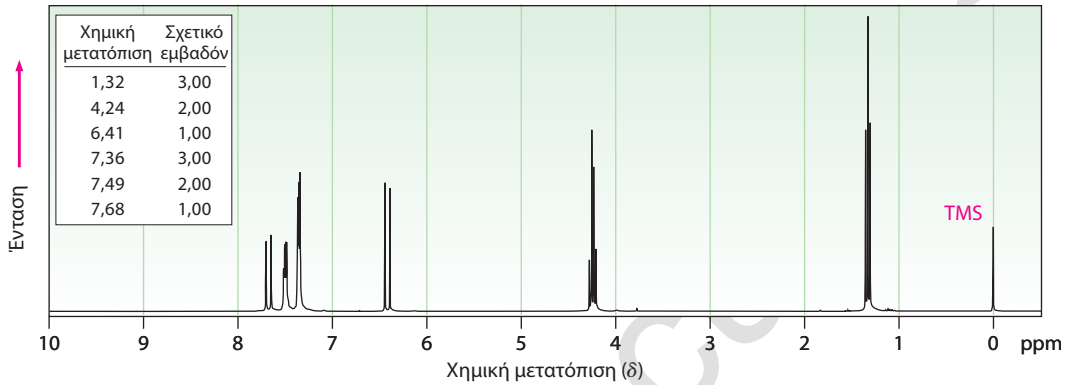
(α) $C_5H_{10}O_2$

IR: 1.735 cm^{-1}



(β) $C_{11}H_{12}O_2$

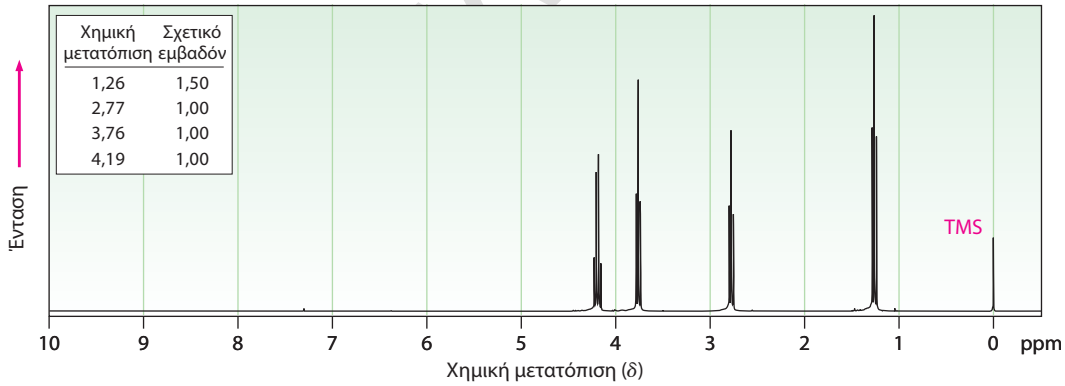
IR: 1.710 cm^{-1}



21-78 Προτείνετε δομές για τις ενώσεις με τα παρακάτω φάσματα ^{1}H NMR:

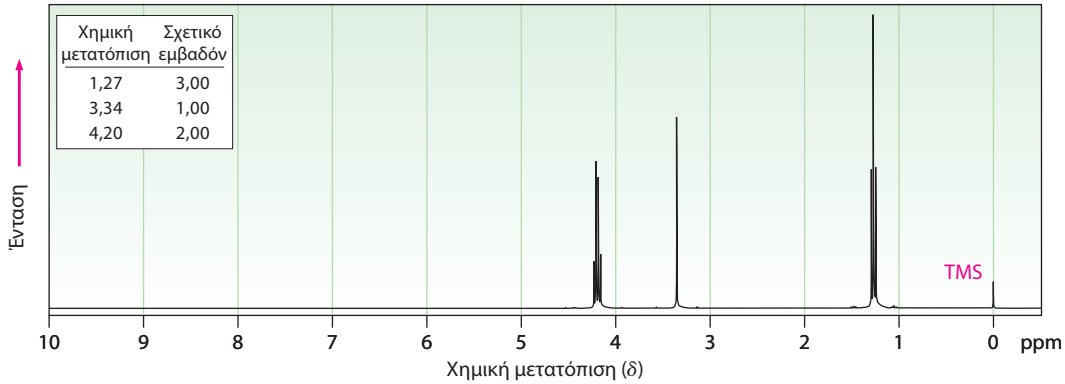
(α) $C_5H_9ClO_2$

IR: 1.735 cm^{-1}

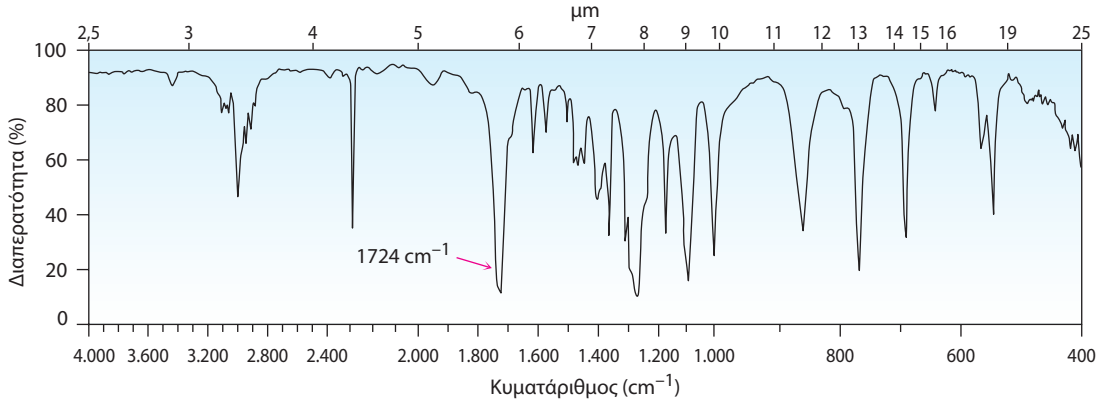


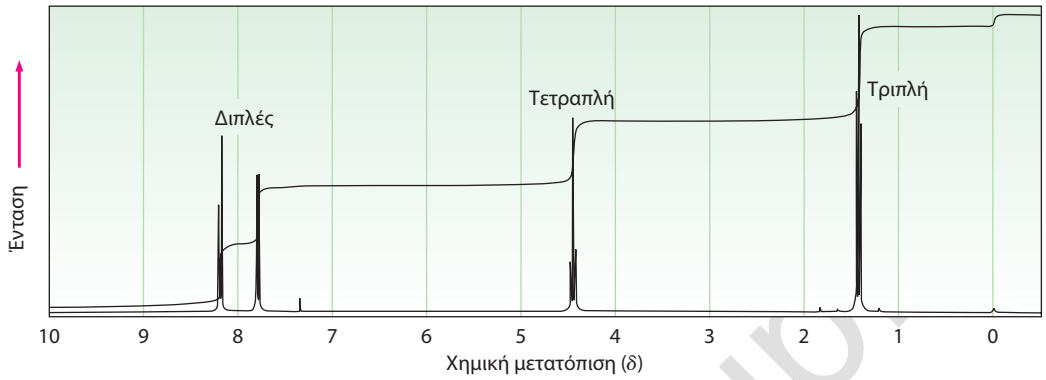
(β) $C_7H_{12}O_4$

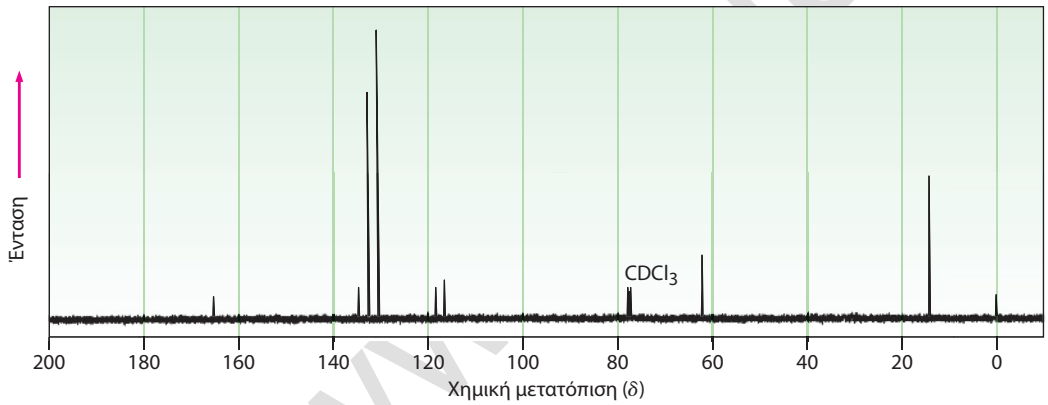
IR: 1.735 cm^{-1}



21-79 Προτείνετε μια δομή για την ένωση με μοριακό τύπο $C_{19}H_9NO_2$ που έχει τα παρακάτω φάσματα IR και NMR.







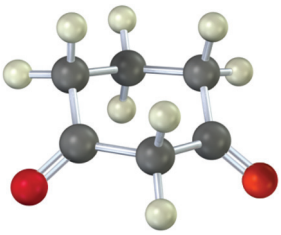
22 Αντιδράσεις *α*-υποκατάστασης καρβονυλίου

22-1 Σχεδιάστε τις δομές των ενολικών ταυτομερών στις παρακάτω ενώσεις:

(α) Κυκλοπεντανόνη **(β)** Θειοξικός μεθυλεστέρας
(γ) Οξικός αιθυλεστέρας **(δ)** Προπανάλη
(ε) Οξικό οξύ **(στ)** Φαινυλακετόνη

22-2 Πόσα όξινα υδρογόνα έχει καθεμία από τις ενώσεις του Προβλήματος 22-1; Ταυτοποιήστε τα.

22-3 Σχεδιάστε τις δομές όλων των μονο-ενολών του παρακάτω μορίου. Ποια περιμένετε να είναι η σταθερότερη; Εξηγήστε.



22-4 Γράψτε τον πλήρη μηχανισμό δευτερίωσης της ακετόνης κατά την κατεργασία της με D_3O^+.

$$CH_3\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}CH_3 \xrightarrow{D_3O^+} CH_3\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}CH_2D$$

22-5 Πώς θα παρασκευάσετε 1-πεντεν-3-όνη από 3-πεντανόνη;

22-6 Εάν στο τέλος της αντίδρασης Hell-Volhard-Zelinskii προστεθεί μεθανόλη αντί για H_2O, τότε σχηματίζεται ο αντίστοιχος εστέρας και όχι καρβοξυλικό οξύ. Δείξτε πώς θα πραγματοποιήσετε τον παρακάτω μετασχηματισμό και προτείνετε τον μηχανισμό σχηματισμού του εστέρα.

$$CH_3CH_2\underset{\underset{\displaystyle CH_3}{|}}{C}H\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}OH \xrightarrow{;} CH_3CH_2\underset{\underset{\displaystyle Br}{|}}{C}H\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{C}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}OCH_3$$

22-7 Αναγνωρίστε τα πιο όξινα υδρογόνα σε κάθε ένα από τα μόρια που ακολουθούν:

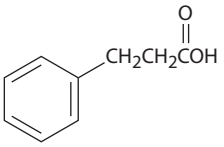
(α) CH_3CH_2CHO **(β)** $(CH_3)_3CCOCH_3$ **(γ)** CH_3CO_2H
(δ) Βενζαμίδιο **(ε)** $CH_3CH_2CH_2CN$ **(στ)** $CH_3CON(CH_3)_2$

22-8 Σχεδιάστε μια δομή συντονισμού για το ανιόν του ακετονιτριλίου, $^-{:}CH_2C{\equiv}N$, και εξηγήστε την παρατηρούμενη οξύτητα των νιτριλίων.

22-9 Γιατί κατά τη γνώμη σας οι *α*-αλογονώσεις των κετονών σε όξινο περιβάλλον λέμε ότι λαμβάνουν χώρα με *όξινα καταλυόμενο* μηχανισμό, ενώ για τις *α*-αλογονώσεις σε βασικό περιβάλλον λέμε ότι είναι *βασικά επαγόμενες*; Με άλλα λόγια, γιατί ο ρόλος της βάσης δεν είναι καταλυτικός αλλά απαιτείται ένα πλήρες ισοδύναμο για την ολοκλήρωση της αντίδρασης;

22-10 Πώς θα χρησιμοποιήσετε τη μηλονική σύνθεση για να παρασκευάσετε τις παρακάτω ενώσεις; Δείξτε όλα τα στάδια.

(α)



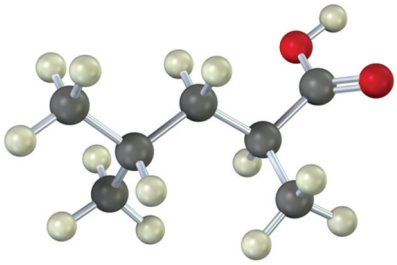
(β) $CH_3CH_2CH_2\underset{\underset{\displaystyle CH_3}{|}}{C}H\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}OH$

(γ) $CH_3\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{C}HCH_2CH_2\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}OH$

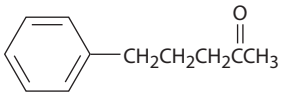
22-11 Μονοαλκυλιωμένα και διαλκυλιωμένα παράγωγα του οξικού οξέος μπορούν να παρασκευαστούν με μηλονική σύνθεση, όμως τριαλκυλιωμένα παράγωγα (R_3CCO_2H) δεν μπορούν να συντεθούν. Εξηγήστε.

www.cup.gr

22-12 Πώς θα χρησιμοποιήσετε τη μηλονική σύνθεση για να παρασκευάσετε την παρακάτω ένωση;

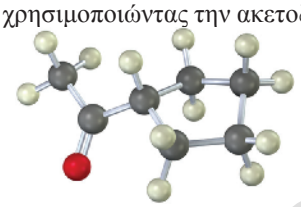


22-13 Ποια αλκυλαλογονίδια πρέπει να χρησιμοποιήσετε για να παρασκευάσετε τις ακόλουθες κετόνες με ακετοξική σύνθεση;

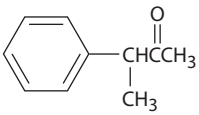
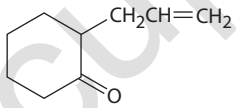
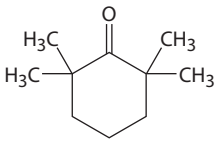
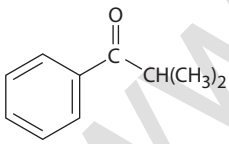
(α) $CH_3CH(CH_3)CH_2CH_2C(=O)CH_3$ **(β)** 

22-14 Ποιες από τις παρακάτω ενώσεις *δεν μπορούν* να παρασκευαστούν με ακετοξική σύνθεση; Εξηγήστε.
(α) Φαινυλακετόνη **(β)** Ακετοφαινόνη **(γ)** 3,3-Διμεθυλο-2-βουτανόνη

22-15 Πώς θα παρασκευάσετε την ακόλουθη ένωση χρησιμοποιώντας την ακετοξική σύνθεση;



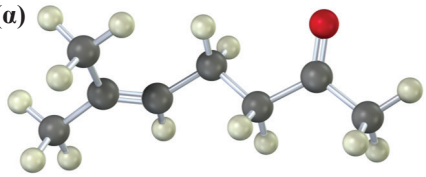
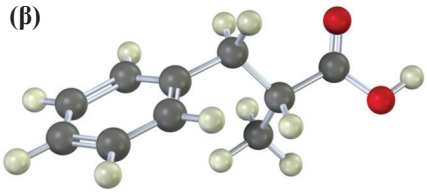
22-16 Πώς θα παρασκευάσετε τις ακόλουθες ενώσεις χρησιμοποιώντας μια αντίδραση αλκυλίωσης, ως αντίδραση «κλειδί» της σύνθεσής σας:

(α) 
(β) $CH_3CH_2CH_2CH(CH_2CH_3)C\equiv N$
(γ) 
(δ) 
(ε) 
(στ) $CH_3CH(CH_2CH_3)CH(CH_3)COCH_3$

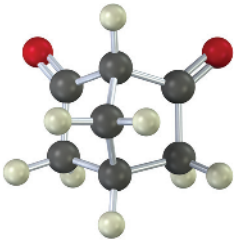
ΟΠΤΙΚΟΠΟΙΗΜΕΝΗ ΧΗΜΕΙΑ

(Τα προβλήματα 22-1 έως 22-16 εμφανίζονται στο κυρίως κείμενο του κεφαλαίου.)

22-17 Δείξτε τα στάδια για την παρασκευή κάθε μίας από τις παρακάτω ενώσεις με τη χρήση μηλονικής ή ακετοξικής σύνθεσης:

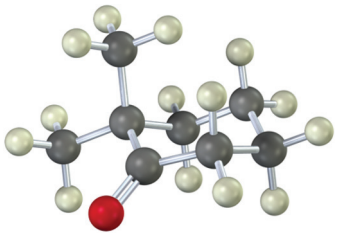
(α) 
(β) 

22-18 Σε αντίθεση με τις περισσότερες *β*-δικετόνες, η ακόλουθη *β*-δικετόνη δεν έχει ανιχνεύσιμη ενολική μορφή, και η οξύτητά της είναι παρόμοια με εκείνη της ακετόνης. Εξηγήστε.



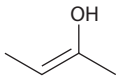
www.eup.gr

22-19 Για να είναι όξινο ένα συγκεκριμένο *α*-άτομο υδρογόνου, θα πρέπει ο δεσμός C—H να είναι παράλληλος προς τα *p* τροχιακά του διπλού δεσμού του C=O, δηλαδή κάθετος στο επίπεδο που ορίζει η καρβονυλομάδα. Αναγνωρίστε το πιο όξινο άτομο υδρογόνου στη διαμόρφωση της ακόλουθης δομής. Είναι αξονικό ή ισημερινό;

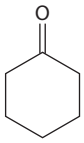


ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ ΜΗΧΑΝΙΣΜΩΝ

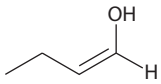
22-20 Για κάθε μία από τις παρακάτω αντιδράσεις σχεδιάστε το αντίστοιχο ταυτομερές στην ισορροπία κετόνης/ενόλης, καθώς και τον μηχανισμό ταυτομερείωσης.

(α) 

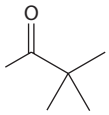
$\xrightarrow[H_2O]{\text{Καταλύτης } H_3O^+}$;

(β) 

$\xrightarrow[H_2O]{\text{Καταλύτης } H_3O^+}$;

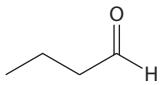
(γ) 

$\xrightarrow[H_2O]{\text{Καταλύτης } OH^-}$;

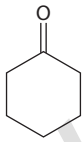
(δ) 

$\xrightarrow[H_2O]{\text{Καταλύτης } OH^-}$;

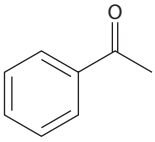
22-21 Προβλέψτε το προϊόν ή τα προϊόντα και γράψτε τον μηχανισμό για κάθε μία από τις παρακάτω αντιδράσεις.

(α) 

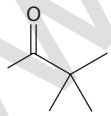
$\xrightarrow[CH_3CO_2H]{Br_2}$;

(β) 

$\xrightarrow[CH_3CO_2H]{Cl_2}$;

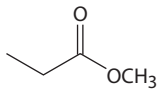
(γ) 

$\xrightarrow[CH_3CO_2H]{I_2}$;

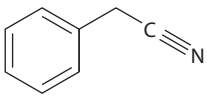
(δ) 

$\xrightarrow[CH_3CO_2H]{Br_2}$;

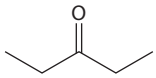
22-22 Προβλέψτε το προϊόν ή τα προϊόντα και γράψτε τον μηχανισμό για κάθε μία από τις παρακάτω αντιδράσεις.

(α) 

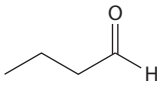
$\xrightarrow[2.\ CH_3CH_2Br]{1.\ LDA}$;

(β) 

$\xrightarrow[2.\ CH_3Br]{1.\ LDA}$;

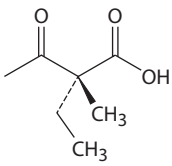
(γ) 

$\xrightarrow[2.\ PhCH_2Br]{1.\ LDA}$;

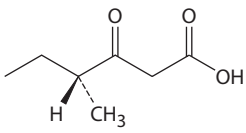
(δ) 

$\xrightarrow[2.\ CH_3CH_2I]{1.\ LDA}$;

22-23 Τα ακόλουθα δύο οπτικώς ενεργά *β*-κετο οξέα αποκαρβοξυλιώνονται κάτω από τις συνθήκες που εφαρμόζονται στην ακετοξική σύνθεση. Θα είναι τα προϊόντα αποκαρβοξυλίωσης (κετόνες) οπτικώς ενεργά; Γράψτε τον πλήρη μηχανισμό για να δικαιολογήσετε την απάντησή σας.

(α) 

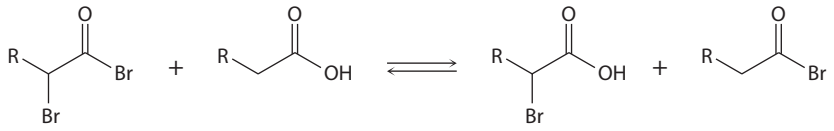
$\xrightarrow[\text{Θερμότητα}]{H_3O^+}$;

(β) 

$\xrightarrow[\text{Θερμότητα}]{H_3O^+}$;

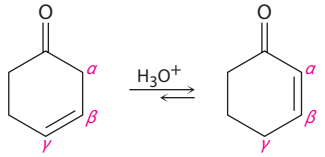
www.cup.gr

22-24 Στην αντίδραση Hell-Volhard-Zelinskii, απαιτείται μόνο καταλυτική ποσότητα PBr_3 εξαιτίας της παρακάτω ισορροπίας. Ανακαλέστε τον μηχανισμό αντίδρασης ενός καρβοξυλικού οξέος με το θειονυλο χλωρίδιο, και προτείνετε έναν μηχανισμό για την ισορροπία.

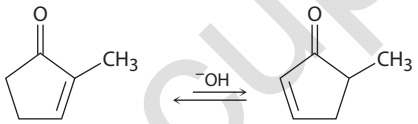


22-25 Όταν μια κετόνη αντιδράσει με ένα αλογόνο (X_2) παρουσία οξέος, το *α*-μονο-αλογονωμένο προϊόν σχηματίζεται σε μεγάλη απόδοση. Αντίθετα, κάτω από βασικές συνθήκες είναι εξαιρετικά απίθανο να απομονώσετε μονοαλογονωμένο προϊόν. Δώστε μια εξήγηση για αυτή τη διαφορά δραστικότητας.

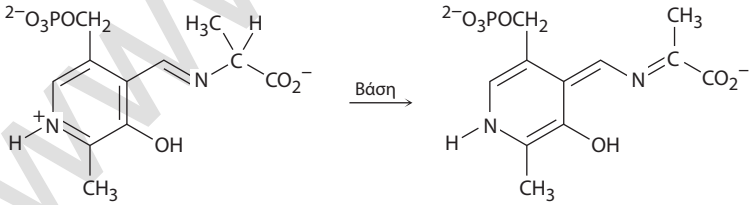
22-26 Κάτω από όξινες συνθήκες, οι μη συζυγιακές *β,γ*-ακόρεστες κετόνες, όπως η 3-κυκλοεξενόνη, βρίσκονται σε ισορροπία με τα συζυγιακά *α,β*-ακόρεστα ισομερή τους. Προτείνετε τον μηχανισμό αυτής της ισομερείωσης.



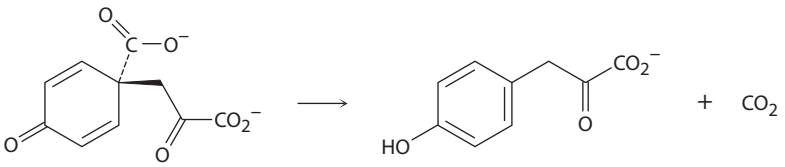
22-27 Μια συνέπεια της καταλυόμενης από βάσεις ισομερείωσης των ακόρεστων κετονών που αναφέρθηκε στο Πρόβλημα 22-26, είναι ότι οι 2-υποκατεστημένες 2-κυκλοπεντενόνες αλληλομετατρέπονται με τις 5-υποκατεστημένες 2-κυκλοπεντενόνες. Προτείνετε έναν μηχανισμό γι' αυτή την ισομερείωση.



22-28 Χρησιμοποιώντας καμπύλα βέλη προτείνετε έναν μηχανισμό για την ακόλουθη αντίδραση, η οποία αποτελεί ένα από τα στάδια του μεταβολισμού του αμινοξέος αλανίνη.

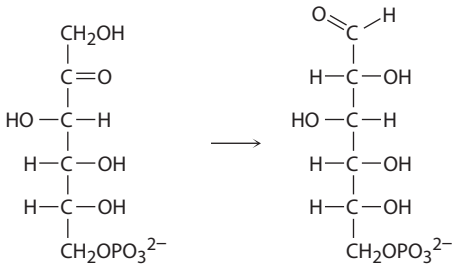


22-29 Χρησιμοποιώντας καμπύλα βέλη προτείνετε έναν μηχανισμό για την ακόλουθη αντίδραση, η οποία αποτελεί ένα από τα στάδια της βιοσύνθεσης του αμινοξέος τυροσίνη.



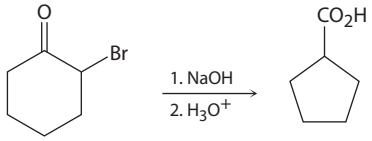
www.oup.gr

22-30 Ένα από τα τελευταία στάδια κατά τη βιοσύνθεση της γλυκόζης είναι η ισομερείωση της 6-φωσφορικής φρουκτόζης σε 6-φωσφορική γλυκόζη. Προτείνετε έναν μηχανισμό, χρησιμοποιώντας όξινη ή βασική κατάλυση.

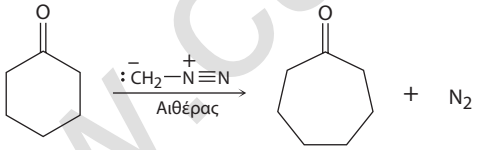


6-Φωσφορική φρουκτόζη **6-Φωσφορική γλυκόζη**

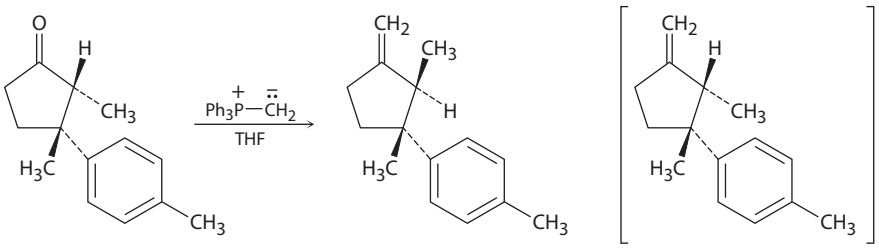
22-31 Η *αντίδραση Favorskii* περιλαμβάνει την κατεργασία μιας *α*-βρωμο κετόνης με μια βάση και σχηματίζεται ένα προϊόν με αποικοδομημένο τον δακτύλιο κατά ένα άτομο άνθρακα. Παραδείγματος χάριν, κατά την αντίδραση της 2-βρωμοκυκλοεξανόνης με υδατικό διάλυμα NaOH σχηματίζεται το κυκλοπεντανοκαρβοξυλικό οξύ. Προτείνετε έναν μηχανισμό.



22-32 Η κατεργασία μιας κυκλικής κετόνης με διαζωμεθάνιο αποτελεί μια μέθοδο *διεύρυνσης ενός δακτυλίου* κατά ένα άτομο άνθρακα. Παραδείγματος χάριν, κατά την αντίδραση της κυκλοεξανόνης με διαζωμεθάνιο προκύπτει κυλοεπτανόνη. Προτείνετε έναν μηχανισμό.

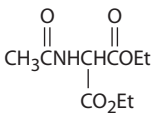


22-33 Το τελευταίο βήμα σε μια προσπάθεια σύνθεσης του λαυρενίου, ενός υδρογονάνθρακα που απομονώθηκε από το θαλάσσιο φύκος *Laurencia glandulifera,* περιελάμβανε την αντίδραση Wittig που παρατίθεται. Το προϊόν που απομονώθηκε ωστόσο, δεν ήταν το λαυρένιο αλλά ένα ισομερές του. Προτείνετε έναν μηχανισμό που να εξηγεί το μη αναμενόμενο, από στερεοχημική άποψη, αποτέλεσμα.



Λαυρένιο
(Δεν σχηματίστηκε)

22-34 Τα αμινοξέα μπορούν να παρασκευαστούν από την αντίδραση αλκυλαλογονιδίων με τον ακεταμιδομηλονικό διαιθυλεστέρα, ακολουθούμενη από θέρμανση του προϊόντος αλκυλίωσης σε υδατικό διάλυμα HCl. Πώς θα παρασκευάσετε την αλανίνη, $CH_3CH(NH_2)CO_2H$, ένα από τα είκοσι αμινοξέα που απαντούν στις πρωτεΐνες; Επίσης, προτείνετε τον μηχανισμό για την όξινα καταλυόμενη μετατροπή του αρχικού προϊόντος αλκυλίωσης στο αμινοξύ.

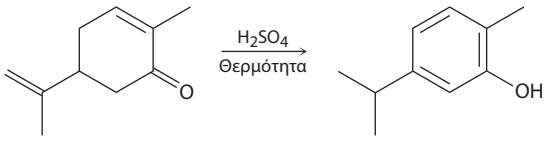


Ακεταμιδομηλονικός διαιθυλεστέρας

22-35 Τα αμινοξέα μπορούν επίσης να παρασκευαστούν μέσω μιας αλληλουχίας δύο σταδίων που περιλαμβάνει την αντίδραση Hell-Volhard-Zelinskii ενός καρβοξυλικού οξέος, ακολουθούμενη από κατεργασία του προϊόντος αυτής της αντίδρασης με αμμωνία. Πώς θα παρασκευάσετε λευκίνη, $(CH_3)_2CHCH_2CH(NH_2)CO_2H$; Προσδιορίστε επίσης τον μηχανισμό του δεύτερου σταδίου.

www.cup.gr

22-36 Κατά τη θέρμανση σε υδατικό διάλυμα θειικού οξέος, η καρβόνη μετατρέπεται στην καρβακρόλη. Προτείνετε τον μηχανισμό της ισομερείωσης.

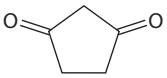


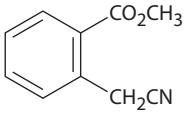
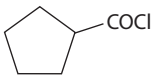
Καρβόνη **Καρβακρόλη**

ΠΡΟΣΘΕΤΑ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ

Οξύτητα των καρβονυλικών ενώσεων

22-37 Αναγνωρίστε όλα τα όξινα υδρογόνα ($pK_a < 25$) των παρακάτω ενώσεων:

(α) $CH_3CH_2CH(CH_3)C(=O)CH_3$ **(β)**  **(γ)** $HOCH_2CH_2C(=O)C\equiv CCH_3$

(δ)  **(ε)**  **(στ)** $CH_3CH_2C(=O)C(CH_3)=CH_2$

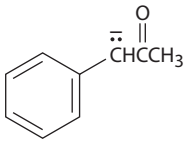
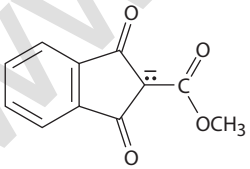
22-38 Κατατάξτε τις παρακάτω ενώσεις κατά σειρά αυξανόμενης οξύτητας:

(α) $CH_3CH_2CO_2H$ **(β)** CH_3CH_2OH **(γ)** $(CH_3CH_2)_2NH$

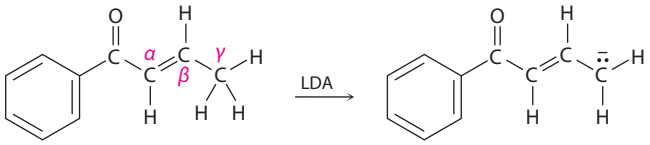
(δ) CH_3COCH_3 **(ε)** $CH_3C(=O)CH_2C(=O)CH_3$ **(στ)** CCl_3CO_2H

22-39 Γράψτε τις δομές συντονισμού των παρακάτω ανιόντων:

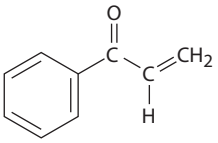
(α) $CH_3C(=O)\bar{C}HC(=O)CH_3$ **(β)** $CH_3CH=CH\bar{C}HC(=O)CH_3$ **(γ)** $N\equiv\bar{C}HC(=O)OCH_3$

(δ)  **(ε)** 

22-40 Κατά την κατεργασία της παρακάτω *α,β*-ακόρεστης καρβονυλικής ένωσης με βάση σχηματίζεται ένα ανιόν με απόσπαση ενός H^+ από τον *γ*-άνθρακα. Γιατί τα υδρογόνα του *γ*-άνθρακα είναι όξινα;



22-41 Η κατεργασία της 1-φαινυλο-2-προπενόνης με μια ισχυρή βάση όπως το LDA δεν οδηγεί στον σχηματισμό ενός ανιόντος, παρ' ότι η ένωση αυτή διαθέτει άτομο υδρογόνου στον άνθρακα δίπλα στο καρβονύλιο. Εξηγήστε.

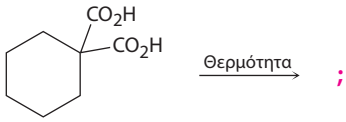


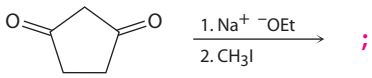
1-Φαινυλο-2-προπενόνη

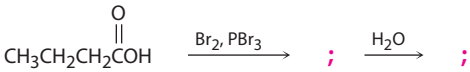
www.cup.gr

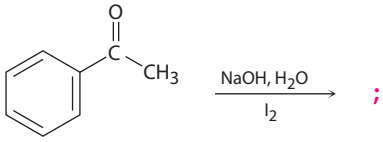
Αντιδράσεις α-υποκατάστασης

22-42 Προβλέψτε το προϊόν ή τα προϊόντα των παρακάτω αντιδράσεων:

(α) 

(β) 

(γ) 

(δ) 

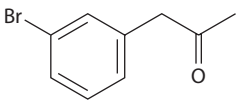
22-43 Ποιο(α) από τα παρακάτω μόρια μπορούν να παρασκευαστούν με μηλονική σύνθεση; Γράψτε το αλκυλαλογονίδιο που θα χρησιμοποιήσετε σε κάθε περίπτωση.

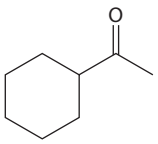
(α) Πεντανοϊκός αιθυλεστέρας **(β)** 3-Μεθυλοβουτανοϊκός αιθυλεστέρας

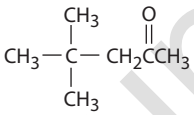
(γ) 2-Μεθυλοβουτανοϊκός αιθυλεστέρας

(δ) 2,2-Διμεθυλοπροπανοϊκός αιθυλεστέρας

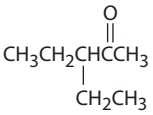
22-44 Μπορούν τα παρακάτω μόρια να παρασκευαστούν με ακετοξική σύνθεση; Εξηγήστε.

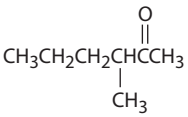
(α) 

(β) 

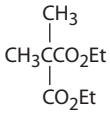
(γ) 

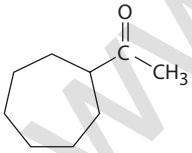
22-45 Πώς θα παρασκευάσετε τις ακόλουθες κετόνες χρησιμοποιώντας την ακετοξική σύνθεση;

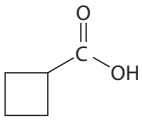
(α) 

(β) 

22-46 Πώς θα παρασκευάσετε τις παρακάτω ενώσεις χρησιμοποιώντας είτε την ακετοξική είτε τη μηλονική σύνθεση;

(α) 

(β) 

(γ) 

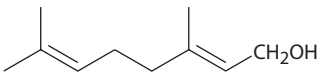
(δ)

22-47 Ποιες από τις ακόλουθες ενώσεις μπορούν να πραγματοποιήσουν αλοφορμική αντίδραση;

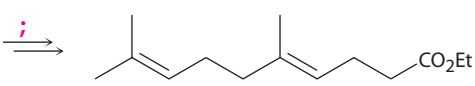
(α) CH_3COCH_3 **(β)** Ακετοφαινόνη **(γ)** CH_3CH_2CHO

(δ) CH_3CO_2H **(ε)** $CH_3C{\equiv}N$

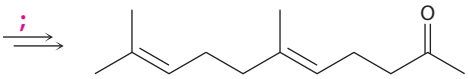
22-48 Πώς θα μετατρέψετε τη γερανιόλη σε γερανυλοξικό αιθυλεστέρα και σε γερανυλακετόνη;



Γερανιόλη



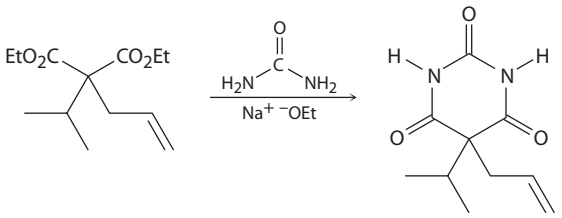
Γερανυλοξικός αιθυλεστέρας



Γερανυλακετόνη

www.cup.gr

22-49 Η απροβαρβιτάλη, ένα βαρβιτουρικό που παλαιότερα χρησιμοποιούνταν στην αντιμετώπιση της αϋπνίας, συντίθεται σε τρία στάδια με πρώτη ύλη τον μηλονικό διαιθυλεστέρα. Δείξτε πώς θα συνθέσετε το απαραίτητο διαλκυλιωμένο μηλονικό ενδιάμεσο και ύστερα προτείνετε έναν μηχανισμό για την αντίδραση αυτού του ενδιαμέσου με την ουρία, προς σχηματισμό της απροβαρβιτάλης.



Απροβαρβιτάλη

Γενικά προβλήματα

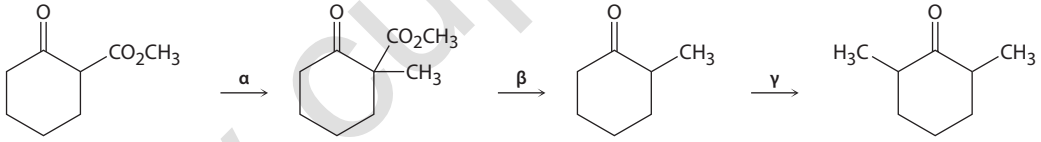
22-50 Ένας τρόπος για να εξακριβωθεί ο αριθμός των όξινων υδρογόνων μιας ένωσης είναι, μετά από κατεργασία με NaOD σε D_2O, να απομονωθεί το προϊόν και να προσδιοριστεί το μοριακό του βάρος με φασματομετρία μαζών. Παραδείγματος χάριν, εάν η κυκλοεξανόνη υποστεί κατεργασία με NaOD σε D_2O, το προϊόν έχει μοριακό βάρος MB = 102. Εξηγήστε το αποτέλεσμα.

22-51 Όταν η οπτικώς ενεργή (*R*)-2-μεθυλοκυκλοεξανόνη υποστεί κατεργασία σε υδατικό διάλυμα είτε βάσης είτε οξέος, υφίσταται ρακεμοποίηση. Εξηγήστε.

22-52 Θα αναμένατε η οπτικώς ενεργή (*S*)-3-μεθυλοκυκλοεξανόνη να ρακεμοποιείται όταν υποστεί κατεργασία σε υδατικό διάλυμα είτε βάσης είτε οξέος, κατ' αντιστοιχία με τη 2-μεθυλοκυκλοεξανόνη (Πρόβλημα 22-51); Εξηγήστε.

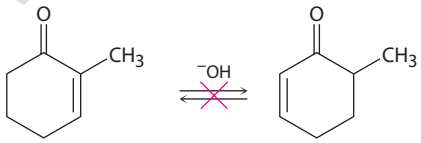
22-53 Όταν ένα οπτικώς ενεργό καρβοξυλικό οξύ όπως το (*R*)-2-φαινυλοπροπανοϊκό οξύ βρωμιωθεί στην *α*-θέση κάτω από τις συνθήκες της αντίδρασης Hell-Volhard-Zelinksii, θα είναι το προϊόν οπτικώς ενεργό ή ρακεμικό; Εξηγήστε.

22-54 Συμπληρώστε τα αντιδραστήρια **α**-**γ** στο ακόλουθο σχήμα:

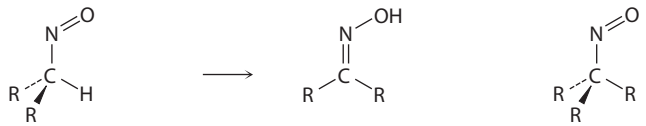


22-55 Η αλληλομετατροπή των ακόρεστων κετονών που περιγράφεται στο Πρόβλημα 22-26 καταλύεται και από βάσεις. Εξηγήστε.

22-56 Παρ' ότι οι 2-υποκατεστημένες 2-κυκλοπεντενόνες βρίσκονται σε βασικά καταλυόμενη ισορροπία με τις ισομερείς 5-υποκατεστημένες 2-κυκλοπεντενόνες (Πρόβλημα 22-55), δεν παρατηρείται ανάλογη ισομερείωση στις 2-υποκατεστημένες 2-κυκλοεξενόνες. Εξηγήστε.



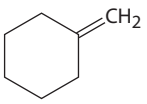
22-57 Οι πρωτοταγείς και δευτεροταγείς νιτροζο ενώσεις είναι ασταθείς και σε όλες τις προσπάθειες απομόνωσής τους διαπιστώθηκε ότι μετασχηματίζονται σε οξίμες. Αντίθετα, οι τριτοταγείς νιτροζο ενώσεις είναι σταθερές. Εξηγήστε.



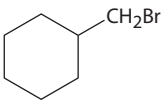
1° ή 2° νιτροζο ενώσεις (ασταθείς) **Οξίμη** **3° νιτροζο ένωση (σταθερή)**

22-58 Πώς θα παρασκευάσετε τις παρακάτω ενώσεις από κυκλοεξανόνη; Είναι πιθανόν να χρειάζονται περισσότερα από ένα στάδια.

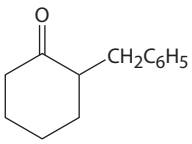
(α)



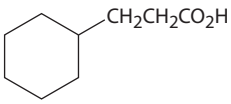
(β)



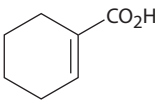
(γ)



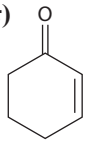
(δ)



(ε)



(στ)

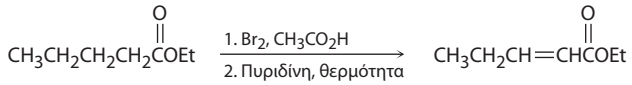


www.cup.gr

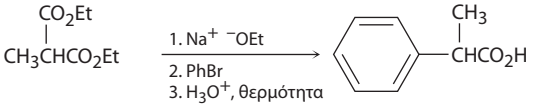
22-59 Τα δύο ισομερή *cis*- και *trans*-4-*tert*-βουτυλο-2-μεθυλοκυκλοεξανόνη αλληλομετατρέπονται κατά την κατεργασία τους με βάση. Ποιο ισομερές πιστεύετε ότι είναι το πιο σταθερό και γιατί;

22-60 Οι παρακάτω συνθετικές πορείες είναι λανθασμένες. Πού είναι το λάθος σε καθεμία από αυτές;

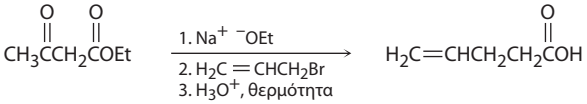
(α)



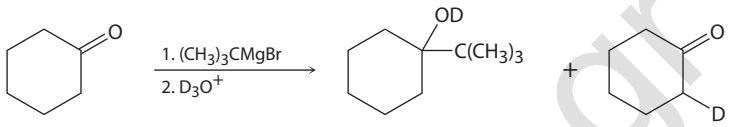
(β)



(γ)



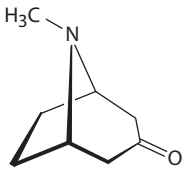
22-61 Κατά την αντίδραση Grignard του *tert*-βουτυλομαγνησιο βρωμιδίου με κυκλοεξανόνη, το αναμενόμενο προϊόν προσθήκης σχηματίστηκε σε απόδοση μόλις 1%, ενώ η κυκλοεξανόνη ανακτήθηκε κατά 99%. Ωστόσο, εάν στο μείγμα της αντίδρασης προστεθεί D_3O^+ αντί για H_3O^+, η κυκλοεξανόνη που ανακτήθηκε διαπιστώθηκε ότι περιέχει ένα άτομο δευτερίου. Εξηγήστε.



1% **99%**

22-62 Οι κετόνες αντιδρούν αργά με το φαινυλοσεληνυλο χλωρίδιο (PhSeCl) παρουσία HCl και σχηματίζονται *α*-φαινυλοσεληνυλο κετόνες. Προτείνετε έναν μηχανισμό γι' αυτή την όξινα καταλυόμενη αντίδραση *α*-υποκατάστασης.

22-63 Τουλάχιστον από τον 16ο αιώνα, οι Ίνκα μασούσαν τα φύλλα του θάμνου της κόκας, *Erythroxylon coca*, για να αντιμετωπίσουν τη σωματική εξάντληση. Χημικές μελέτες της *Erythroxylon coca* από τον Friedrich Wöhler το 1862 οδήγησαν στην ανακάλυψη της *κοκαΐνης*, $C_{17}H_{21}NO_4$, που είναι το ενεργό συστατικό της κόκας. Κατά τη βασική υδρόλυση της κοκαΐνης σχηματίζονται μεθανόλη, βενζοϊκό οξύ και μια ένωση που ονομάζεται *εκγονίνη*, $C_9H_{15}NO_3$. Με οξείδωση της εκγονίνης από CrO_3 σχηματίζεται ένα κετο οξύ το οποίο κατά τη θέρμανσή του υφίσταται απώλεια CO_2 και μετατρέπεται σε τροπινόνη.



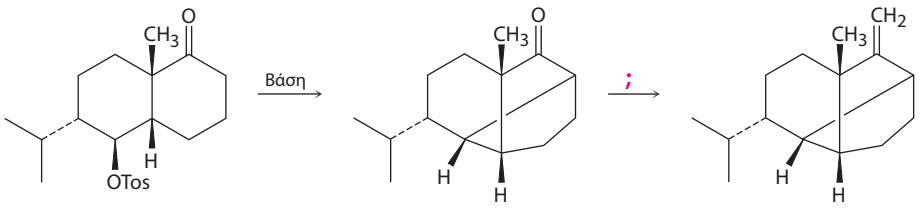
Τροπινόνη

(α) Ποια είναι η πιθανή δομή του κετο οξέος;

(β) Ποια είναι η πιθανή δομή της εκγονίνης; (Αγνοήστε τα πιθανά διαστερεομερή.)

(γ) Ποια είναι η πιθανή δομή της κοκαΐνης; (Αγνοήστε τα πιθανά διαστερεομερή.)

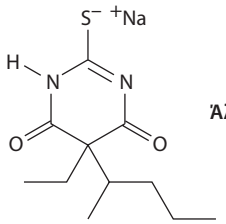
22-64 Το στάδιο «κλειδί» σε μια δημοσιευμένη εργαστηριακή σύνθεση του σατιβενίου, ενός υδρογονάνθρακα ο οποίος απομονώθηκε από τον μύκητα *Helminthosporium sativum*, περιλαμβάνει την ακόλουθη κατεργασία ενός κετο τοσυλεστέρα με βάση. Τι είδους αντίδραση συμβαίνει; Πώς θα ολοκληρώσετε τη σύνθεση;



Ένας κετο τοσυλεστέρας **Σατιβένιο**

www.cup.gr

22-65 Το άλας της πεντοθάλης με νάτριο είναι ένα βαρβιτουρικό παράγωγο το οποίο χρησιμοποιείται ως μικρής χρονικής διάρκειας γενικό αναισθητικό, ενώ είναι ευρέως γνωστό και ως «ορός της αλήθειας». Παρασκευάζεται όπως και τα υπόλοιπα βαρβιτουρικά (βλ. *Πρόσθετες γνώσεις* στο τέλος αυτού του κεφαλαίου), με τη χρήση θειουρίας, $(H_2N)_2C{=}S$, αντί για ουρία. Πώς θα παρασκευάσετε το άλας με νάτριο της πεντοθάλης;

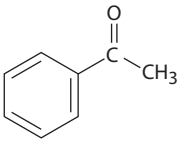
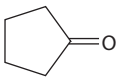


Άλας με νάτριο της πεντοθάλης

www.cup.gr

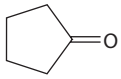
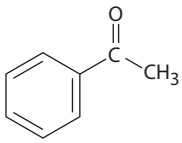
23 Αντιδράσεις καρβονυλικής συμπύκνωσης

23-1 Προβλέψτε το προϊόν της αλδολικής αντίδρασης κάθε μιας από τις ακόλουθες ενώσεις:

(α) $CH_3CH_2CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}H$ **(β)**  **(γ)** 

23-2 Χρησιμοποιώντας καμπύλα βέλη για να υποδείξετε τη ροή των ηλεκτρονίων σε κάθε βήμα, δείξτε πώς λαμβάνει χώρα η βασικά καταλυόμενη ρετρο-αλδολική (αντίστροφη) αντίδραση της 4-υδροξυ-4-μεθυλο-2-πεντανόνης προς σχηματισμό δύο ισοδυνάμων ακετόνης.

23-3 Ποια ενόνη θα αναμένατε να σχηματιστεί από την αλδολική συμπύκνωση κάθε μιας από τις παρακάτω ενώσεις;

(α)  **(β)**  **(γ)** $CH_3\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}HCH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}H$

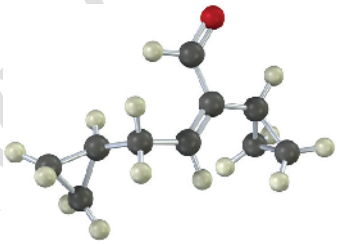
23-4 Η αλδολική συμπύκνωση της 3-μεθυλοκυκλοεξανόνης οδηγεί σε ένα μείγμα δύο προϊόντων ενόνης, χωρίς να προσμετρώνται τα γεωμετρικά ισομερή των διπλών δεσμών. Σχεδιάστε τις ενόνες.

23-5 Ποιες από τις παρακάτω ενώσεις είναι προϊόντα αλδολικής συμπύκνωσης; Ποια είναι η πρόδρομη αλδεΰδη ή κετόνη σε κάθε περίπτωση;

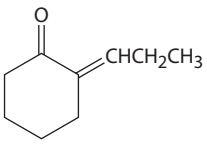
(α) 2-Υδροξυ-2-μεθυλοπεντανάλη **(β)** 5-Αιθυλο-4-μεθυλο-4-επτεν-3-όνη

23-6 Η 1-βουτανόλη παρασκευάζεται σε βιομηχανική κλίμακα με μια διαδικασία που ξεκινά με αλδολική αντίδραση. Γράψτε τα στάδια που πραγματοποιούνται.

23-7 Πώς θα συνθέσετε την ακόλουθη ένωση χρησιμοποιώντας μια αλδολική αντίδραση;

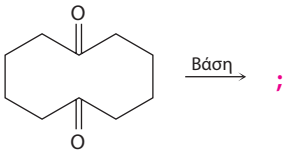


23-8 Ποιες από τις παρακάτω ενώσεις θα μπορούσαν να παρασκευαστούν από μια μεικτή αλδολική αντίδραση; Γράψτε τα αντιδρώντα τα οποία θα χρησιμοποιήσετε σε κάθε περίπτωση.

(α) $C_6H_5CH{=}CH\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3$ **(β)** $C_6H_5\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}{=}CH\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3$ **(γ)** 

23-9 Κατεργασία με βάση μιας 1,3-δικετόνης, όπως η 2,4-πεντανοδιόνη, δεν οδηγεί στον σχηματισμό προϊόντος αλδολικής συμπύκνωσης. Εξηγήστε.

23-10 Ποιο προϊόν θα αναμένατε να σχηματιστεί από την κατεργασία της 1,6-κυκλοδεκανοδιόνης με βάση;



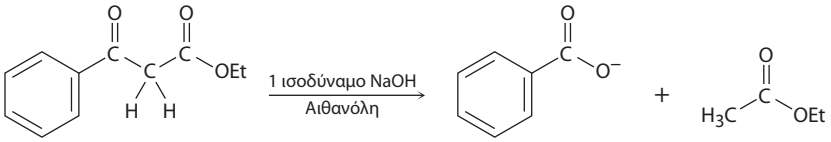
1,6-Κυκλοδεκανοδιόνη

23-11 Γράψτε τα προϊόντα που θα αναμένατε να σχηματιστούν από την αντίδραση συμπύκνωσης Claisen των παρακάτω εστέρων:

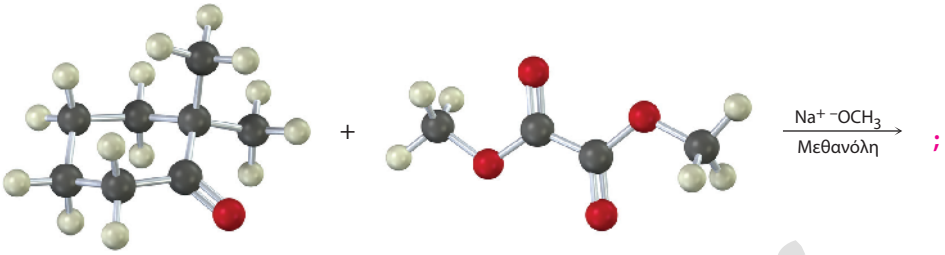
(α) $(CH_3)_2CHCH_2CO_2Et$ **(β)** Φαινυλοξικός αιθυλεστέρας **(γ)** Κυκλοεξυλοξικός αιθυλεστέρας

www.cup.gr

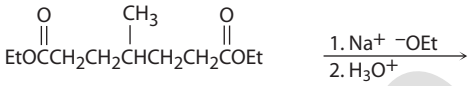
23-12 Όπως φαίνεται στην Εικόνα 23-4, η αντίδραση Claisen είναι αντιστρεπτή. Αυτό σημαίνει ότι ένας *β*-κετο εστέρας μπορεί να διασπαστεί με επίδραση βάσης σε δύο διαφορετικά μόρια. Χρησιμοποιώντας καμπύλα βέλη που να δείχνουν τη ροή των ηλεκτρονίων, γράψτε τον μηχανισμό αυτής της διάσπασης.



23-13 Ποιο προϊόν θα αναμένατε από την ακόλουθη μεικτή αντίδραση τύπου Claisen;



23-14 Ποιο προϊόν θα αναμένατε από την παρακάτω αντίδραση;

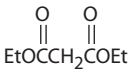


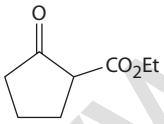
23-15 Η κυκλοποίηση Dieckmann του 3-μεθυλοεπτανοδιοϊκού διαιθυλεστέρα οδηγεί σε μείγμα δύο *β*-κετο εστέρων. Ποια είναι η δομή τους και γιατί σχηματίζεται μείγμα προϊόντων;

23-16 Ποιο προϊόν προκύπτει από τη βασικά καταλυόμενη αντίδραση Michael της 2,4-πεντανοδιόνης με κάθε έναν από τους παρακάτω *α,β*-ακόρεστους δέκτες;

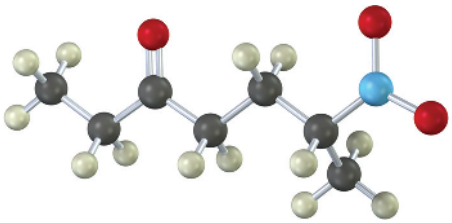
(α) 2-Κυκλοεξενόνη **(β)** Προπενονιτρίλιο **(γ)** 2-Βουτενοϊκός αιθυλεστέρας

23-17 Ποιο προϊόν σχηματίζεται από τη βασικά καταλυόμενη αντίδραση Michael της 3-βουτεν-2-όνης με κάθε έναν από τους παρακάτω πυρηνόφιλους δότες;

(α) 

(β) 

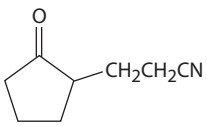
23-18 Πώς θα παρασκευάσετε την ακόλουθη ένωση χρησιμοποιώντας μια αντίδραση Michael;

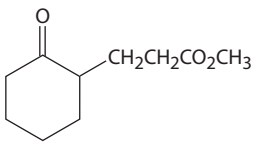


23-19 Ποιο προϊόν θα προκύψει από την αντίδραση της εναμίνης η οποία παρασκευάστηκε από την κυκλοπεντανόνη και την πυρρολιδίνη, με τους ακόλουθους *α,β*-ακόρεστους δέκτες, ακολουθούμενη από υδρόλυση;

(α) $H_2C{=}CHCO_2Et$ **(β)** $H_2C{=}CHCHO$ **(γ)** $CH_3CH{=}CHCOCH_3$

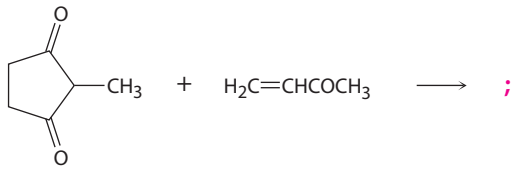
23-20 Δείξτε πώς μπορεί να χρησιμοποιηθεί η αντίδραση Stork για την παρασκευή κάθε μιας από τις παρακάτω ενώσεις:

(α) 

(β) 

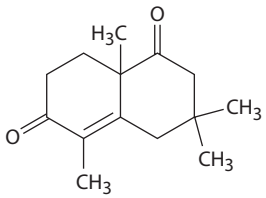
www.cup.gr

23-21 Ποιο προϊόν θα αναμένατε να σχηματιστεί από την αντίδραση Robinson της 2-μεθυλο-1,3-κυκλοπεντανοδιόνης με την 3-βουτεν-2-όνη;



2-Μεθυλο-1,3-κυκλο-πεντανοδιόνη **3-Βουτεν-2-όνη**

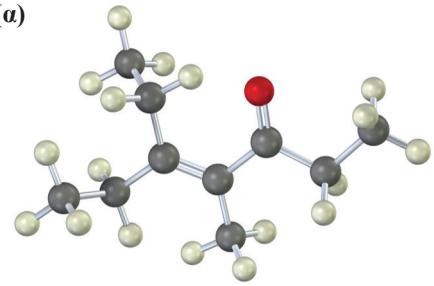
23-22 Πώς θα παρασκευάσετε την ακόλουθη ένωση χρησιμοποιώντας την αντίδραση κυκλοποίησης Robinson μεταξύ μιας *β*-δικετόνης και μιας *α,β*-ακόρεστης κετόνης; Σχεδιάστε τις δομές των δύο αντιδρώντων και του ενδιάμεσου προϊόντος της προσθήκης Michael.



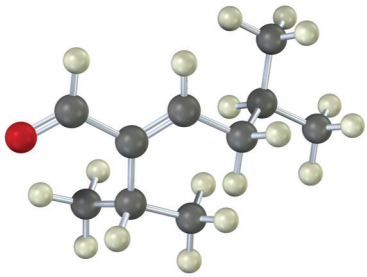
ΟΠΤΙΚΟΠΟΙΗΜΕΝΗ ΧΗΜΕΙΑ

23-23 Από ποιες κετόνες ή αλδεΰδες μπορεί να έχουν παρασκευαστεί οι ακόλουθες ενόνες μέσω αλδολικών αντιδράσεων;

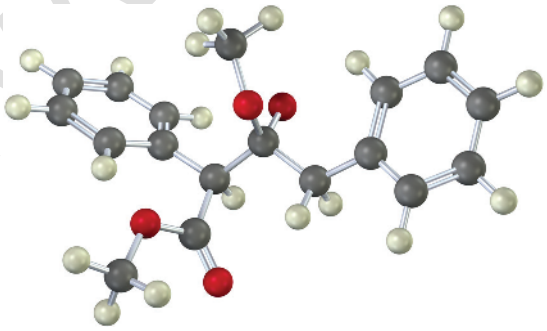
(α)



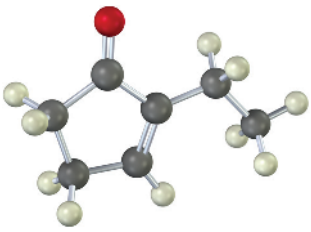
(β)



23-24 Η ακόλουθη δομή αντιπροσωπεύει το ενδιάμεσο που σχηματίζεται από την προσθήκη του ενολικού ιόντος ενός εστέρα σε ένα δεύτερο μόριο εστέρα. Προσδιορίστε το αντιδρών, την αποχωρούσα ομάδα και το προϊόν.

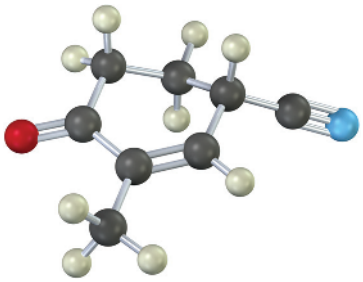


23-25 Το παρακάτω μόριο σχηματίστηκε από μια ενδομοριακή αλδολική αντίδραση. Ποια πρόδρομη δικαρβονυλική ένωση χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή του;



www.i.gr

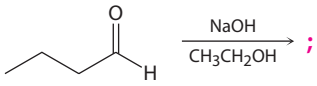
23-26 Το ακόλουθο μόριο σχηματίστηκε από μια αντίδραση κυκλοποίησης Robinson. Ποια αντιδρώντα χρησιμοποιήθηκαν;



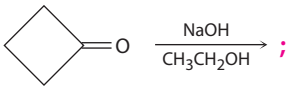
ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ ΜΗΧΑΝΙΣΜΩΝ

23-27 Προβλέψτε το προϊόν προσθήκης για κάθε μία από τις παρακάτω αντιδράσεις και γράψτε τον μηχανισμό.

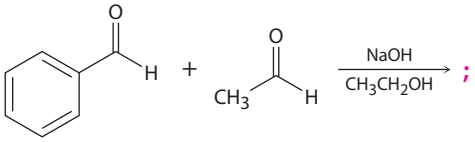
(α)



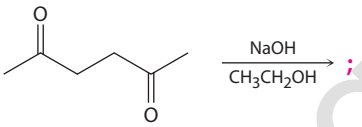
(β)



(γ)



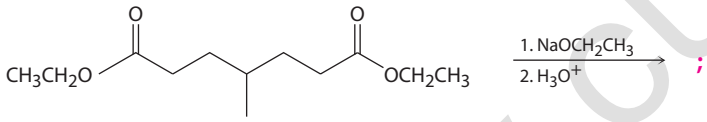
(δ)



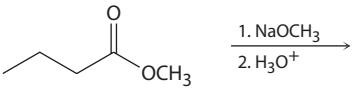
23-28 Βασιζόμενοι στις απαντήσεις σας στο Πρόβλημα 23-27, προβλέψτε το προϊόν αφυδάτωσης κάθε αντίδρασης και γράψτε τον μηχανισμό.

23-29 Προβλέψτε το προϊόν ή τα προϊόντα και γράψτε τον μηχανισμό για κάθε μία από τις παρακάτω αντιδράσεις.

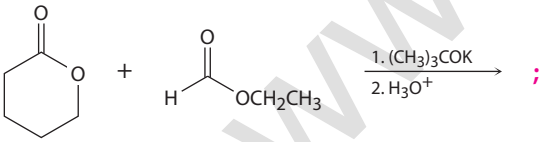
(α)



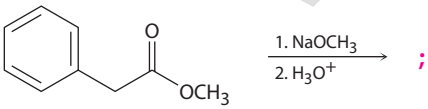
(β)



(γ)



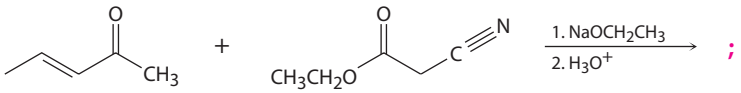
(δ)



www.cup.gr

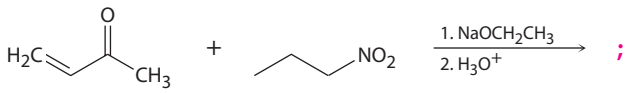
23-30 Προβλέψτε το προϊόν ή τα προϊόντα και γράψτε τον μηχανισμό για κάθε μία από τις παρακάτω αντιδράσεις.

(α)



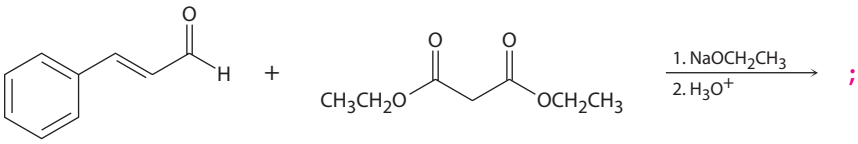
;

(β)



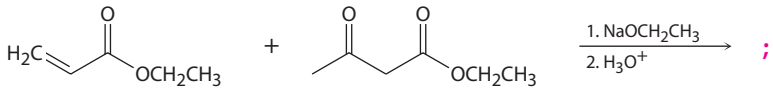
;

(γ)



;

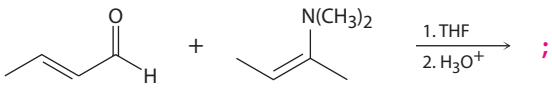
(δ)



;

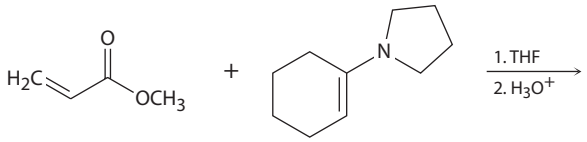
23-31 Προβλέψτε το προϊόν ή τα προϊόντα και γράψτε τον μηχανισμό για κάθε μία από τις παρακάτω αντιδράσεις.

(α)



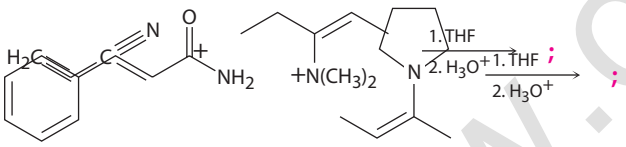
;

(β)



;

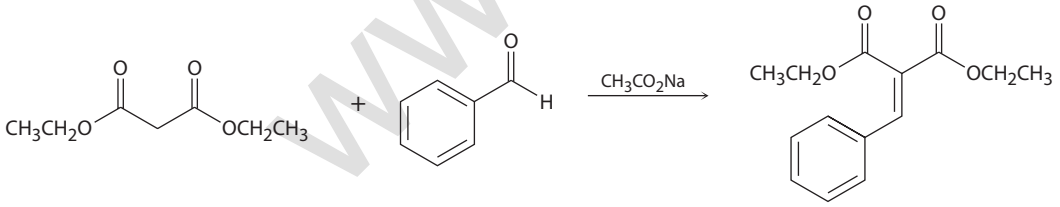
(γ)



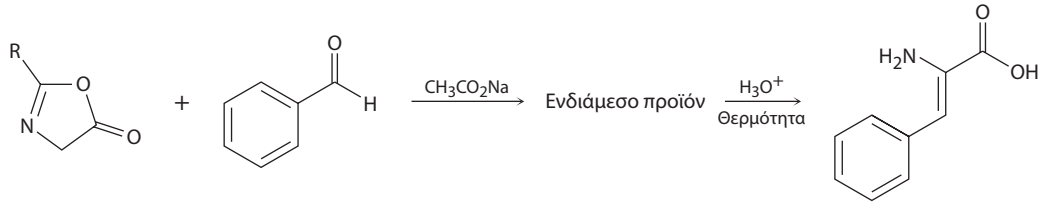
;

;

23-32 Η συμπύκνωση Knoevenagel περιλαμβάνει την αντίδραση μιας ένωσης ενεργού μεθυλενίου (μιας ομάδας CH_2 μεταξύ δύο ηλεκτρονιοελκτικών ομάδων) με μια αλδεΰδη ή κετόνη. Προτείνετε έναν μηχανισμό για την αντίδραση που ακολουθεί.

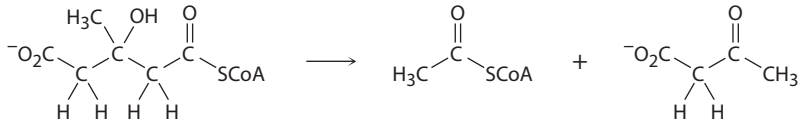


23-33 Οι αζαλακτόνες αποτελούν σημαντική πρώτη ύλη στη σύνθεση αφυδρο *α*-αμινοξέων. Αντιδρούν με αλδεΰδες και σχηματίζεται ένα ενδιάμεσο, το οποίο υδρολύεται κάτω από όξινες συνθήκες, παρέχοντας το τελικό αμινοξύ. Γράψτε τη δομή του ενδιαμέσου και προτείνετε τον μηχανισμό σχηματισμού του.



Αζαλακτόνη **Αφυδρο-*α*-αμινοξύ**

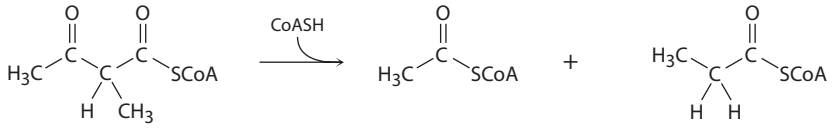
23-34 Η λευκίνη, ένα από τα είκοσι αμινοξέα των πρωτεϊνών, μεταβολίζεται μέσω μιας διαδικασίας η οποία περιλαμβάνει το παρακάτω στάδιο. Προτείνετε τον μηχανισμό.



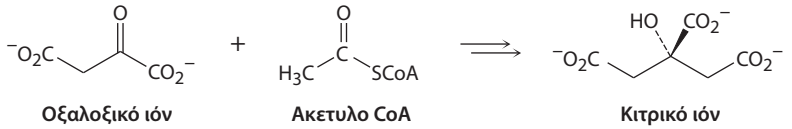
3-Υδροξυ-3-μεθυλογλουταρυλο CoA **Ακετυλο CoA** **Ακετοξικό ιόν**

www.cup.gr

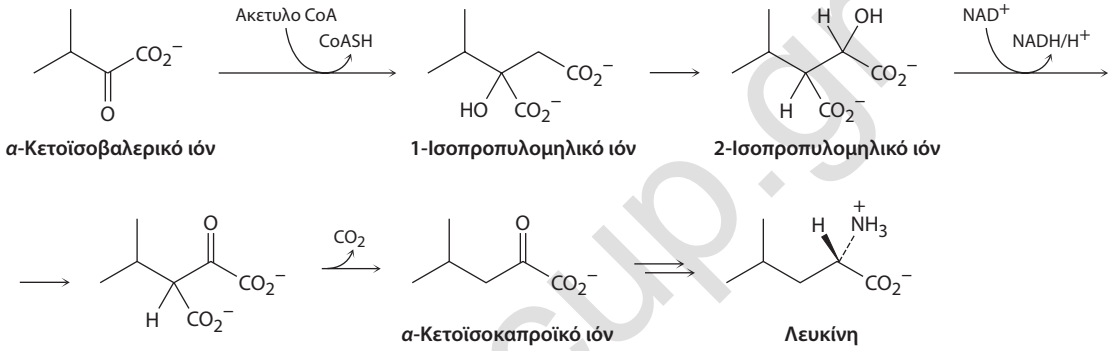
23-35 Η ισολευκίνη, ένα ακόμη από τα είκοσι αμινοξέα των πρωτεϊνών, μεταβολίζεται μέσω μιας διαδικασίας η οποία περιλαμβάνει το ακόλουθο στάδιο. Προτείνετε τον μηχανισμό.



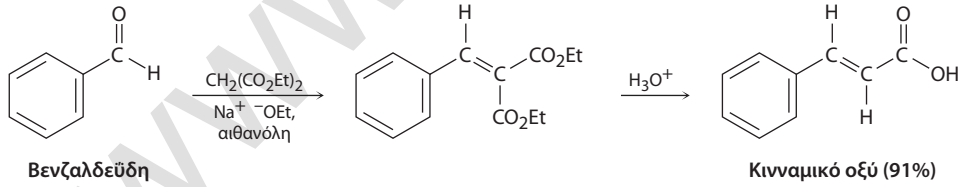
23-36 Το πρώτο στάδιο του κύκλου του κιτρικού οξέος, μέσω του οποίου μεταβολίζεται η τροφή, είναι η αντίδραση του οξαλοξικού ιόντος με το ακετυλο CoA προς σχηματισμό κιτρικού ιόντος. Προτείνετε τον μηχανισμό, χρησιμοποιώντας όξινη ή βασική κατάλυση όπου απαιτείται.



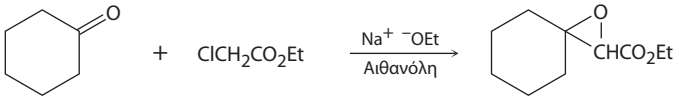
23-37 Το αμινοξύ λευκίνη βιοσυντίθεται από το *α*-κετοϊσοβαλερικό ιόν μέσω της ακόλουθης αλληλουχίας σταδίων. Γράψτε τον μηχανισμό κάθε σταδίου.



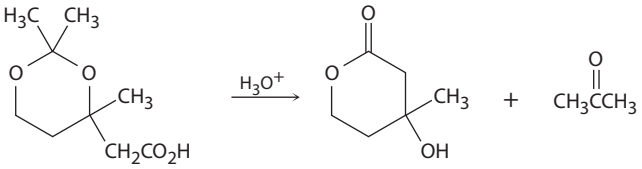
23-38 Η αντίδραση Knoevenagel είναι μια καρβονυλική συμπύκνωση ενός εστέρα με μια αλδεΰδη ή κετόνη προς σχηματισμό ενός *α,β*-ακόρεστου προϊόντος. Γράψτε τον μηχανισμό της αντίδρασης Knoevenagel μεταξύ του μηλονικού διαιθυλεστέρα και της βενζαλδεΰδης.



23-39 Η αντίδραση Darzens περιλαμβάνει μια βασικά καταλυόμενη συμπύκνωση δύο σταδίων του χλωροξικού αιθυλεστέρα με μια κετόνη, προς σχηματισμό ενός εποξυ εστέρα. Το πρώτο στάδιο είναι μια αντίδραση καρβονυλικής συμπύκνωσης και το δεύτερο μια αντίδραση S_N2. Γράψτε τους μηχανισμούς και των δύο σταδίων.

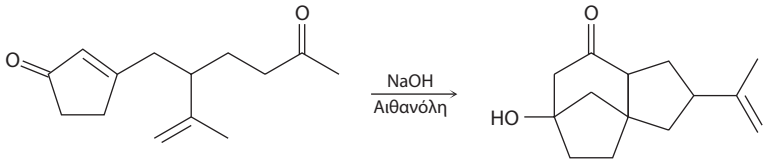


23-40 Η ακόλουθη αντίδραση περιλαμβάνει μια υδρόλυση ακολουθούμενη από μια ενδομοριακή αντίδραση πυρηνόφιλης ακυλο υποκατάστασης. Γράψτε τους μηχανισμούς και των δύο σταδίων.

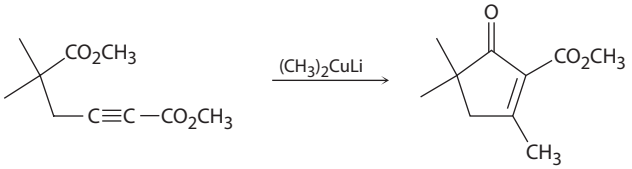


www.cup.gr

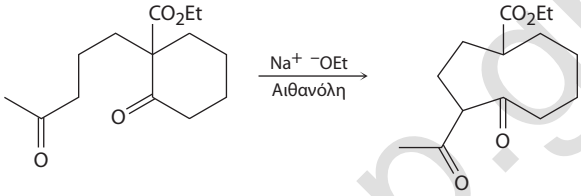
23-41 Η ακόλουθη μετατροπή περιλαμβάνει μια ενδομοριακή αντίδραση Michael ακολουθούμενη από μια ενδομοριακή αλδολική αντίδραση. Γράψτε τα δύο στάδια και δείξτε τους μηχανισμούς τους.



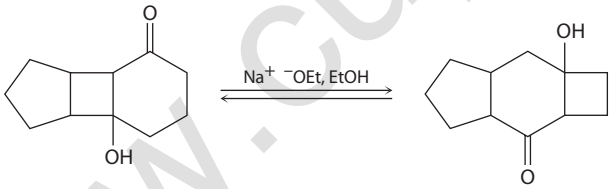
23-42 Η παρακάτω αντίδραση περιλαμβάνει μια αντίδραση συζυγιακής προσθήκης, ακολουθούμενη από μια ενδομοριακή συμπύκνωση Claisen. Γράψτε τα δύο στάδια και δείξτε τους μηχανισμούς τους.



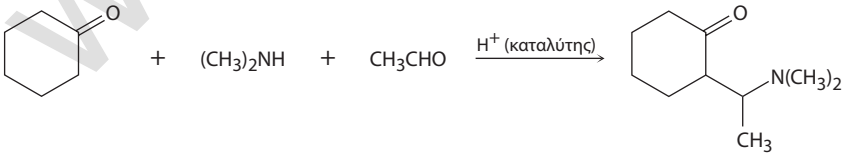
23-43 Η παρακάτω αντίδραση περιλαμβάνει μια ενδομοριακή αλδολική αντίδραση, ακολουθούμενη από μια αντίστροφη (*ρετρο*-αλδολική) αντίδραση. Γράψτε τα δύο στάδια και δείξτε τους μηχανισμούς τους.



23-44 Προτείνετε τον μηχανισμό της παρακάτω βασικά καταλυόμενης ισομερείωσης.



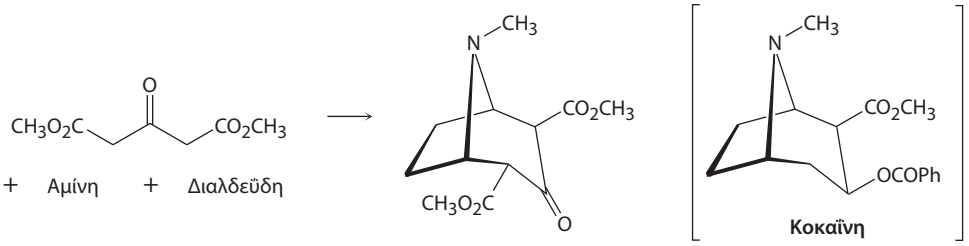
23-45 Η αντίδραση Mannich, μεταξύ μιας κετόνης, μιας αμίνης και μιας αλδεΰδης, αποτελεί ένα από τα λίγα παραδείγματα αντιδράσεων τριών αντιδρώντων στην οργανική χημεία. Η κυκλοεξανόνη, για παράδειγμα, αντιδρά με τη διμεθυλαμίνη και την ακεταλδεΰδη, οπότε προκύπτει μια αμινο κετόνη. Η αντίδραση λαμβάνει χώρα σε δύο στάδια που περιλαμβάνουν τυπικές αντιδράσεις καρβονυλομάδας.



(α) Στο πρώτο στάδιο πραγματοποιείται αντίδραση μεταξύ της αλδεΰδης και της αμίνης προς σχηματισμό ενός ενδιάμεσου ιόντος ιμινίου ($R_2C{=}NR_2^+$) και H_2O. Προτείνετε τον μηχανισμό και γράψτε τη δομή του ενδιάμεσου ιόντος ιμινίου.

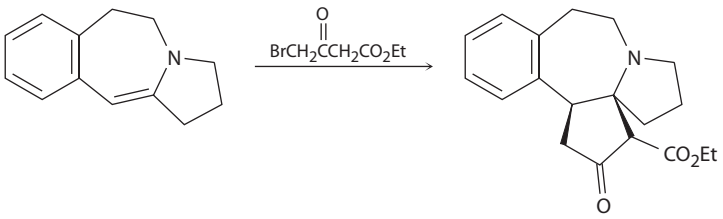
(β) Στο δεύτερο στάδιο πραγματοποιείται αντίδραση μεταξύ του ενδιάμεσου ιόντος ιμινίου και της κετόνης προς σχηματισμό του τελικού προϊόντος. Προτείνετε τον μηχανισμό.

23-46 Η κοκαΐνη έχει παρασκευαστεί μέσω μιας αλληλουχίας αντιδράσεων, η πρώτη από τις οποίες είναι μια αντίδραση Mannich (Πρόβλημα 23-45) μεταξύ του ακετονοδικαρβοξυλικού διμεθυλεστέρα, μιας αμίνης και μιας διαλδεΰδης. Γράψτε τις δομές της αμίνης και της διαλδεΰδης.



www.cup.gr

23-47 Προτείνετε τον μηχανισμό της ακόλουθης αντίδρασης μιας εναμίνης με ένα αλκυλαλογονίδιο.



ΠΡΟΣΘΕΤΑ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ

Αλδολικές αντιδράσεις

23-48 Ποιες από τις παρακάτω ενώσεις θα αναμένατε να πραγματοποιούν αλδολική αυτο-συμπύκνωση; Γράψτε το προϊόν κάθε επιτυχούς αντίδρασης.

(α) Τριμεθυλοακεταλδεΰδη

(β) Κυκλοβουτανόνη

(γ) Βενζοφαινόνη (διφαινυλο κετόνη)

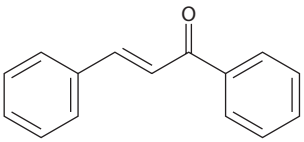
(δ) 3-Πεντανόνη

(ε) Δεκανάλη

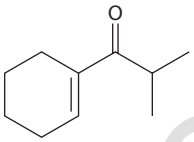
(στ) 3-Φαινυλο-2-προπενάλη

23-49 Πώς θα συνθέσετε κάθε μία από τις παρακάτω ενώσεις, χρησιμοποιώντας μια αλδολική αντίδραση; Γράψτε τη δομή κάθε αλδεΰδης ή κετόνης που θα χρησιμοποιήσετε σε κάθε περίπτωση.

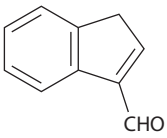
(α)



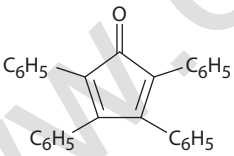
(β)



(γ)



(δ)



23-50 Ποιο προϊόν θα αναμένατε να προκύψει από την αλδολική κυκλοποίηση της εξανοδιάλης, $OHCCH_2CH_2CH_2CH_2CHO$;

23-51 Ενδομοριακή αλδολική κυκλοποίηση της 2,5-επτανοδιόνης σε υδατικό διάλυμα NaOH οδηγεί στον σχηματισμό ενός μείγματος δύο ενονών, σε αναλογία περίπου 9:1. Γράψτε τις δομές των προϊόντων και δείξτε πώς σχηματίζονται.

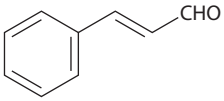
23-52 Το κύριο προϊόν από την ενδομοριακή αλδολική κυκλοποίηση της 2,5-επτανοδιόνης (Πρόβλημα 23-51) εμφανίζει στο φάσμα ^{1}H NMR δύο απλές απορροφήσεις στα 1,65 δ και 1,90 δ, ενώ δεν υπάρχουν απορροφήσεις στην περιοχή μεταξύ 3 έως 10 δ. Ποια είναι η δομή του;

23-53 Το δευτερεύον προϊόν από την ενδομοριακή αλδολική κυκλοποίηση της 2,5-επτανοδιόνης (Προβλήματα 23-51 και 23-52) μετατρέπεται στο κύριο προϊόν, κατά την κατεργασία του με υδατικό διάλυμα NaOH. Προτείνετε τον μηχανισμό αυτής τη βασικά καταλυόμενης ισομερείωσης.

23-54 Εξηγήστε γιατί η 2,2,6-τριμεθυλοκυκλοεξανόνη δεν παρέχει καθόλου προϊόν αλδολικής αντίδρασης, αν και διαθέτει ένα όξινο α-υδρογόνο;

23-55 Οι αλδολικές αντιδράσεις καταλύονται εξίσου αποτελεσματικά, τόσο από οξέα όσο και από βάσεις. Ποιο είναι το δραστικό πυρηνόφιλο στην περίπτωση μιας όξινα καταλυόμενης αλδολικής αντίδρασης; Προτείνετε τον μηχανισμό.

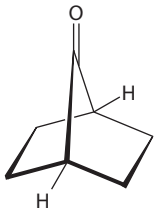
23-56 Η κινναμαλδεΰδη, το αρωματικό συστατικό του αιθέριου ελαίου της κανέλλας, μπορεί να συντεθεί μέσω μιας μεικτής αλδολικής συμπύκνωσης. Γράψτε τα απαραίτητα αντιδρώντα και τις αντιδράσεις.



Κινναμαλδεΰδη

www.cup.gr

23-57 Η δικυκλική κετόνη που φαίνεται παρακάτω δεν υφίσταται αλδολική αυτοσυμπύκνωση, αν και διαθέτει δύο α-υδρογόνα. Εξηγήστε.



Συμπυκνώσεις Claisen

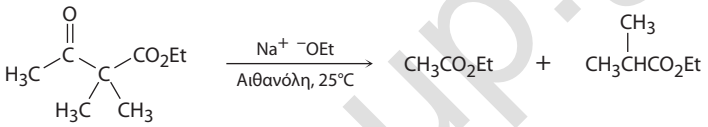
23-58 Γράψτε τις δομές των πιθανών προϊόντων συμπύκνωσης Claisen των παρακάτω αντιδράσεων. Σε κάθε περίπτωση όπου σχηματίζονται περισσότερα από ένα προϊόντα, ποιο θα υπερισχύσει;

(α) $CH_3CO_2Et + CH_3CH_2CO_2Et$ **(β)** $C_6H_5CO_2Et + C_6H_5CH_2CO_2Et$

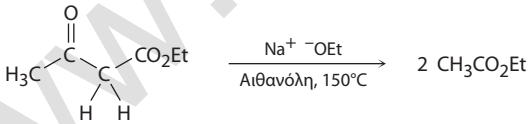
(γ) $EtOCO_2Et$ + κυκλοεξανόνη **(δ)** $C_6H_5CHO + CH_3CO_2Et$

23-59 Στη μεικτή αντίδραση Claisen της κυκλοπεντανόνης με τον φορμικό αιθυλεστέρα, επιτυγχάνεται υψηλότερη απόδοση σχηματισμού του επιθυμητού προϊόντος, όταν πρώτα αναμειχθούν τα δύο καρβονυλικά υποστρώματα και κατόπιν προστεθεί η βάση, παρά εάν πρώτα αναμειχθεί η βάση με την κυκλοπεντανόνη και ύστερα ακολουθήσει η προσθήκη του φορμικού αιθυλεστέρα. Εξηγήστε.

23-60 Ο διμεθυλοακετοξικός αιθυλεστέρας αντιδρά ταχύτατα σε θερμοκρασία δωματίου όταν αναμειχθεί με αιθοξειδίο του νατρίου, και σχηματίζονται δύο προϊόντα, ο οξικός αιθυλεστέρας και ο 2-μεθυλοπροπανοϊκός αιθυλεστέρας. Προτείνετε τον μηχανισμό αυτής της αντίδρασης διάσπασης.



23-61 Σε αντίθεση με την ταχύτατη αντίδραση που παρουσιάστηκε στο Πρόβλημα 23-60, ο ακετοξικός αιθυλεστέρας απαιτεί θερμοκρασία μεγαλύτερη από τους 150°C για να πραγματοποιήσει την ίδια αντίδραση διάσπασης. Πώς εξηγείτε αυτή τη διαφοροποίηση στη δραστικότητα;



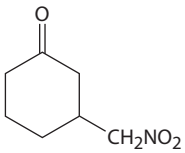
Αντιδράσεις Michael και Stork

23-62 Πώς θα παρασκευάσετε τις ακόλουθες ενώσεις χρησιμοποιώντας αντιδράσεις Michael; Υποδείξτε τον πυρηνόφιλο δότη και τον ηλεκτρονιόφιλο δέκτη σε κάθε περίπτωση.

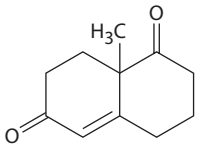
(α) $CH_3C(=O)CH(CO_2Et)CH_2CH_2C(=O)C_6H_5$ **(β)** $CH_3C(=O)CH_2CH_2CH_2C(=O)CH_3$

(γ) $EtOC(=O)CH(CO_2Et)CH_2CH_2C\equiv N$ **(δ)** $CH_3CH(NO_2)CH_2CH_2C(=O)OEt$

(ε) $EtOC(=O)CH(CO_2Et)CH_2CH_2NO_2$ **(στ)**



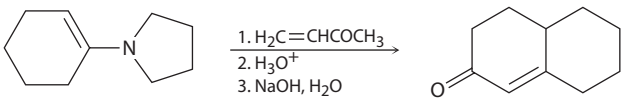
23-63 Η κετόνη Wieland-Miescher αποτελεί σημαντική πρώτη ύλη για τη σύνθεση στεροειδών ορμονών. Πώς θα την παρασκευάσετε από 1,3-κυκλοεξανοδιόνη;



Κετόνη Wieland-Miescher

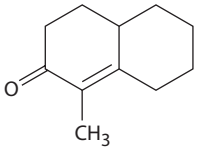
www.cup.gr

23-64 Για τη σύνθεση κυκλοεξενονών μπορεί να πραγματοποιηθούν διαδοχικά μια αντίδραση Stork και μια ενδομοριακή αλδολική αντίδραση. Για παράδειγμα, από την αντίδραση της 3-βουτεν-2-όνης με την εναμίνη που προκύπτει από την κυκλοεξανόνη και την πυρρολιδίνη, ακολουθούμενη από υδρόλυση της εναμίνης και κατεργασία με βάση, σχηματίζεται το ακόλουθο προϊόν. Γράψτε τον μηχανισμό κάθε σταδίου.

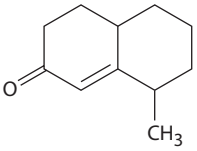


23-65 Πώς θα παρασκευάσετε τις ακόλουθες κυκλοεξενόνες συνδυάζοντας μια αντίδραση Stork με μια ενδομοριακή αλδολική συμπύκνωση; (Δείτε το Πρόβλημα 23-64).

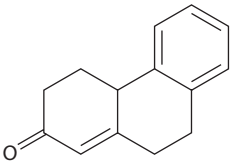
(α)



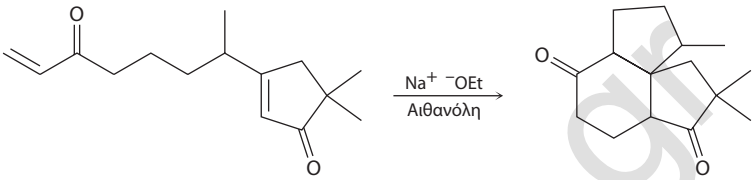
(β)



(γ)



23-66 Η παρακάτω μετατροπή περιλαμβάνει δύο διαδοχικές ενδομοριακές αντιδράσεις Michael. Γράψτε τον μηχανισμό κάθε σταδίου.



Γενικά προβλήματα

23-67 Ποια προϊόντα συμπύκνωσης θα αναμένατε από την κατεργασία των ακόλουθων ενώσεων με αιθοξείδιο του νατρίου σε αιθανόλη;

(α) Βουτανοϊκός αιθυλεστέρας

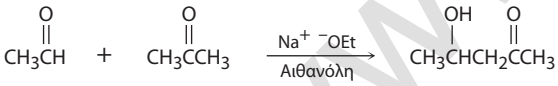
(β) Κυκλοεπτανόνη

(γ) 3,7-Εννεανοδιόνη

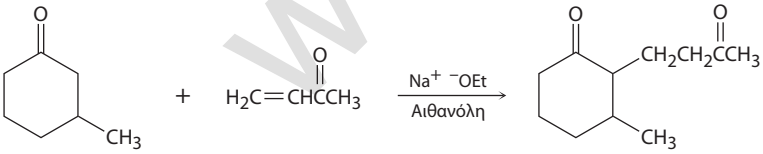
(δ) 3-Φαινυλοπροπανάλη

23-68 Οι ακόλουθες αντιδράσεις δεν οδηγούν στον σχηματισμό των προϊόντων που αναγράφονται σε υψηλές αποδόσεις. Ποιο είναι το πρόβλημα σε κάθε περίπτωση;

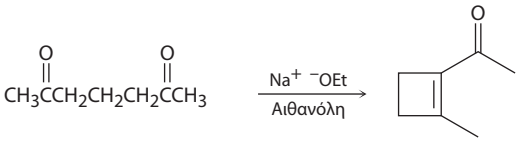
(α)



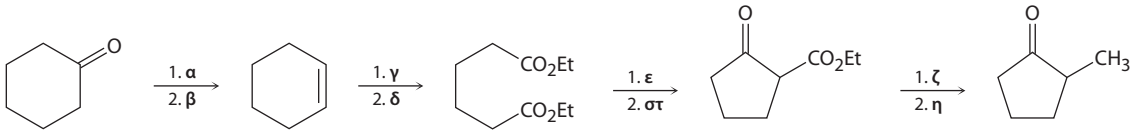
(β)



(γ)



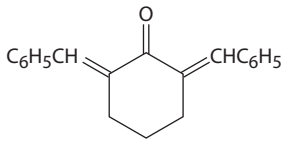
23-69 Συμπληρώστε τα αντιδραστήρια **α-η** στο παρακάτω σχήμα:



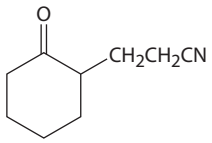
www.cup.gr

23-70 Πώς θα παρασκευάσετε τις ακόλουθες ενώσεις από την κυκλοεξανόνη;

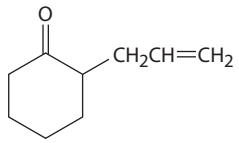
(α)



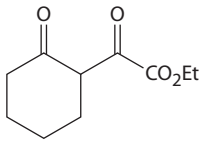
(β)



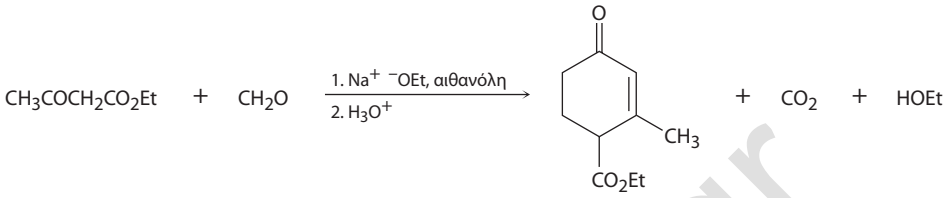
(γ)



(δ)



23-71 Η ένωση η οποία είναι γνωστή ως εστέρας του Hagemann παρασκευάζεται από την κατεργασία ενός μείγματος φορμαλδεΰδης και ακετοξικού αιθυλεστέρα με βάση, ακολουθούμενη από μια όξινα καταλυόμενη αποκαρβοξυλίωση.



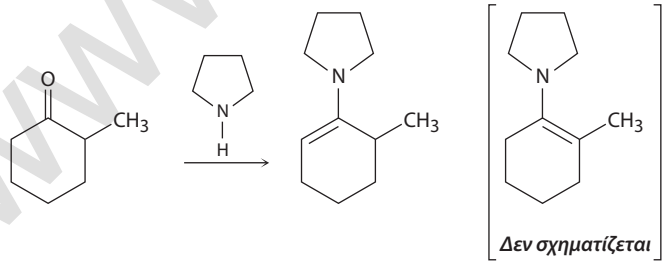
Εστέρας του Hagemann

(α) Το πρώτο στάδιο περιλαμβάνει μια αλδολικού τύπου συμπύκνωση μεταξύ του ακετοξικού αιθυλεστέρα και της φορμαλδεΰδης, προς σχηματισμό ενός *α,β*-ακόρεστου προϊόντος. Γράψτε την αντίδραση και τη δομή του προϊόντος.

(β) Το δεύτερο στάδιο είναι μια αντίδραση Michael μεταξύ του ακετοξικού αιθυλεστέρα και του ακόρεστου προϊόντος του πρώτου σταδίου. Γράψτε τη δομή του προϊόντος αυτού του σταδίου.

23-72 Το τρίτο και το τέταρτο στάδιο στη σύνθεση του εστέρα του Hagemann από την αντίδραση του ακετοξικού αιθυλεστέρα με τη φορμαλδεΰδη (Πρόβλημα 23-71) είναι μια ενδομοριακή αλδολική κυκλοποίηση στην οποία σχηματίζεται μια υποκατεστημένη κυκλοεξενόνη και μια αντίδραση αποκαρβοξυλίωσης, αντίστοιχα. Γράψτε τις δύο αντιδράσεις και τα προϊόντα κάθε σταδίου.

23-73 Όταν η 2-μεθυλοκυκλοεξανόνη μετατρέπεται σε εναμίνη, σχηματίζεται ένα μόνο προϊόν, παρότι η αρχική κετόνη είναι μη συμμετρική. Κατασκευάστε με μοριακά μοντέλα τα δύο πιθανά προϊόντα και εξηγήστε γιατί σχηματίζεται αποκλειστικά το προϊόν με τον τριυποκατεστημένο διπλό δεσμό.



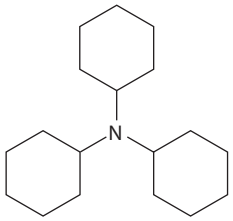
www.eup.gr

24 Αμίνες και ετεροκυκλικές αμίνες

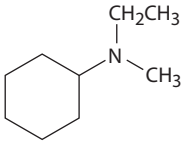
24-1 Ονοματίστε τις παρακάτω ενώσεις:

(α) $CH_3NHCH_2CH_3$

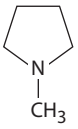
(β)



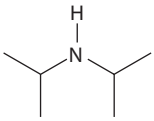
(γ)



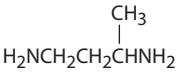
(δ)



(ε)



(στ)



24-2 Σχεδιάστε δομές που ανταποκρίνονται στις ακόλουθες ονομασίες κατά IUPAC:

(α) Τριισοπροπυλαμίνη **(β)** Τριαλλυλαμίνη **(γ)** *N*-Μεθυλανιλίνη **(δ)** *N*-Αιθυλο-*N*-μεθυλοκυκλοπεντυλαμίνη

(ε) *N*-Ισοπροπυλοκυκλοεξυλαμίνη **(στ)** *N*-Αιθυλοπυρρόλιο

24-3 Σχεδιάστε δομές για τις παρακάτω ετεροκυκλικές αμίνες:

(α) 5-Μεθοξυϊνδόλιο **(β)** 1,3-Διμεθυλοπυρρόλιο

(γ) 4-(*N,N*-Διμεθυλαμινο)πυριδίνη **(δ)** 5-Αμινοπυριμιδίνη

24-4 Ποια ένωση, σε κάθε ένα από τα παρακάτω ζεύγη, είναι περισσότερο βασική;

(α) $CH_3CH_2NH_2$ ή $CH_3CH_2CONH_2$ **(β)** NaOH ή CH_3NH_2 **(γ)** CH_3NHCH_3 ή πυριδίνη

24-5 Για το ιόν του βενζυλαμμωνίου ($C_6H_5CH_2NH_3^+$), $pK_a = 9{,}33$, και για το ιόν του προπυλαμμωνίου, $pK_a = 10{,}71$. Ποια είναι ισχυρότερη βάση, η βενζυλαμίνη ή η προπυλαμίνη; Ποιες είναι οι τιμές pK_b της βενζυλαμίνης και της προπυλαμίνης;

24-6 Χωρίς να συμβουλευτείτε τα δεδομένα του Πίνακα 24-2 κατατάξτε τις παρακάτω ενώσεις κατά σειρά αυξανόμενης βασικότητας.

(α) *p*-Νιτροανιλίνη, *p*-αμινοβενζαλδεΰδη, *p*-βρωμοανιλίνη

(β) *p*-Χλωροανιλίνη, *p*-αμινοακετοφαινόνη, *p*-μεθυλοανιλίνη

(γ) *p*-(Τριφθορομεθυλο)ανιλίνη, *p*-μεθυλοανιλίνη, *p*-(φθορομεθυλο)ανιλίνη

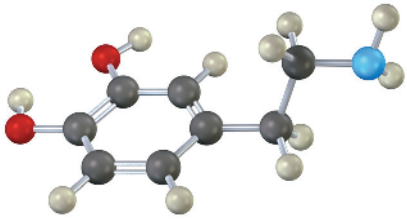
24-7 Υπολογίστε τα ποσοστά % της ουδέτερης και πρωτονιωμένης μορφής σε ένα διάλυμα πυριμιδίνης 0,0010 M σε pH = 7,3. Η τιμή pK_a του πυριμιδινικού ιόντος είναι 1,3.

24-8 Προτείνετε δομές ενός νιτριλίου ή ενός αμιδίου, που θα μπορούσαν να αποτελέσουν πρόδρομες ενώσεις για τη σύνθεση κάθε μιας από τις παρακάτω αμίνες:

(α) $CH_3CH_2CH_2NH_2$ **(β)** $(CH_3CH_2CH_2)_2NH$ **(γ)** Βενζυλαμίνη, $C_6H_5CH_2NH_2$ **(δ)** *N*-Αιθυλοανιλίνη

24-9 Γράψτε τον μηχανισμό του τελευταίου σταδίου της σύνθεσης αμινών κατά Gabriel, δηλαδή της βασικής υδρόλυσης ενός φθαλιμιδίου, κατά την οποία σχηματίζεται μια αμίνη και φθαλικό ιόν.

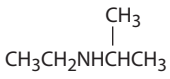
24-10 Γράψτε δύο μεθόδους σύνθεσης της ντοπαμίνης, ενός νευροδιαβιβαστή που εμπλέκεται στην ομαλή λειτουργία του κεντρικού νευρικού συστήματος. Χρησιμοποιήστε οποιοδήποτε αλκυλαλογονίδιο απαιτείται.



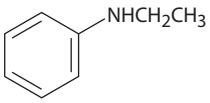
Ντοπαμίνη

24-11 Πώς θα παρασκευάσετε τις παρακάτω αμίνες με αναγωγική αμίνωση; Υποδείξτε όλες τις πιθανές πρόδρομες ενώσεις.

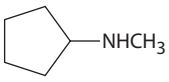
(α)



(β)

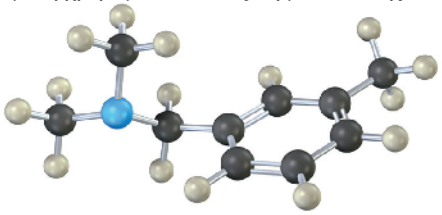


(γ)



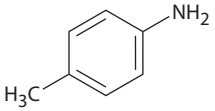
www.eup.gr

24-12 Πώς θα παρασκευάσετε την παρακάτω αμίνη χρησιμοποιώντας τη μέθοδο της αναγωγικής αμίνωσης;



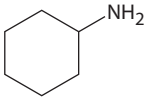
24-13 Πώς θα παρασκευάσετε τις παρακάτω αμίνες πραγματοποιώντας αναδιατάξεις, τόσο Hofmann όσο και Curtius, σε κάποιο παράγωγο καρβοξυλικού οξέος;

(α) $CH_3CH_3CCH_2CH_2NH_2$ (με δύο CH_3 στο κεντρικό C)

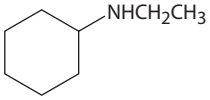
(β) 

24-14 Ποια προϊόντα θα αναμένατε να σχηματιστούν κατά την απόσπαση Hofmann των παρακάτω αμινών; Εάν σχηματίζονται περισσότερα από ένα προϊόντα, υποδείξτε ποιο θα είναι το κύριο.

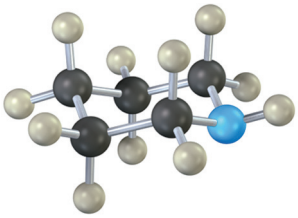
(α) $CH_3CH_2CH_2CH(NH_2)CH_2CH_2CH_2CH_3$

(β) 

(γ) $CH_3CH_2CH_2CH(NH_2)CH_2CH_2CH_3$

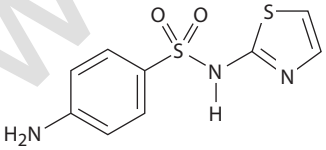
(δ) 

24-15 Ποιο προϊόν θα αναμένατε από την απόσπαση Hofmann μιας ετεροκυκλικής αμίνης, όπως η πιπεριδίνη; Γράψτε όλα τα στάδια.



Πιπεριδίνη

24-16 Προτείνετε μια σύνθεση του φαρμάκου σουλφαθειαζόλιο από βενζόλιο και όποια άλλη αμίνη είναι απαραίτητη.



Σουλφαθειαζόλιο

24-17 Προτείνετε συνθέσεις για τις παρακάτω ενώσεις από βενζόλιο:

(α) *N,N*-Διμεθυλοανιλίνη **(β)** *p*-Χλωροανιλίνη

(γ) *m*-Χλωροανιλίνη **(δ)** 2,4-Διμεθυλοανιλίνη

24-18 Πώς θα παρασκευάσετε τις παρακάτω ενώσεις από βενζόλιο, χρησιμοποιώντας σε κάποιο στάδιο μια αντίδραση αντικατάστασης ενός διαζωνιακού άλατος;

(α) *p*-Βρωμοβενζοϊκό οξύ **(β)** *m*-Βρωμοβενζοϊκό οξύ

(γ) *m*-Βρωμοχλωροβενζόλιο **(δ)** *p*-Μεθυλοβενζοϊκό οξύ **(ε)** 1,2,4-Τριβρωμοβενζόλιο

24-19 Προτείνετε μια σύνθεση του *p*-(διμεθυλαμινο)βενζολίου χρησιμοποιώντας το βενζόλιο ως αποκλειστική οργανική πρώτη ύλη.

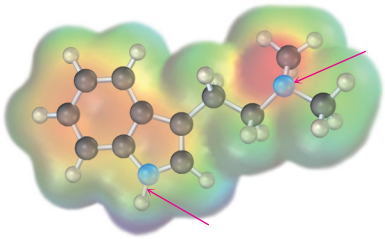
24-20 Σχεδιάστε τα τροχιακά του θειαζολίου. Θεωρώντας ότι τα άτομα αζώτου και θείου είναι sp^2-υβριδισμένα, δείξτε τα τροχιακά που καταλαμβάνουν τα μονήρη ζεύγη ηλεκτρονίων τους.

24-21 Ποιος είναι ο βαθμός πρωτονίωσης (%) του ατόμου αζώτου στο ιμιδαζόλιο της ιστιδίνης, σε τιμή φυσιολογικού pH =7,3 (**Ενότητα 24-5**);

24-22 Οι αντιδράσεις ηλεκτρονιόφιλης αρωματικής υποκατάστασης στην πυριδίνη πραγματοποιούνται συνήθως στον C3. Σχεδιάστε τα ενδιάμεσα καρβοκατιόντα που προκύπτουν από την ηλεκτρονιόφιλη προσβολή στις θέσεις C2, C3 και C4, και εξηγήστε το παρατηρούμενο αποτέλεσμα.

www.ts.gr

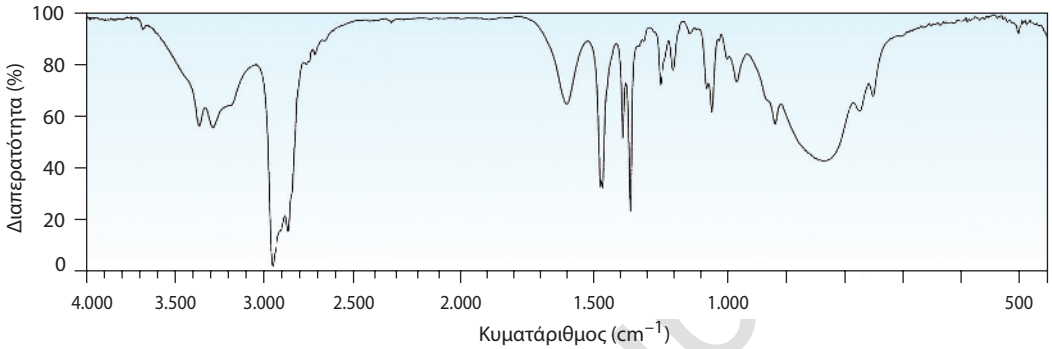
24-23 Ποιο άτομο αζώτου στο παραισθησιογόνο ινδολικό αλκαλοειδές *N,N*-διμεθυλοθρυπταμίνη είναι το βασικότερο; Εξηγήστε.

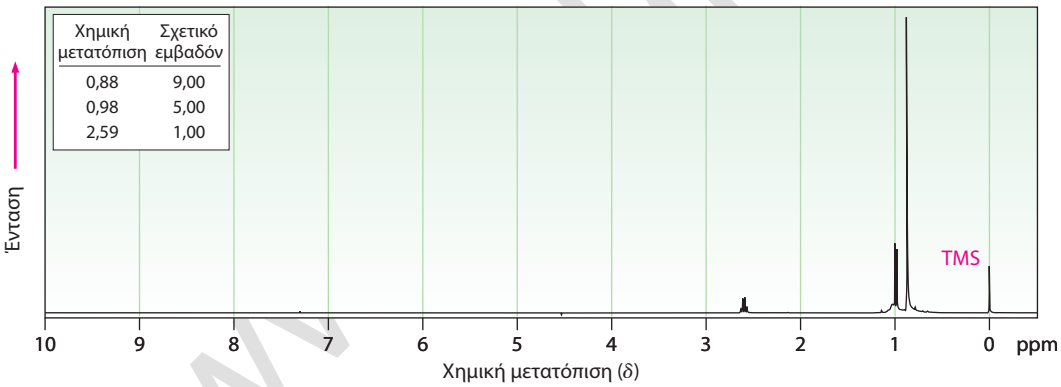


***N,N*-Διμεθυλοθρυπταμίνη**

24-24 Το ινδόλιο αντιδρά με ηλεκτρονιόφιλα αντιδραστήρια στον C3 και όχι στον C2. Σχεδιάστε τις δομές συντονισμού των ενδιάμεσων καρβοκατιόντων που προκύπτουν από την προσβολή στους C2 και C3 και εξηγήστε τα παρατηρούμενα αποτελέσματα.

24-25 Η ένωση **A**, $C_6H_{12}O$, έχει μια απορρόφηση στο φάσμα IR στα 1.715 cm^{-1} και, όταν υποστεί κατεργασία με αμμωνία και $NaBH_4$, σχηματίζεται η ένωση **B**, $C_6H_{15}N$. Τα φάσματα IR και ^1H NMR της **B** φαίνονται παρακάτω. Ποια είναι η δομή των **A** και **B**;



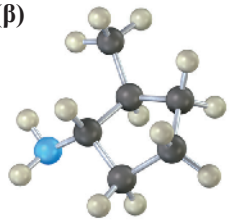


ΟΠΤΙΚΟΠΟΙΗΜΕΝΗ ΧΗΜΕΙΑ

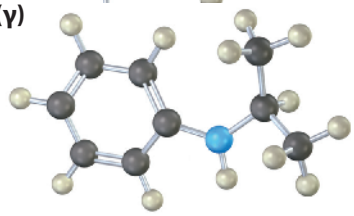
24-26 Ονοματίστε τις παρακάτω αμίνες και χαρακτηρίστε κάθε μία ως πρωτοταγή, δευτεροταγή ή τριτοταγή:

(α)

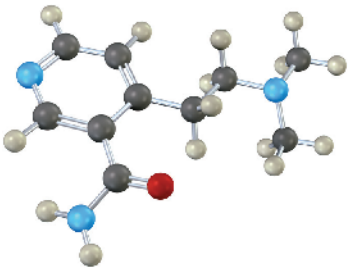
(β)



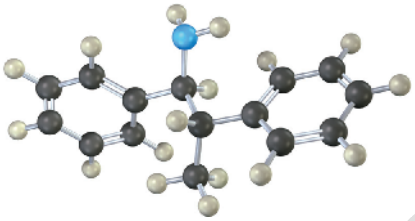
(γ)



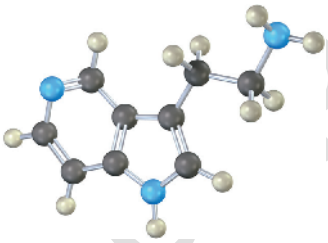
24-27 Το παρακάτω μόριο περιέχει τρία άτομα αζώτου. Κατατάξτε τα κατά σειρά αυξανόμενης βασικότητας.



24-28 Ονοματίστε την παρακάτω αμίνη, περιλαμβάνοντας στην ονομασία τη στεροχημεία της ως *R* ή *S*. Επίσης, γράψτε το προϊόν της αντίδρασής της με περίσσεια ιωδομεθανίου, ακολουθούμενη από θέρμανση, παρουσία Ag_2O (απόσπαση Hofmann). Είναι η στερεοχημεία του σχηματιζόμενου αλκενίου *Z* ή *E*; Εξηγήστε.



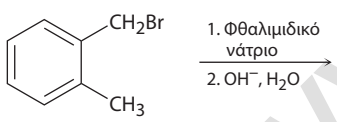
24-29 Ποιο άτομο αζώτου του παρακάτω μορίου είναι το περισσότερο βασικό; Εξηγήστε.



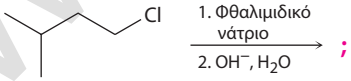
ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ ΜΗΧΑΝΙΣΜΩΝ

24-30 Προβλέψτε το προϊόν ή τα προϊόντα για κάθε μία από τις παρακάτω αντιδράσεις, γράφοντας και τον πλήρη μηχανισμό τους.

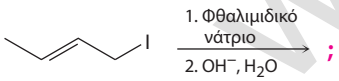
(α)



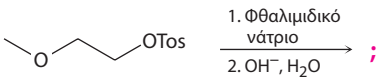
(β)



(γ)



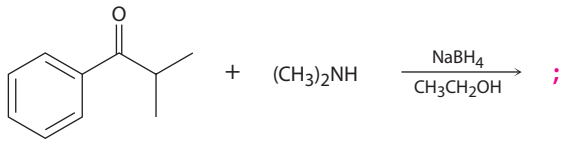
(δ)



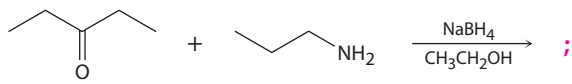
www.e-g.gr

24-31 Προβλέψτε το προϊόν ή τα προϊόντα για κάθε μία από τις παρακάτω αντιδράσεις, γράφοντας και τον πλήρη μηχανισμό τους.

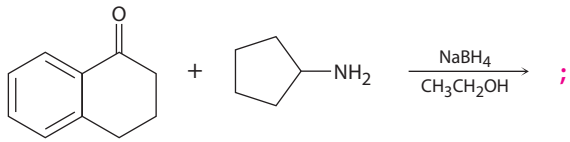
(α)



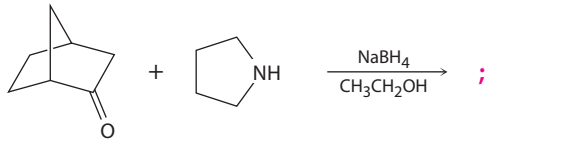
(β)



(γ)

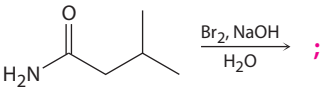


(δ)

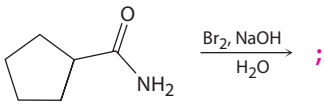


24-32 Προβλέψτε το προϊόν ή τα προϊόντα για κάθε μία από τις παρακάτω αντιδράσεις, γράφοντας και τον πλήρη μηχανισμό τους.

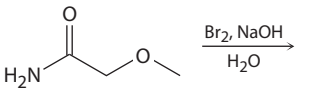
(α)



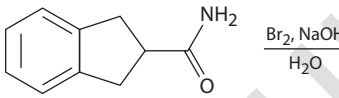
(β)



(γ)

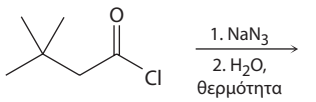


(δ)

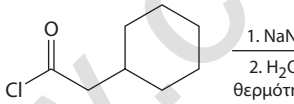


24-33 Προβλέψτε το προϊόν ή τα προϊόντα για κάθε μία από τις παρακάτω αντιδράσεις, γράφοντας και τον πλήρη μηχανισμό τους.

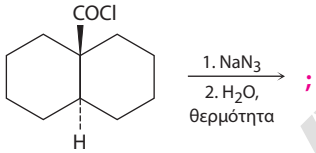
(α)



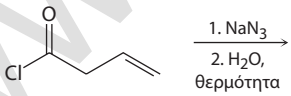
(β)



(γ)

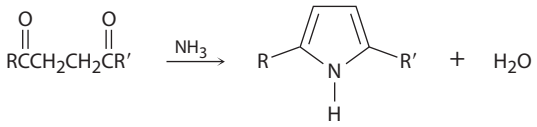


(δ)

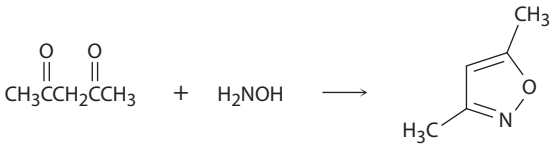


24-34 Η αντίδραση διαζώτωσης της ανιλίνης περιλαμβάνει αρχικά τον σχηματισμό NO^+ (ιόν νιτροζωνίου) με αφυδάτωση του νιτρώδους οξέος από το θειικό οξύ. Στη συνέχεια, το άτομο αζώτου της ανιλίνης προσβάλλει ως πυρηνόφιλο το NO^+ και τελικά πραγματοποιείται απώλεια ενός μορίου H_2O. Προτείνετε τον μηχανισμό για τον σχηματισμό του διαζωνιακού άλατος της ανιλίνης. Χρησιμοποιήστε καμπύλα βέλη για να δείξετε τη ροή των ηλεκτρονίων.

24-35 Τα υποκατεστημένα πυρρόλια παρασκευάζονται συχνά από την αντίδραση της αμμωνίας με 1,4-δικετόνες. Προτείνετε έναν μηχανισμό.



24-36 Το 3,5-διμεθυλοϊσοξαζόλιο παρασκευάζεται από αντίδραση της 2,4-πεντανοδιόνης με υδροξυλαμίνη. Προτείνετε έναν μηχανισμό.

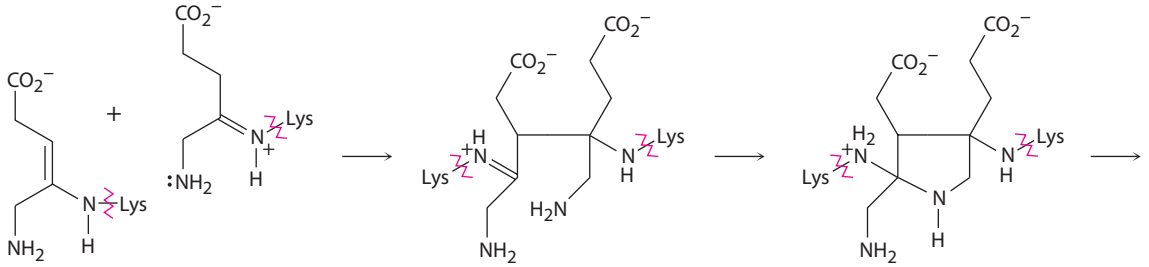


3,5-Διμεθυλοϊσοξαζόλιο

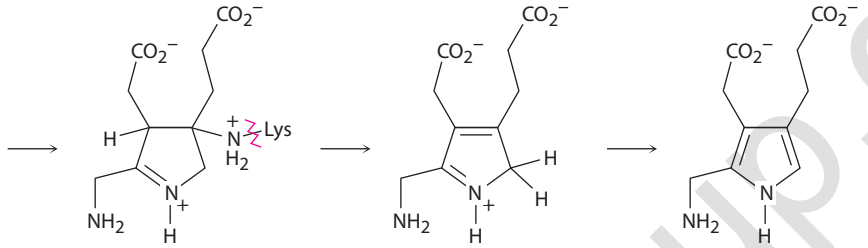
www.eup.gr

24-37 Ένα πρόβλημα που παρουσιάζει η αναγωγική αμίνωση ως μέθοδος σύνθεσης αμινών είναι ότι συχνά σχηματίζονται παραπροϊόντα. Παραδείγματος χάριν, η αναγωγική αμίνωση της βενζαλδεΰδης με μεθυλαμίνη οδηγεί σ' ένα μείγμα *N*-μεθυλοβενζυλαμίνης και *N*-μεθυλοδιβενζυλαμίνης. Προτείνετε έναν μηχανισμό για τον σχηματισμό του παραπροϊόντος της τριτοταγούς αμίνης.

24-38 Η χλωροφύλλη, η αίμη, η βιταμίνη B_{12} και ένα πλήθος άλλων μορίων βιοσυντίθενται από το πρόδρομο μόριο πορφοβιλινογένη (PBG), που είναι το προϊόν συμπύκνωσης δύο μορίων 5-αμινολεβουλινικού ιόντος. Τα δύο αυτά μόρια είναι αρχικά συνδεδεμένα ομοιοπολικά στο ένζυμο σε πλευρικές αμινομάδες αμινοξέων λυσίνης (Lys), το πρώτο με τη μορφή εναμίνης και το άλλο ως ιμίνη. Η συμπύκνωσή τους πιστεύεται ότι λαμβάνει χώρα μέσω των παρακάτω σταδίων. Χρησιμοποιώντας καμπύλα βέλη υποδείξτε τον μηχανισμό σε κάθε στάδιο.

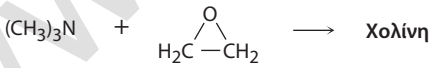


Μόρια 5-αμινολεβουλινικού ιόντος συνδεδεμένα ομοιοπολικά στο ένζυμο

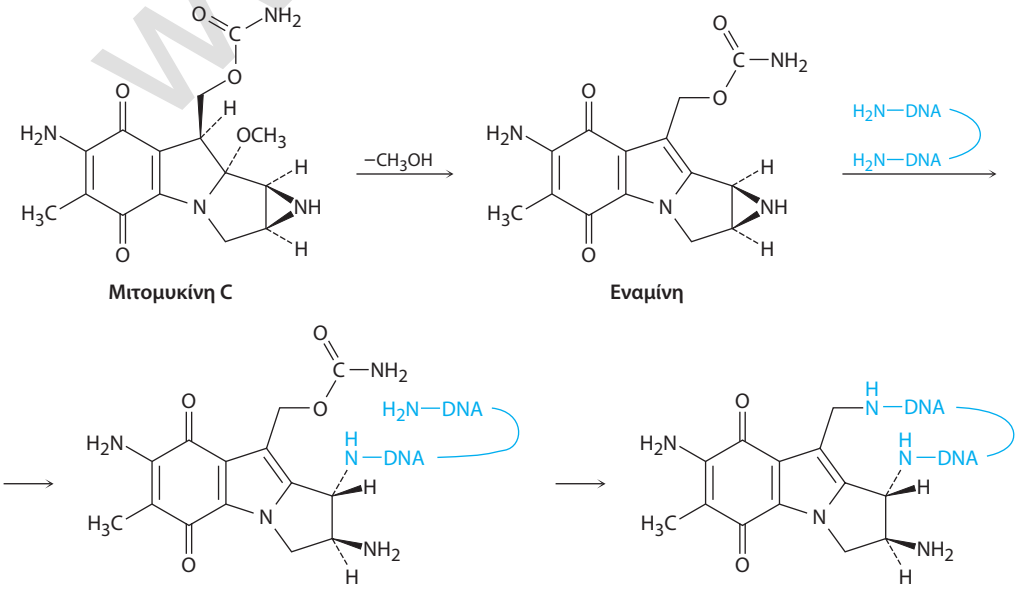


Πορφοβιλινογένη (PBG)

24-39 Η χολίνη, ένα δομικό συστατικό των φωσφολιπιδίων των κυτταρικών μεμβρανών, μπορεί να παρασκευαστεί με αντίδραση S_N2 της τριμεθυλαμίνης με το αιθυλενοξείδιο. Γράψτε τη δομή της χολίνης και προτείνετε τον μηχανισμό της αντίδρασης.



24-40 Το αντικαρκινικό αντιβιοτικό μιτομυκίνη C δρα σχηματίζοντας διασταυρούμενους δεσμούς με δύο αμινομάδες ενός μορίου DNA.



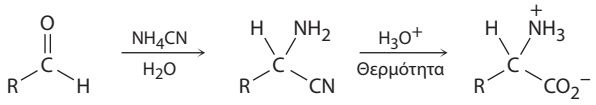
www.cup.gr

(α) Στο πρώτο στάδιο πραγματοποιείται απώλεια ιόντος μεθοξειδίου με σχηματισμό ενός κατιόντος ιμινίου ως ενδιαμέσου. Στη συνέχεια, αυτό αποπρωτονιώνεται σχηματίζοντας μια εναμίνη. Γράψτε τον μηχανισμό.

(β) Στο δεύτερο στάδιο πραγματοποιείται αντίδραση διάνοιξης του τριμελούς δακτυλίου που περιέχει άζωτο (αζιριδίνη) από μια αμινομάδα του DNA. Γράψτε τον μηχανισμό.

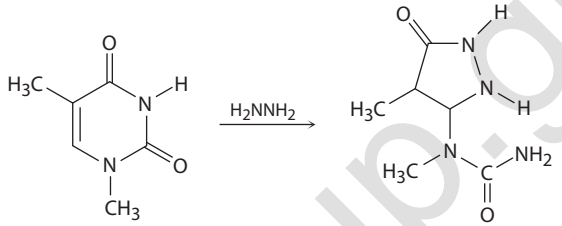
(γ) Το τρίτο στάδιο περιλαμβάνει την απώλεια καρβαμιδικού ιόντος ($NH_2CO_2^-$) με σχηματισμό ενός ακόρεστου ιμινιακού κατιόντος, που ακολουθείται από συζυγιακή προσθήκη μιας αμινομάδας από κάποιο άλλο σημείο της αλυσίδας του DNA. Γράψτε τον μηχανισμό.

24-41 Τα *α*-αμινοξέα μπορούν να παρασκευαστούν με τη σύνθεση Strecker, μια διαδικασία δύο σταδίων στην οποία μια αλδεΰδη υφίσταται κατεργασία με κυανιούχο αμμώνιο και ακολουθεί υδρόλυση του ενδιάμεσου αμινο νιτριλίου με υδατικό διάλυμα οξέος. Προτείνετε τον μηχανισμό της διαδικασίας.

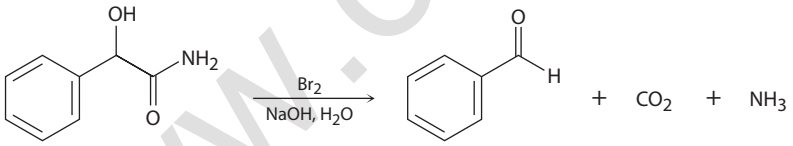


***α*-Αμινοξύ**

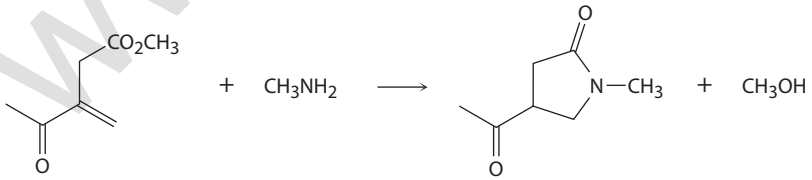
24-42 Μια από τις αντιδράσεις που χρησιμοποιούνται για τον καθορισμό της αλληλουχίας των νουκλεοτιδίων σε ένα τμήμα του DNA είναι η αντίδραση με υδραζίνη. Προτείνετε έναν μηχανισμό για την ακόλουθη αντίδραση, η οποία λαμβάνει αρχικά χώρα με συζυγιακή προσθήκη, ακολουθούμενη από ενδομοριακό σχηματισμό αμιδικού δεσμού.



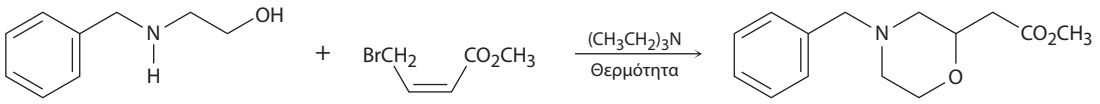
24-43 Όταν ένα *α*-υδροξυ αμίδιο υποστεί κατεργασία με Br_2 σε υδατικό διάλυμα NaOH, κάτω από συνθήκες αναδιάταξης Hofmann, λαμβάνει χώρα απώλεια CO_2 και σχηματίζεται μια αλδεΰδη με ελαττωμένη ανθρακική αλυσίδα. Προτείνετε τον μηχανισμό.



24-44 Η παρακάτω μετατροπή περιλαμβάνει μια αντίδραση συζυγιακής πυρηνόφιλης προσθήκης (**Ενότητα 19-13**), ακολουθούμενη από μια ενδομοριακή αντίδραση πυρηνόφιλης ακυλο υποκατάστασης (**Ενότητα 21-2**). Γράψτε τον μηχανισμό.

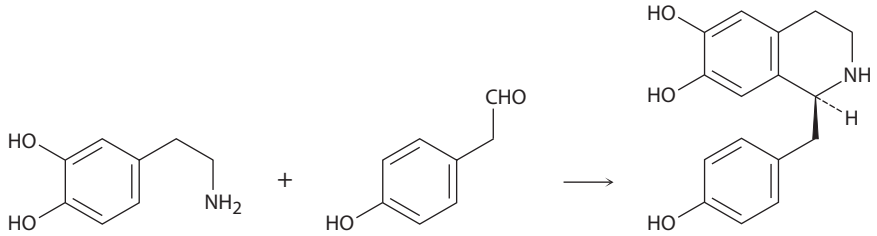


24-45 Προτείνετε έναν μηχανισμό για την παρακάτω αντίδραση:



www.cup.gr

24-46 Ένα στάδιο κατά τη βιοσύνθεση της μορφίνης είναι η αντίδραση της ντοπαμίνης με την *p*-υδροξυφαινυλακεταλδεΰδη προς σχηματισμό (*S*)-νορκοκλαυρίνης. Θεωρώντας ότι η αντίδραση καταλύεται από οξέα, προτείνετε έναν μηχανισμό.

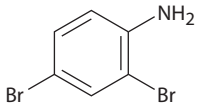


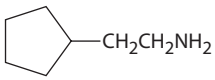
Ντοπαμίνη **p-Υδροξυφαινυλακεταλδεΰδη** **(S)-Νορκοκλαυρίνη**

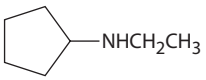
ΠΡΟΣΘΕΤΑ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ

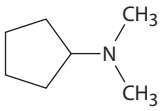
Ονοματολογία αμινών

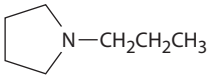
24-47 Ονοματίστε τις παρακάτω ενώσεις:

(α) 

(β) 

(γ) 

(δ) 

(ε) 

(στ) $H_2NCH_2CH_2CH_2CN$

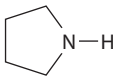
24-48 Σχεδιάστε δομές που αντιστοιχούν στις παρακάτω ονομασίες κατά IUPAC:

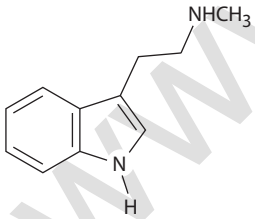
(α) *N,N*-Διμεθυλοανιλίνη **(β)** (Κυκλοεξυλομεθυλο)αμίνη

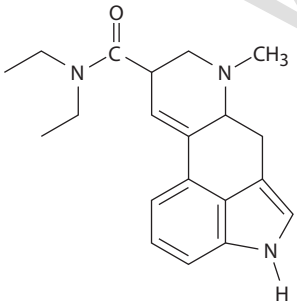
(γ) *N*-Μεθυλοκυκλοεξυλαμίνη **(δ)** (2-Μεθυλοκυκλοεξυλο)αμίνη

(ε) 3-(*N,N*-Διμεθυλαμινο)προπανοϊκό οξύ

24-49 Χαρακτηρίστε τα άτομα αζώτου των παρακάτω ενώσεων ως πρωτοταγή, δευτεροταγή ή τριτοταγή:

(α) 

(β) 

(γ) 

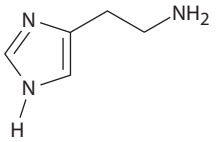
Διαιθυλαμίδιο του λυσεργικού οξέος

Βασικότητα αμινών

24-50 Αν και το πυρρόλιο είναι πολύ ασθενέστερη βάση σε σύγκριση με την πλειονότητα των αμινών, είναι όμως πολύ ισχυρότερο οξύ ($pK_a \approx 15$ για το πυρρόλιο έναντι $pK_a \approx 35$ για τη διαιθυλαμίνη). Το πρωτόνιο του δεσμού N—H αποσπάται εύκολα από βάσεις σχηματίζοντας το πυρρολικό ανιόν $C_4H_4N^-$. Εξηγήστε.

www.cup.gr

24-51 Η ισταμίνη, η απελευθέρωση της οποίας στον ανθρώπινο οργανισμό προκαλεί ρινικές εκκρίσεις και απόφραξη της αναπνευστικής οδού, περιέχει τρία άτομα αζώτου. Κατατάξτε τα κατά σειρά αυξανόμενης βασικότητας, εξηγώντας τους λόγους της επιλογής σας.



Ισταμίνη

24-52 Η *p*-νιτροανιλίνη (pK_a = 1,0) είναι λιγότερο βασική από τη *m*-νιτροανιλίνη (pK_a = 2,5) κατά περίπου 30 φορές. Σχεδιάστε δομές συντονισμού για να αιτιολογήσετε αυτή τη διαφοροποίηση. (Οι τιμές pK_a αναφέρονται στα αντίστοιχα αμμωνιακά ιόντα.)

Σύνθεση αμινών

24-53 Πώς θα παρασκευάσετε τις παρακάτω ενώσεις από 1-βουτανόλη;

(α) Βουτυλαμίνη **(β)** Διβουτυλαμίνη **(γ)** Προπυλαμίνη

(δ) Πεντυλαμίνη **(ε)** *N,N*-Διμεθυλοβουτυλαμίνη **(στ)** Προπένιο

24-54 Πώς θα παρασκευάσετε τις παρακάτω ενώσεις από πεντανοϊκό οξύ;

(α) Πενταναμίδιο **(β)** Βουτυλαμίνη

(γ) Πεντυλαμίνη **(δ)** 2-Βρωμοπεντανοϊκό οξύ

(ε) Εξανονιτρίλιο **(στ)** Εξυλαμίνη

24-55 Πώς θα παρασκευάσετε την ανιλίνη με πρώτη ύλη τις ακόλουθες ενώσεις;

(α) Βενζόλιο **(β)** Βενζαμίδιο **(γ)** Τολουόλιο

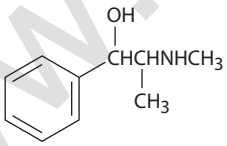
24-56 Πώς θα παρασκευάσετε βενζυλαμίνη, $C_6H_5CH_2NH_2$, από βενζόλιο; Απαιτούνται περισσότερα από ένα στάδια.

24-57 Πώς θα παρακευάσετε πεντυλαμίνη με πρώτη ύλη τις παρακάτω ενώσεις;

(α) Πενταναμίδιο **(β)** Πεντανονιτρίλιο **(γ)** 1-Βουτένιο

(δ) Εξαναμίδιο **(ε)** 1-Βουτανόλη **(στ)** 5-Δεκένιο **(ζ)** Πεντανοϊκό οξύ

24-58 Πώς θα χρησιμοποιήσετε μια αντίδραση αναγωγικής αμίνωσης για να παρασκευάσετε την εφεδρίνη, μια αμινο αλκοόλη που χρησιμοποιείται ευρέως για την αντιμετώπιση του βρογχικού άσθματος;



Εφεδρίνη

Αντιδράσεις αμινών

24-59 Πώς θα μετατρέψετε την ανιλίνη σε κάθε ένα από τα παρακάτω προϊόντα;

(α) Βενζόλιο **(β)** Βενζαμίδιο **(γ)** Τολουόλιο

24-60 Σχεδιάστε τις δομές των κύριων οργανικών προϊόντων που θα αναμένατε να προκύψουν από την αντίδραση της *m*-τολουιδίνης (*m*-μεθυλοανιλίνης) με τα παρακάτω αντιδραστήρια:

(α) Br_2 (1 ισοδύναμο) **(β)** CH_3I (περίσσεια)

(γ) CH_3COCl σε πυριδίνη

(δ) Το προϊόν της αντίδρασης (γ) και κατόπιν HSO_3Cl

24-61 Γράψτε τα προϊόντα που προκύπτουν από την αντίδραση της *p*-βρωμοανιλίνης με τα παρακάτω αντιδραστήρια:

(α) Περίσσεια CH_3I **(β)** HCl **(γ)** HNO_2, H_2SO_4

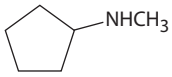
(δ) CH_3COCl **(ε)** CH_3MgBr **(στ)** CH_3CH_2Cl, $AlCl_3$

(ζ) Προϊόν της αντίδρασης (γ) με CuCl, HCl

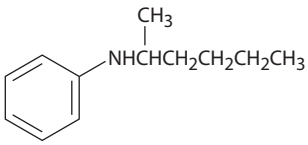
(η) Το προϊόν της αντίδρασης (δ) με CH_3CH_2Cl, $AlCl_3$

24-62 Ποια είναι τα κύρια προϊόντα που θα αναμένατε από την απόσπαση Hofmann των παρακάτω αμινών;

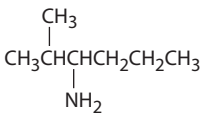
(α)



(β)



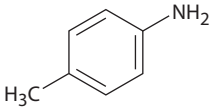
(γ)



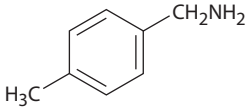
www.cup.gr

24-63 Πώς θα παρασκευάσετε τις παρακάτω ενώσεις από τολουόλιο; Σε ορισμένες περιπτώσεις είναι απαραίτητη η αντίδραση αντικατάστασης ενός διαζωνιακού άλατος.

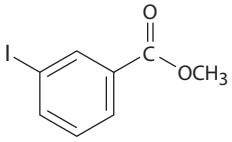
(α)



(β)

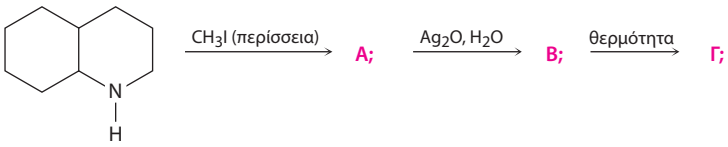


(γ)

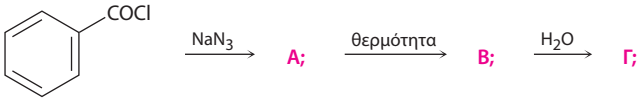


24-64 Προβλέψτε τα προϊόντα των παρακάτω αντιδράσεων. Εάν σχηματίζονται περισσότερα του ενός προϊόντα, υποδείξτε ποιο είναι το κύριο.

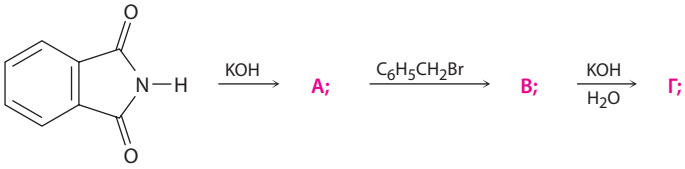
(α)



(β)



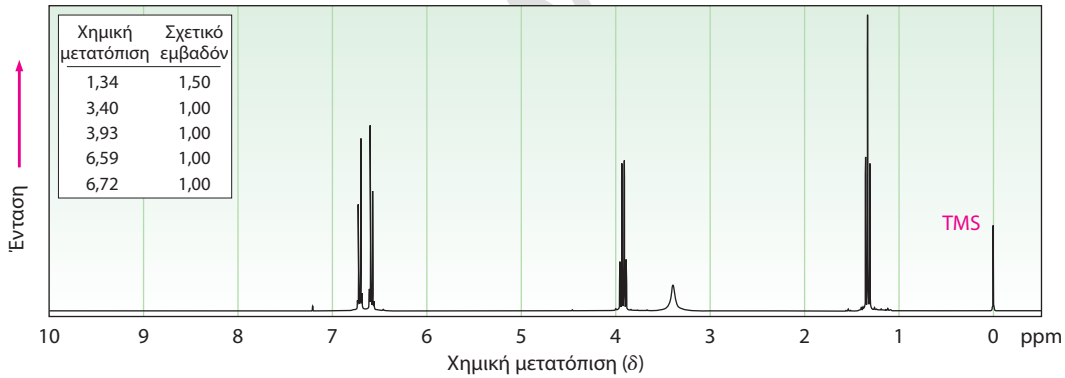
(γ)



(δ) $BrCH_2CH_2CH_2CH_2Br$ + 1 ισοδ. CH_3NH_2 $\xrightarrow[H_2O]{NaOH}$;

Φασματοσκοπία

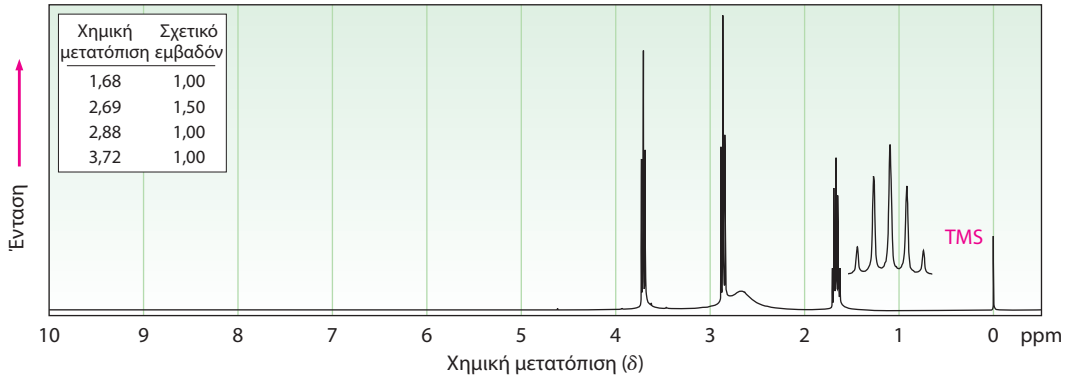
24-65 Η φαινακετίνη, μια ουσία που παλαιότερα χρησιμοποιήθηκε ως αναλγητικό φάρμακο, έχει μοριακό τύπο $C_{10}H_{13}NO_2$. Η φαινακετίνη είναι ουδέτερη ένωση και δεν διαλύεται σε οξέα ή βάσεις. Όταν θερμανθεί με υδατικό διάλυμα NaOH, μετατρέπεται στην αμίνη $C_8H_{11}NO$, η οποία εμφανίζει το παρακάτω φάσμα ^1H NMR. Όταν θερμανθεί με HI, η αμίνη διασπάται στην αμινοφαινόλη, C_6H_7NO. Ποια είναι η δομή της φαινακετίνης και ποιες οι δομές της αμίνης και της αμινοφαινόλης;



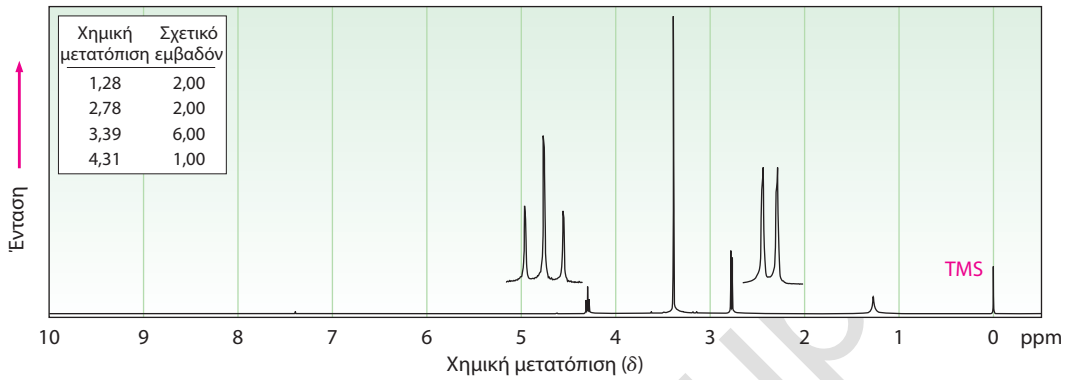
iesup.gr

24-66 Προτείνετε δομές για τις αμίνες που εμφανίζουν τα παρακάτω φάσματα ^{1}H NMR:

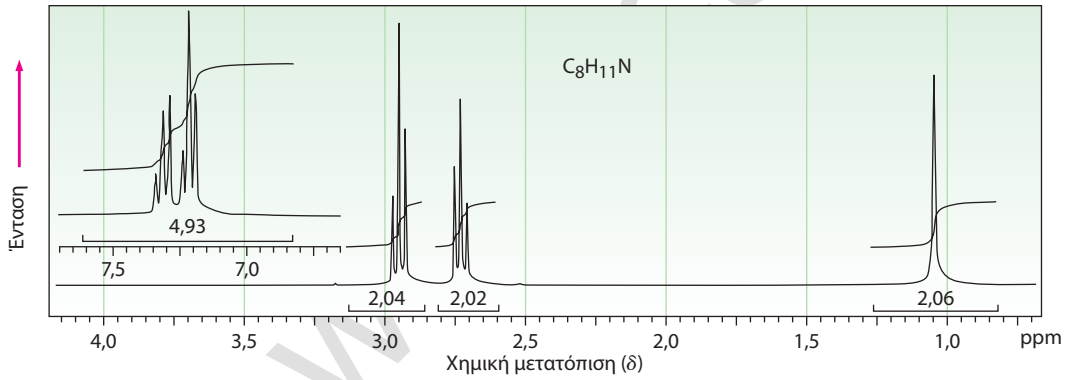
(α) C_3H_9NO



(β) $C_4H_{11}NO_2$



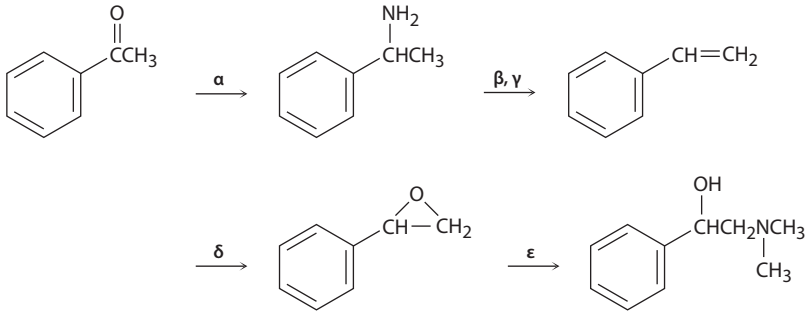
(γ) $C_8H_{11}N$



24-67 Σχεδιάστε τη δομή της αμίνης με Μ.Τ. $C_8H_{19}N$, η οποία έχει δύο ταυτόσημους υποκαταστάτες και μία μοναδική έντονη κορυφή στο φάσμα IR, στα 3.280 cm^{-1}.

Γενικά προβλήματα

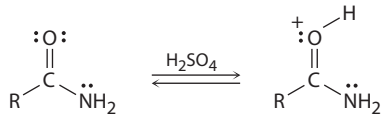
24-68 Συμπληρώστε τα αντιδραστήρια **α** έως **ε** στο ακόλουθο σχήμα:



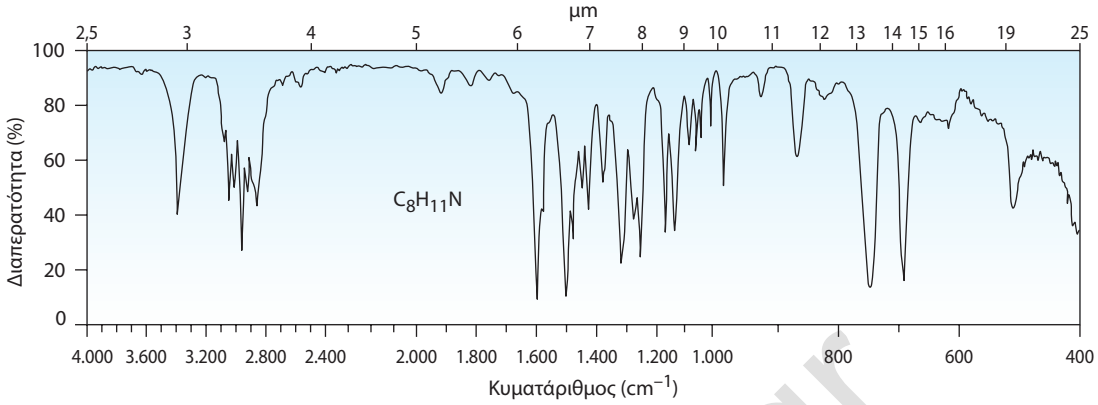
24-69 Το οξαζόλιο είναι ένας πενταμελής αρωματικός ετεροκυκλικός δακτύλιος. Θα αναμένατε να είναι περισσότερο ή λιγότερο βασικό από το πυρρόλιο; Εξηγήστε.

Οξαζόλιο

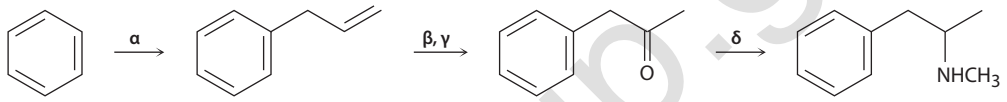
24-70 Η πρωτονίωση ενός αμιδίου με ένα ισχυρό οξύ γίνεται στο άτομο του οξυγόνου και όχι στο άτομο του αζώτου. Προτείνετε μια αιτιολόγηση για τη συμπεριφορά αυτή, λαμβάνοντας υπόψη το φαινόμενο του συντονισμού.



24-71 Βρείτε τη δομή της ένωσης με μοριακό τύπο $C_8H_{11}N$ που εμφανίζει το παρακάτω φάσμα IR.

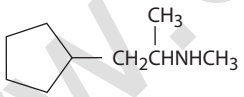


24-72 Συμπληρώστε τα αντιδραστήρια **α** έως **δ** στην παρακάτω πορεία σύνθεσης της ρακεμικής μεθαμφεταμίνης από βενζόλιο.



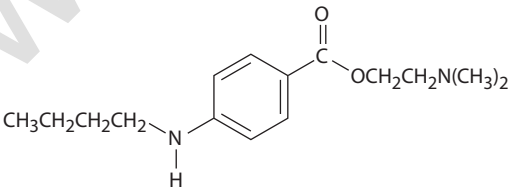
(*R*,*S*)-Μεθαμφεταμίνη

24-73 Η κυκλοπενταμίνη είναι ένα τονωτικό του κεντρικού νευρικού συστήματος με δράση αντίστοιχη της αμφεταμίνης. Προτείνετε μια πορεία σύνθεσης της κυκλοπενταμίνης με πρώτη ύλη μόρια με πέντε ή λιγότερα άτομα άνθρακα.



Κυκλοπενταμίνη

24-74 Η τετρακαΐνη είναι μια ένωση που χρησιμοποιείται στην ιατρική ως αναισθητικό του νωτιαίου μυελού.



Τετρακαΐνη

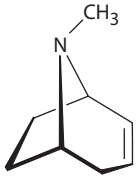
(α) Πώς θα παρασκευάσετε την τετρακαΐνη από το αντίστοιχο ανιλινικό παράγωγο, $ArNH_2$;

(β) Πώς θα παρασκευάσετε την τετρακαΐνη από *p*-νιτροβενζοϊκό οξύ;

(γ) Πώς θα παρασκευάσετε την τετρακαΐνη από βενζόλιο;

www.eup.gr

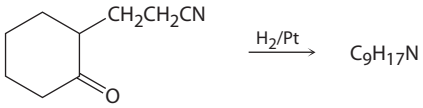
24-75 Η ατροπίνη, $C_{17}H_{23}NO_3$, είναι ένα δηλητηριώδες αλκαλοειδές που απομονώνεται από τα φύλλα και τις ρίζες του φυτού *Atropa belladonna*. Σε μικρές δόσεις, η ατροπίνη δρα ως μυοχαλαρωτικό: 0,5 ng (1 ng = 10^{-9} g) είναι δόση επαρκής για να προκληθεί διαστολή της κόρης του ματιού. Με βασική υδρόλυση, η ατροπίνη μετατρέπεται σε τροπικό οξύ, $C_6H_5CH(CH_2OH)COOH$, και τροπίνη, $C_8H_{15}NO$. Η τροπίνη είναι μια οπτικώς ανενεργή αλκοόλη, η οποία, όταν αφυδατωθεί με H_2SO_4, μετατρέπεται σε τροπιδένιο. Προτείνετε μια δομή για την ατροπίνη.



Τροπιδένιο

24-76 Το τροπιδένιο (Πρόβλημα 24-75) μπορεί να μετατραπεί μέσω μιας αλληλουχίας σταδίων σε τροπυλιδένιο (1,3,5-κυκλοεπτατριένιο). Πώς θα πραγματοποιήσετε τη μετατροπή αυτή;

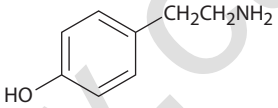
24-77 Προτείνετε μια δομή για το προϊόν με μοριακό τύπο $C_9H_{17}N$, το οποίο σχηματίζεται κατά την καταλυτική αναγωγή της 2-(2-κυανοαιθυλο)κυκλοεξανόνης.



24-78 Η κωνειίνη, $C_8H_{17}N$, είναι το κύριο τοξικό συστατικό του δηλητηρίου κώνειο που ήπιε ο Σωκράτης. Με απόσπαση Hofmann στην κωνειίνη παράγεται το 5-(*N,N*-διμεθυλαμινο)-1-οκτένιο. Με δεδομένο ότι η κωνειίνη είναι δευτεροταγής αμίνη, ποια είναι η δομή της;

24-79 Πώς θα συνθέσετε την κωνειίνη (Πρόβλημα 24-78) από ακρυλονιτρίλιο ($H_2C{=}CHCN$) και 3-οξοεξανοϊκό αιθυλεστέρα ($CH_3CH_2CH_2COCH_2CO_2C_2H_5$); (*Υπόδειξη*: βλ. Πρόβλημα 24-77.)

24-80 Η τυραμίνη είναι ένα αλκαλοειδές που απαντά, μεταξύ άλλων, στο φυτό γκυ και στο ώριμο τυρί. Πώς θα συνθέσετε την τυραμίνη από βενζόλιο και πώς από τολουόλιο;

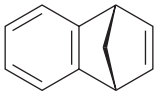


Τυραμίνη

24-81 Η αντίδραση του ανθρανιλικού οξέος (*o*-αμινοβενζοϊκό οξύ) με HNO_2 και H_2SO_4 οδηγεί στον σχηματισμό ενός διαζωνιακού άλατος, το οποίο όταν υποστεί κατεργασία με βάση, μετατρέπεται σε ένα ουδέτερο διαζωνιακό καρβοξυλικό άλας.

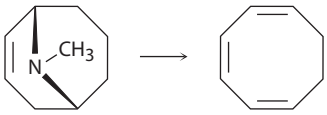
(α) Ποια είναι η δομή του διαζωνιακού καρβοξυλικού άλατος;

(β) Κατά τη θέρμανση του διαζωνιακού καρβοξυλικού άλατος αποβάλλονται CO_2 και N_2, και σχηματίζεται ένα ασταθές ενδιάμεσο το οποίο αντιδρά με 1,3-κυκλοπενταδιένιο και προκύπτει το παρακάτω προϊόν:



Ποια είναι η δομή του ενδιαμέσου και τι είδους αντίδραση πραγματοποιείται με το κυκλοπενταδιένιο;

24-82 Το κυκλοοκτατετραένιο συντέθηκε για πρώτη φορά το 1911, με μια διαδικασία που περιλάμβανε τον παρακάτω μετασχηματισμό:

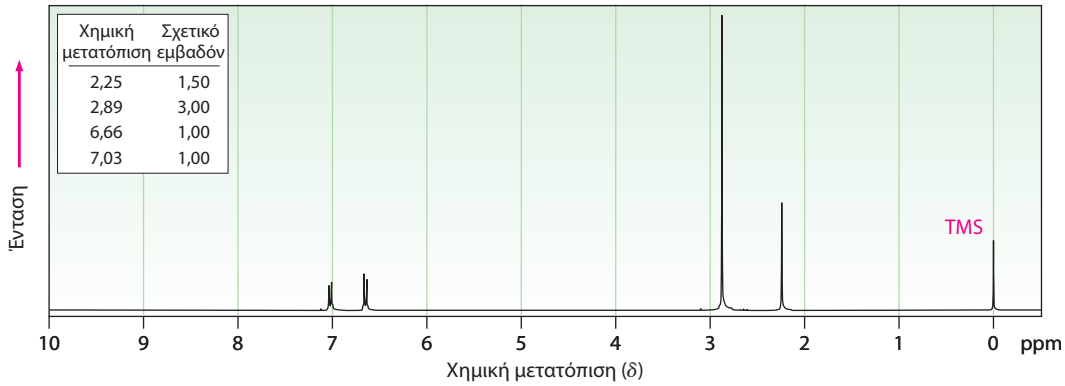


Πώς θα χρησιμοποιήσετε την απόσπαση Hofmann για να πραγματοποιήσετε αυτή την αντίδραση; Πώς θα ολοκληρώνατε τη σύνθεση, μετατρέποντας το κυκλοοκτατριένιο σε κυκλοοκτατετραένιο;

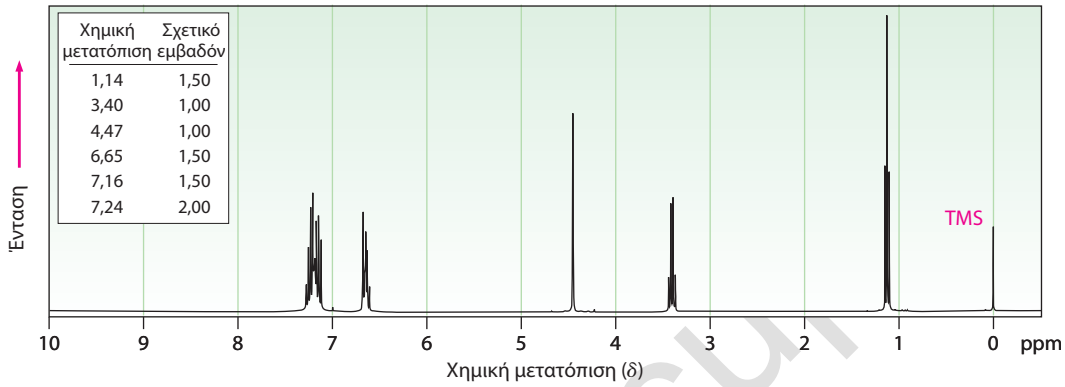
www.cup.gr

24-83 Προτείνετε δομές για ενώσεις που εμφανίζουν τα παρακάτω φάσματα ^{1}H NMR.

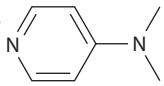
(α) $C_9H_{13}N$



(β) $C_{15}H_{17}N$



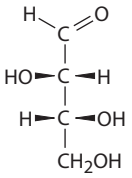
24-84 Η 4-διμεθυλαμινοπυριδίνη (DMAP) δρα ως καταλύτης σε αντιδράσεις μεταφοράς ακυλίου. Η καταλυτική δράση της DMAP απορρέει από τον πυρηνόφιλο χαρακτήρα του ατόμου αζώτου της πυριδίνης και όχι του αζώτου της διμεθυλαμινο ομάδας. Εξηγήστε τη συμπεριφορά αυτή, λαμβάνοντας υπόψη το φαινόμενο του συντονισμού.

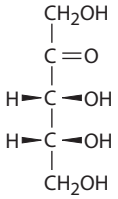


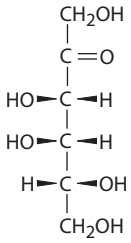
www.cut

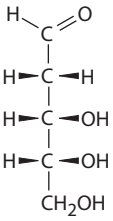
25 Βιομόρια: υδατάνθρακες

24-1 Ταξινομήστε τους παρακάτω μονοσακχαρίτες:

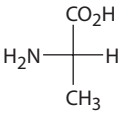
(α)

Θρεόζη

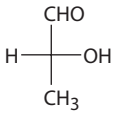
(β)

Ριβουλόζη

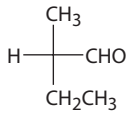
(γ)

Ταγατόζη

(δ)

2-Δεοξυριβόζη

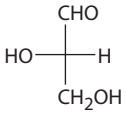
24-2 Μετατρέψτε τις παρακάτω προβολές Fischer σε τετραεδρικές απεικονίσεις και προσδιορίστε τη στερεοχημεία των στερεογονικών κέντρων ως *R* ή *S*:

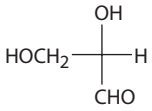
(α)


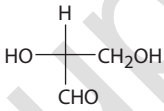
(β)


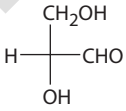
(γ)


24-3 Ποιες από τις παρακάτω προβολές Fischer της γλυκεραλδεΰδης αντιπροσωπεύουν το ίδιο εναντιομερές;

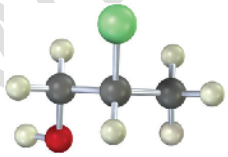

Α


Β

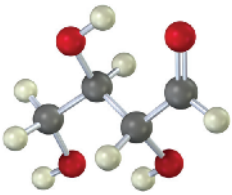

Γ


Δ

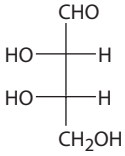
24-4 Επανασχεδιάστε το παρακάτω μόριο με μια προβολή Fischer και προσδιορίστε την απεικόνιση του στερεογονικού κέντρου του ως *R* ή *S* (πράσινο = Cl).

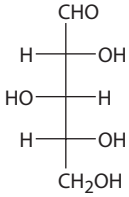


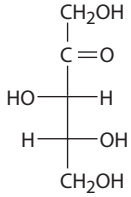
24-5 Επανασχεδιάστε την παρακάτω αλδοτετρόζη με μια προβολή Fischer και προσδιορίστε την απεικόνιση κάθε στερεογονικού κέντρου, ως *R* ή *S*:



24-6 Προσδιορίστε την απεικόνιση σε κάθε στερεογονικό κέντρο των παρακάτω σακχάρων ως *R* ή *S* και αναφέρετε εάν κάθε ένα από αυτά είναι D ή L σάκχαρο:

(α)


(β)


(γ)


24-7 Η (+)-αραβινόζη, μια αλδοπεντόζη που απαντά ευρύτατα στα φυτά, έχει τη συστηματική ονομασία (2*R*,3*S*,4*S*)-2,3,4,5-τετραϋδροξυπεντανάλη. Σχεδιάστε την προβολή Fischer της (+)-αραβινόζης και προσδιορίστε εάν πρόκειται για D ή L σάκχαρο.

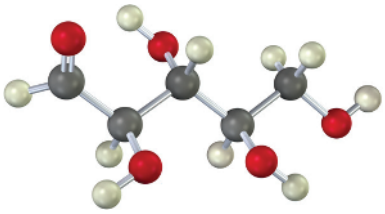
24-8 Στην Εικόνα 25-3 παρατίθενται μόνο τα D σάκχαρα. Σχεδιάστε τις προβολές Fischer των ακόλουθων L-σακχάρων:

(α) L-Ξυλόζη **(β)** L-Γαλακτόζη **(γ)** L-Αλλόζη

24-9 Πόσες αλδοεπτόζες υπάρχουν; Πόσες από αυτές είναι D και πόσες L σάκχαρα;

www.cup.gr

24-10 Το παρακάτω μοντέλο αντιστοιχεί σε μια αλδοπεντόζη. Σχεδιάστε την προβολή Fischer του σακχάρου αυτού, ονοματίστε το και προσδιορίστε εάν είναι D ή L σάκχαρο.



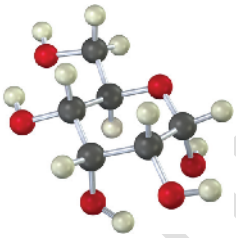
24-11 Η ριβόζη απαντά κυρίως με τη φουρανοζική της μορφή, η οποία προέρχεται από την προσθήκη της ομάδας —OH του C4 στον αλδεϋδικό άνθρακα C1. Σχεδιάστε τη φουρανοζική μορφή της D-ριβόζης.

24-12 Στην Εικόνα 25-5 παρατίθενται μόνο το *β*-πυρανοζικό και το *β*-φουρανοζικό ανωμερές της D-φρουκτόζης. Σχεδιάστε τα αντίστοιχα *α*-πυρανοζικό και *α*-φουρανοζικό ανωμερή της.

24-13 Σχεδιάστε τις σταθερότερες διαμορφώσεις ανακλίντρου της *β*-D-γαλακτοπυρανόζης και της *β*-D-μαννοπυρανόζης. Προσδιορίστε τους υποκαταστάτες του δακτυλίου ως αξονικούς ή ισημερινούς. Ποια θα αναμένατε να είναι πιο σταθερή, η γαλακτόζη ή η μαννόζη;

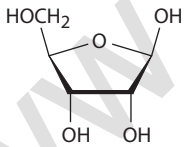
24-14 Σχεδιάστε τη σταθερότερη διαμόρφωση ανακλίντρου της *β*-L-γαλακτοπυρανόζης και προσδιορίστε τους υποκαταστάτες της ως αξονικούς ή ισημερινούς.

24-15 Αναγνωρίστε τον παρακάτω μονοσακχαρίτη (ονομασία) και σχεδιάστε την άκυκλη δομή του σε προβολή Fischer.



24-16 Σχεδιάστε τα προϊόντα που σχηματίζονται από την αντίδραση της *β*-D-ριβοφουρανόζης με:

(α) CH_3I, Ag_2O **(β)** $(CH_3CO)_2O$, πυριδίνη



***β*-D-Ριβοφουρανόζη**

24-17 Εξηγήστε γιατί η αναγωγή της D-γλυκόζης οδηγεί στον σχηματισμό μιας οπτικά ενεργής αλδιτόλης (D-γλυκιτόλης), ενώ κατά την αναγωγή της D-γαλακτόζης σχηματίζεται μια οπτικά ανενεργή αλδιτόλη.

24-18 Κατά την αναγωγή της L-γουλόζης με $NaBH_4$ σχηματίζεται η ίδια αλδιτόλη (D-γλυκιτόλη) με αυτή που σχηματίζεται κατά την αναγωγή της D-γλυκόζης. Εξηγήστε.

24-19 Κατά την αντίδραση της D-γλυκόζης με HNO_3 σχηματίζεται ένα οπτικώς ενεργό αλδαρικό οξύ, ενώ στην ίδια αντίδραση με την D-αλλόζη σχηματίζεται ένα οπτικώς ανενεργό αλδαρικό οξύ. Εξηγήστε.

24-20 Ποιες από τις υπόλοιπες έξι D-αλδοεξόζες μετατρέπονται κατά την οξείδωσή τους σε οπτικώς ενεργά αλδαρικά οξέα και ποιες σε οπτικώς ανενεργά meso-αλδαρικά οξέα; (Δείτε το Πρόβλημα 25-19).

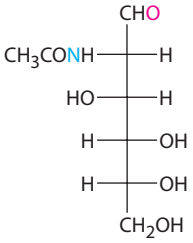
24-21 Ποιο(α) προϊόν(τα) αναμένετε από την αντίδραση Kiliani-Fischer της D-ριβόζης;

24-22 Από ποια αλδοπεντόζη σχηματίζεται κατά τη σύνθεση Kiliani-Fischer μείγμα L-γουλόζης και L-ιδόζης;

24-23 Ποιες είναι οι δομές των δύο από τις τέσσερις συνολικά D-αλδοπεντόζες, οι οποίες κατά την αποικοδόμηση Wohl μετατρέπονται σε D-θρεόζη;

www.cup.gr

24-24 Υποδείξτε πώς μπορεί να σχηματιστεί το νευραμινικό οξύ από την αλδολική αντίδραση της *N*-ακετυλομαννοζαμίνης με το πυροσταφυλικό ιόν ($CH_3COCO_2^-$).



***N*-Ακετυλομαννοζαμίνη**

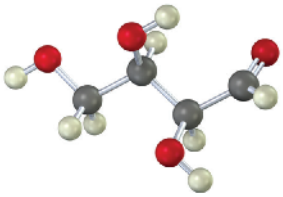
24-25 Γράψτε τα προϊόντα που θα σχηματιστούν από την αντίδραση της κελλοβιόζης με τα παρακάτω αντιδραστήρια:

(α) $NaBH_4$ **(β)** Br_2, H_2O **(γ)** CH_3COCl, πυριδίνη

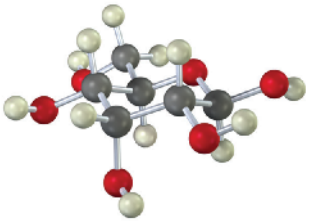
ΟΠΤΙΚΟΠΟΙΗΜΕΝΗ ΧΗΜΕΙΑ

25-26 Προσδιορίστε τις παρακάτω αλδόζες και διευκρινίστε εάν πρόκειται για D ή L σάκχαρα:

(α)

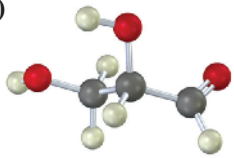


(β)

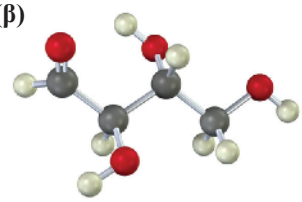


25-27 Σχεδιάστε τις προβολές Fischer των παρακάτω μορίων, τοποθετώντας την καρβονυλομάδα στην κορυφή της προβολής. Διευκρινίστε εάν πρόκειται για D ή L σάκχαρα.

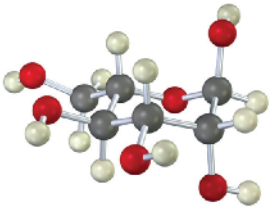
(α)



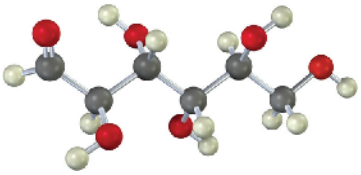
(β)



25-28 Η παρακάτω δομή αντιστοιχεί στην πυρανοζική μορφή μιας L αλδοεξόζης. Προσδιορίστε το σάκχαρο και διευκρινίστε εάν πρόκειται για το *α*- ή *β*-ανωμερές.



25-29 Το παρακάτω μοντέλο αντιστοιχεί σε μια αλδοεξόζη:



(α) Σχεδιάστε τις προβολές Fischer του σακχάρου, του εναντιομερούς του και ενός διαστερεομερούς του.

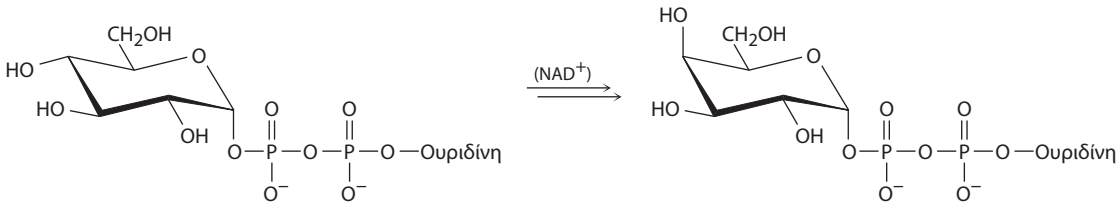
(β) Πρόκειται για D- ή L- σάκχαρο; Εξηγήστε.

(γ) Σχεδιάστε τη φουρανοζική μορφή του *β*- ανωμερούς του σακχάρου.

www.cup.gr

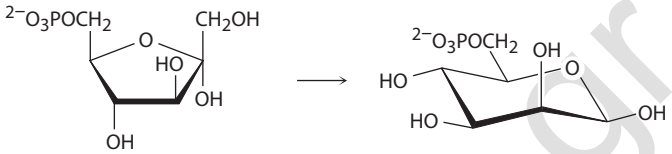
ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ ΜΗΧΑΝΙΣΜΩΝ

25-30 Η γαλακτόζη, ένας από τους οκτώ απαραίτητους μονοσακχαρίτες (**Ενότητα 25-7**), βιοσυντίθεται από την UDP-γλυκόζη με τη δράση του ενζύμου 4-επιμεράση της γαλακτόζης, όπου UDP = διφωσφορική ουριδίνη (**Ενότητα 28-1**). Για τη δράση του ενζύμου είναι απαραίτητη η παρουσία καταλυτικής ποσότητας NAD^+ (**Ενότητα 17-7**), ενώ το NADH δεν αποτελεί προϊόν της διεργασίας. Προτείνετε έναν μηχανισμό.



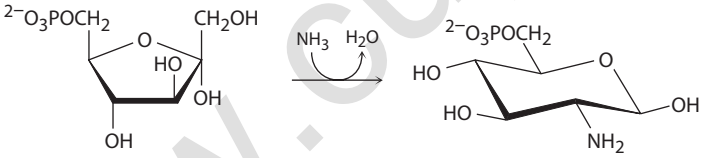
UDP-Γλυκόζη **UDP-Γαλακτόζη**

25-31 Η μαννόζη, ένας από τους οκτώ απαραίτητους μονοσακχαρίτες (**Ενότητα 25-7**), βιοσυντίθεται με τη μορφή του 6-φωσφορικού της εστέρα από την 6-φωσφορική φρουκτόζη. Προτείνετε έναν μηχανισμό, με δεδομένο ότι για τη μετατροπή αυτή δεν απαιτείται κάποιος συμπαράγοντας του ενζύμου.



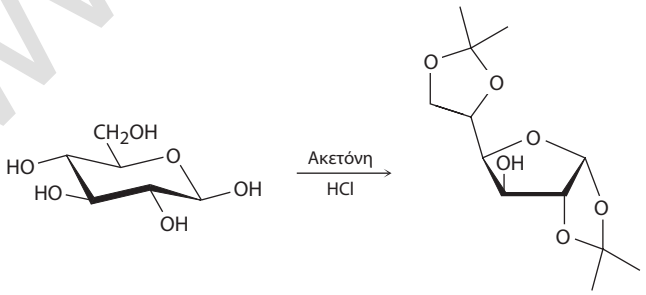
6-Φωσφορική φρουκτόζη **6-Φωσφορική μαννόζη**

25-32 Η γλυκοζαμίνη, ένας από τους οκτώ απαραίτητους μονοσακχαρίτες (**Ενότητα 25-7**), βιοσυντίθεται με τη μορφή του 6-φωσφορικού της εστέρα από την αντίδραση της 6-φωσφορικής φρουκτόζης με αμμωνία. Προτείνετε έναν μηχανισμό.



6-Φωσφορική φρουκτόζη **6-Φωσφορική γλυκοζαμίνη**

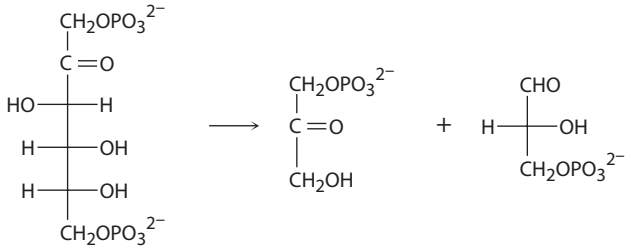
25-33 Η D-γλυκόζη αντιδρά σε όξινο περιβάλλον με ακετόνη, οπότε σχηματίζεται η 1,2:5,6-διισοπροπυλιδενο-D-γλυκοφουρανόζη, που είναι μια μη αναγωγική ένωση. Προτείνετε τον μηχανισμό.



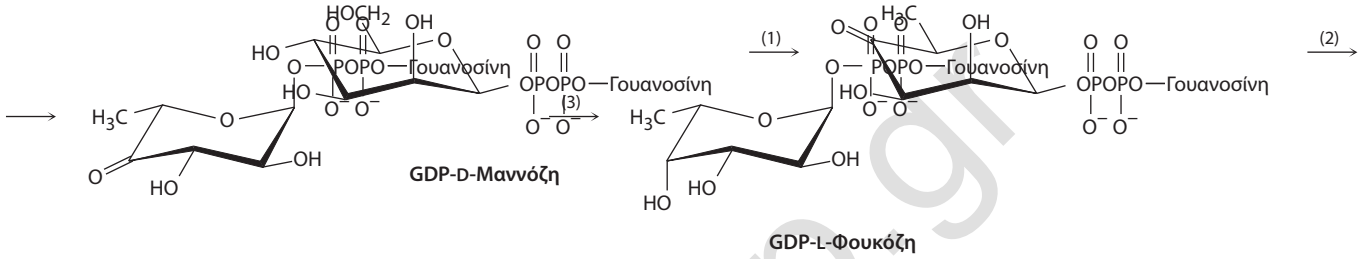
1,2:5,6-Διισοπροπυλιδενο-D-γλυκοφουρανόζη

www.cup.gr

25-34 Ένα από τα στάδια στον βιολογικό μεταβολισμό των υδατανθράκων είναι η μετατροπή της 1,6-διφωσφορικής φρουκτόζης σε φωσφορική διυδροξυακετόνη και 3-φωσφορική γλυκεραλδεΰδη. Προτείνετε έναν μηχανισμό για τη μετατροπή αυτή.



25-35 Η L-φουκόζη, ένας από τους οκτώ απαραίτητους μονοσακχαρίτες (**Ενότητα 25-7**), βιοσυντίθεται από την GDP-D-μαννόζη (GDP = διφωσφορική γουανοσίνη, ένα διφωσφορικό ριβονουκλεοτίδιο, **Ενότητα 28-1**) σε τρία στάδια, σύμφωνα με την παρακάτω αλληλουχία αντιδράσεων:



(α) Το στάδιο 1 περιλαμβάνει οξείδωση προς κετόνη, αφυδάτωση προς μια ενόνη και τέλος μια αντίδραση συζυγιακής προσθήκης. Στο στάδιο αυτό απαιτείται $NADP^+$, χωρίς όμως να σχηματίζεται ως τελικό προϊόν στην ακολουθία των 3 σταδίων το NADPH. Προτείνετε έναν μηχανισμό.

(β) Στο στάδιο 2 πραγματοποιούνται δύο επιμεριώσεις που καταλύονται από όξινες και βασικές θέσεις του ενζύμου, ενώ δεν απαιτείται η παρουσία συνενζύμου. Προτείνετε έναν μηχανισμό.

(γ) Στο στάδιο 3 απαιτείται η παρουσία του συνενζύμου NADPH. Γράψτε τον μηχανισμό.

ΠΡΟΣΘΕΤΑ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ

Δομές υδατανθράκων

25-36 Ταξινομήστε κάθε ένα από τα παρακάτω σάκχαρα. (Για παράδειγμα, η γλυκόζη είναι μια αλδοεξόζη).

(α) CH_2OH — C=O — CH_2OH

(β) CH_2OH — H—OH — C=O — H—OH — CH_2OH

(γ) CHO — H—OH — HO—H — H—OH — HO—H — H—OH — CH_2OH

25-37 Σχεδιάστε τις δομές ανοικτής αλυσίδας των παρακάτω:

(α) Μια κετοτετρόζη **(β)** Μια κετοπεντόζη

(γ) Μια δεοξυαλδοεξόζη **(δ)** Ένα αμινο σάκχαρο με πέντε άτομα άνθρακα

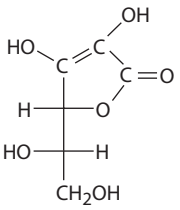
25-38 Ποια είναι η στερεοχημική σχέση μεταξύ της D-ριβόζης και της L-ξυλόζης; Ποιο γενικό συμπέρασμα μπορείτε να εξαγάγετε σχετικά με τις παρακάτω ιδιότητες των δύο αυτών σακχάρων;

(α) Σημείο τήξεως **(β)** Διαλυτότητα στο νερό

(γ) Ειδική στροφή **(δ)** Πυκνότητα

www.sup.gr

25-39 Έχει το ασκορβικό οξύ (βιταμίνη C) στερεοαπεικόνιση D ή L;

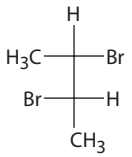


Ασκορβικό οξύ

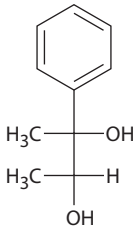
25-40 Σχεδιάστε την τριδιάστατη φουρανοζική μορφή του ασκορβικού οξέος (Πρόβλημα 25-39) και προσδιορίστε τη στερεοχημεία κάθε στερεογονικού κέντρου ως *R* ή *S*.

25-41 Προσδιορίστε τη στερεοχημεία κάθε στερεογονικού κέντρου σε κάθε ένα από τα παρακάτω μόρια ως *R* ή *S*:

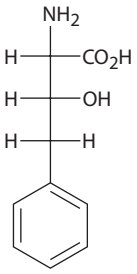
(α)



(β)



(γ)



25-42 Σχεδιάστε τις προβολές Fischer των παρακάτω μόριων:

(α) Το *S* εναντιομερές του 2-βρωμοβουτανίου

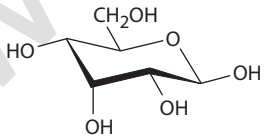
(β) Το *R* εναντιομερές της αλανίνης, $CH_3CH(NH_2)CO_2H$

(γ) Το *R* εναντιομερές του 2-υδροξυπροπανοϊκού οξέος

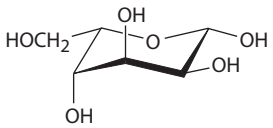
(δ) Το *S* εναντιομερές του 3-μεθυλοεξανίου

25-43 Σχεδιάστε τις προβολές Fischer των δύο D αλδοεπτοζών των οποίων η στερεοχημεία στους C3, C4, C5 και C6 ταυτίζεται με εκείνη των C2, C3, C4 και C5 της D-γλυκόζης.

25-44 Η παρακάτω κυκλική δομή αντιστοιχεί στην αλλόζη. Είναι φουρανοζική ή πυρανοζική; Πρόκειται για *α*- ή *β*-ανωμερές; Είναι D- ή L-σάκχαρο;

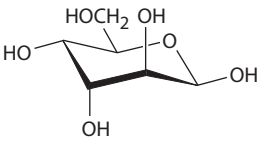


25-45 Ποια είναι η συστηματική ονομασία του παρακάτω σακχάρου;

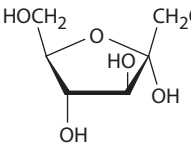


25-46 Σχεδιάστε τα παρακάτω σάκχαρα ως δομές ανοικτής αλυσίδας:

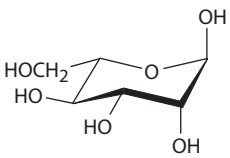
(α)



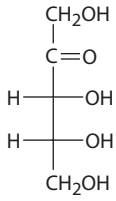
(β)



(γ)



25-47 Σχεδιάστε την D-ριβουλόζη στην πενταμελή κυκλική *β*-ημιακεταλική της μορφή.



Ριβουλόζη

25-48 Παρατηρήστε τη δομή της D-ταλόζης στην Εικόνα 25-3 και σχεδιάστε το *β*-ανωμερές στην πυρανοζική του μορφή. Προσδιορίστε αν οι υποκαταστάτες του δακτυλίου είναι αξονικοί ή ισημερινοί.

www.cup.gr

Αντιδράσεις υδατανθράκων

25-49 Σχεδιάστε τις δομές για τα προϊόντα που θα αναμένατε από την αντίδραση της *β*-D-ταλοπυρανόζης με κάθε ένα από τα παρακάτω αντιδραστήρια:

(α) $NaBH_4$ σε H_2O **(β)** Θερμό αραιό διάλυμα HNO_3

(γ) Br_2, H_2O **(δ)** CH_3CH_2OH, HCl

(ε) CH_3I, Ag_2O **(στ)** $(CH_3CO)_2O$, πυριδίνη

25-50 Πόσες D-2-κετοεξόζες μπορεί να υπάρχουν; Σχεδιάστε τις.

25-51 Μια από τις D-2-κετοεξόζες ονομάζεται *σορβόζη*. Κατά την κατεργασία της με $NaBH_4$, σχηματίζεται ένα μείγμα γουλιτόλης και ιδιτόλης. Ποια είναι η δομή της σορβόζης;

25-52 Μια άλλη D-2-κετοεξόζη, η *ψικόζη*, μετατρέπεται κατά την αναγωγή της με $NaBH_4$ σε ένα μείγμα αλλιτόλης και αλτριτόλης. Ποια είναι η δομή της ψικόζης;

25-53 Η L-γουλόζη μπορεί να συντεθεί από την D-γλυκόζη με μια διαδικασία που ξεκινά με την οξείδωσή της προς D-γλυκαρικό οξύ, το οποίο στη συνέχεια κυκλοποιείται σχηματίζοντας δύο εξαμελείς λακτόνες. Οι λακτόνες διαχωρίστηκαν και, μετά από αναγωγή τους με αμάλγαμα νατρίου, η μία μετατράπηκε σε D-γλυκόζη και η άλλη σε L-γουλόζη. Ποιες είναι οι δομές των δύο λακτονών και ποια από τις δυο μετατράπηκε με αναγωγή σε L-γουλόζη;

25-54 Η γεντιοβιόζη είναι ένας σπάνιος δισακχαρίτης που βρέθηκε στα άνθη της ζαφοράς και στη γεντιανή. Πρόκειται για αναγωγικό σάκχαρο το οποίο κατά την υδρόλυσή του σε αραιό διάλυμα οξέος μετατρέπεται αποκλειστικά σε D-γλυκόζη. Κατά την αντίδραση της γεντιοβιόζης με ιωδομεθάνιο και Ag_2O σχηματίζεται ένα οκταμεθυλο παράγωγο, το οποίο όταν υδρολυθεί σε υδατικό διάλυμα οξέος, σχηματίζεται ένα ισοδύναμο 2,3,4,6-τετρα-*O*-μεθυλο-D-γλυκοπυρανόζης και ένα ισοδύναμο 2,3,4-τρι-*O*-μεθυλο-D-γλυκοπυρανόζης. Εάν η γεντιοβιόζη περιέχει έναν *β*-γλυκοζιτικό δεσμό, ποια είναι η δομή της;

Γενικά προβλήματα

25-55 Όλες οι αλδόζες εκδηλώνουν το φαινόμενο του πολυστροφισμού. Η *α*-D-γαλακτοπυρανόζη, για παράδειγμα, έχει $[\alpha]_D = +150,7$ και η *β*-D-γαλακτοπυρανόζη έχει $[\alpha]_D = +52,8$. Εάν οποιοδήποτε ανωμερές διαλυθεί σε νερό και αποκατασταθεί ισορροπία μεταξύ των ανωμερών, η ειδική στροφή του διαλύματος είναι $[\alpha]_D = +80,2$. Ποια είναι τα ποσοστά κάθε ανωμερούς στην κατάσταση ισορροπίας; Σχεδιάστε τις πυρανοζικές μορφές και των δύο ανωμερών.

25-56 Ποια άλλη D-αλδοεξόζη δίνει την ίδια αλδιτόλη με την D-ταλόζη;

25-57 Ποιες από τις οκτώ D-αλδοεξόζες οξειδώνονται στα ίδια αλδαρικά οξέα με τα L-εναντιομερή τους;

25-58 Ποια από τις άλλες τρεις D-αλδοπεντόζες μετατρέπεται στο ίδιο αλδαρικό οξύ με την D-λυξόζη;

25-59 Σχεδιάστε τη δομή της L-γαλακτόζης και στη συνέχεια απαντήστε στις παρακάτω ερωτήσεις:

(α) Ποια άλλη αλδοεξόζη δίνει το ίδιο αλδαρικό οξύ με την L-γαλακτόζη όταν οξειδωθεί με θερμό διάλυμα HNO_3;

(β) Είναι η αλδοεξόζη αυτή D- ή L-σάκχαρο;

(γ) Σχεδιάστε τη σταθερότερη πυρανοζική διαμόρφωση αυτής της αλδοεξόζης.

25-60 Η αμυγδαλίνη είναι ένας κυανογόνος γλυκοζίτης που απομονώθηκε για πρώτη φορά το 1830 από τα αμύγδαλα και τα βερίκοκα. Κατά την όξινη υδρόλυση της αμυγδαλίνης απελευθερώνεται HCN, μαζί με βενζαλδεΰδη και 2 ισοδύναμα D-γλυκόζης. Εάν η αμυγδαλίνη είναι ο *β*-γλυκοζίτης της κυανυδρίνης της βενζαλδεΰδης με ένα μόριο γεντιοβιόζης (Πρόβλημα 25-54), ποια είναι η δομή της;

25-61 Η τρεαλόζη είναι ένας μη αναγωγικός δισακαχαρίτης που υδρολύεται σε υδατικό διάλυμα οξέος, σχηματίζοντας 2 ισοδύναμα D-γλυκόζης. Με μεθυλίωση της τρεαλόζης, ακολουθούμενη από υδρόλυση, σχηματίζονται 2 ισοδύναμα 2,3,4,6-τετρα-*O*-μεθυλογλυκόζης. Πόσες είναι οι πιθανές δομές της τρεαλόζης;

25-62 Η τρεαλόζη (Πρόβλημα 25-61) υφίσταται διάσπαση από ένζυμα που υδρολύουν *α*-γλυκοζιτικούς δεσμούς, αλλά όχι από ένζυμα που υδρολύουν *β*-γλυκοζιτικούς δεσμούς. Ποια είναι η δομή και η συστηματική ονομασία της τρεαλόζης;

25-63 Η ισοτρεαλόζη και η νεοτρεαλόζη είναι χημικά παρόμοιες με την τρεαλόζη (Προβλήματα 25-61 και 25-62), με τη διαφορά ότι η νεοτρεαλόζη υδρολύεται μόνον από τα ένζυμα *β*-γλυκοζιδάσες, ενώ η ισοτρεαλόζη τόσο από *α*- όσο και από *β*-γλυκοζιδάσες. Ποιες είναι οι δομές της ισοτρεαλόζης και της νεοτρεαλόζης;

25-64 Η D-μαννόζη αντιδρά με ακετόνη και σχηματίζεται ένα διισοπροπυλιδενο παράγωγο (Πρόβλημα 25-33), το οποίο εξακολουθεί να ανάγει το αντιδραστήριο Tollens. Προτείνετε μια πιθανή δομή για το παράγωγο αυτό.

25-65 Η γλυκόζη και η μαννόζη αλληλομετατρέπονται (σε χαμηλή απόδοση) κατά την κατεργασία τους με αραιό υδατικό διάλυμα NaOH. Προτείνετε τον μηχανισμό αλληλομετατροπής.

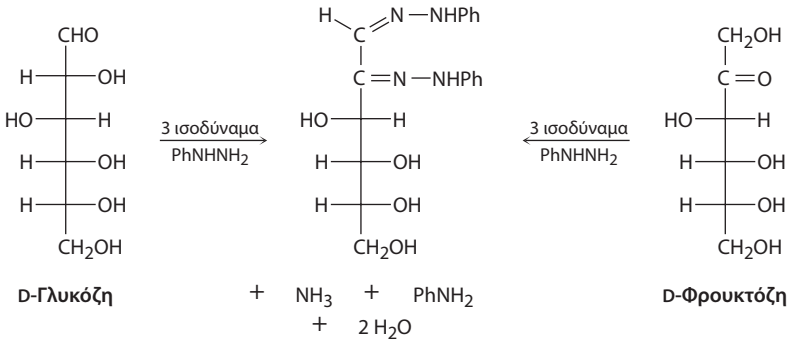
25-66 Προτείνετε έναν μηχανισμό που να δικαιολογεί το γεγονός ότι το D-γλυκονικό οξύ και το D-μαννονικό οξύ αλληλομετατρέπονται, όταν θερμανθούν σε διάλυμα πυριδίνης.

25-67 Οι *κυκλιτόλες* είναι μια ομάδα καρβοκυκλικών ενώσεων τύπου σακχάρων, που έχουν τον σκελετό της 1,2,3,4,5,6-κυκλοεξανοεξόλης. Πόσες στερεοϊσομερείς κυκλιτόλες είναι πιθανές; Σχεδιάστε τις σε διαμορφώσεις ανακλίντρου.

www.cup.gr

25-68 Η ένωση **Α** είναι μια D-αλδοπεντόζη, η οποία μπορεί να οξειδωθεί προς ένα οπτικώς ανενεργό αλδαρικό οξύ **Β**. Κατά τη διαδικασία επιμήκυνσης της ανθρακικής αλυσίδας Kiliani-Fischer, η **Α** μετατρέπεται στις **Γ** και **Δ**. Η **Γ** μπορεί να οξειδωθεί προς ένα οπτικώς ενεργό αλδαρικό οξύ **Ε**, ενώ η **Δ** προς ένα οπτικώς ανενεργό αλδαρικό οξύ **Ζ**. Ποιες είναι οι δομές των ενώσεων **Α**-**Ζ**;

25-69 Τα απλά σάκχαρα αντιδρούν με φαινυλυδραζίνη, $PhNHNH_2$, και σχηματίζονται κρυσταλλικά παράγωγα που ονομάζονται *οζαζόνες*. Η αντίδραση, ωστόσο, είναι αρκετά περίπλοκη, όπως φαίνεται από το γεγονός ότι τόσο η γλυκόζη όσο και η φρουκτόζη μετατρέπονται στην ίδια οζαζόνη.



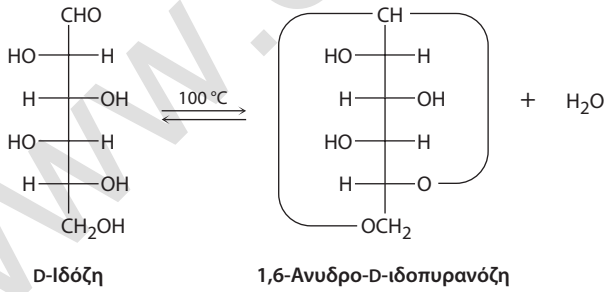
(α) Σχεδιάστε τη δομή ενός τρίτου σακχάρου, το οποίο μετατρέπεται στην ίδια οζαζόνη με αυτήν της γλυκόζης και της φρουκτόζης.

(β) Χρησιμοποιώντας ως παράδειγμα τη γλυκόζη, το πρώτο στάδιο σχηματισμού της οζαζόνης είναι η αντίδραση του σακχάρου με φαινυλυδραζίνη προς σχηματισμό μιας ιμίνης που ονομάζεται *φαινυλυδραζόνη*. Σχεδιάστε τη δομή της.

(γ) Το δεύτερο και το τρίτο στάδιο σχηματισμού της οζαζόνης είναι η ταυτομερείωση της φαινυλυδραζόνης προς σχηματισμό μιας ενόλης. Ακολουθεί απόσπαση ενός μορίου ανιλίνης προς σχηματισμό μιας κετο ιμίνης. Σχεδιάστε τις δομές του ενολικού ταυτομερούς και της κετο ιμίνης.

(δ) Το τελικό στάδιο είναι η αντίδραση της κετο ιμίνης με 2 ισοδύναμα φαινυλυδραζίνης προς σχηματισμό οζαζόνης και ενός μορίου αμμωνίας. Προτείνετε τον μηχανισμό αυτού του σταδίου.

25-70 Όταν η D-ιδόζη θερμανθεί στους 100°C, υφίσταται αντιστρεπτή απώλεια ενός μορίου νερού, οπότε και απαντά κυρίως με τη δομή της 1,6-ανυδρο-D-ιδοπυρανόζης.



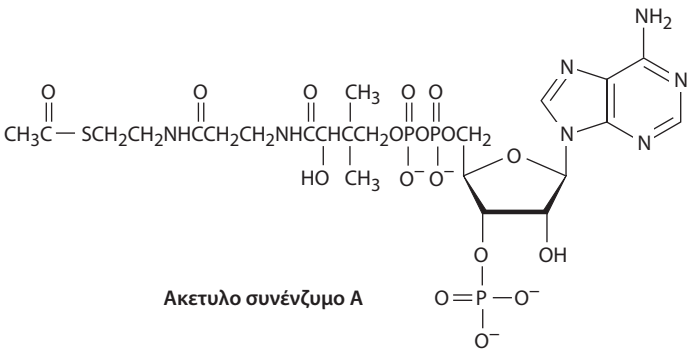
(α) Σχεδιάστε την πυρανοζική μορφή της D-ιδόζης στην πιο σταθερή διαμόρφωση ανακλίντρου του δακτυλίου.

(β) Ποια είναι πιο σταθερή, η *α*-D-ιδοπυρανόζη ή η *β*-D-ιδοπυρανόζη; Εξηγήστε.

(γ) Σχεδιάστε την 1,6-ανυδρο-D-ιδοπυρανόζη στην πιο σταθερή της διαμόρφωση.

(δ) Όταν η D-γλυκόζη θερμανθεί στους 100°C, υπό συνθήκες ανάλογες με αυτές της D-ιδόζης, δεν λαμβάνει χώρα απώλεια νερού προς σχηματισμό της αντίστοιχης 1,6-ανυδρο μορφής. Εξηγήστε.

25-71 Το ακετυλο συνένζυμο Α (ακετυλο CoA) αποτελεί το βασικό ενδιάμεσο κατά τον μεταβολισμό των τροφών. Ποιο σάκχαρο υπάρχει στη δομή του ακετυλο CoA;



www.cup.gr

26 Βιομόρια: αμινοξέα, πεπτίδια και πρωτεΐνες

26-1 Πόσα από τα *α*-αμινοξέα που παρατίθενται στον Πίνακα 26-1 περιέχουν αρωματικούς δακτυλίους; Πόσα περιέχουν θείο; Πόσα περιέχουν υδροξυλομάδες; Πόσα διαθέτουν αλειφατικές πλευρικές αλυσίδες;

26-2 Δεκαοκτώ από τα δεκαεννέα L-αμινοξέα έχουν στον *α*-άνθρακα τη στερεοαπεικόνιση *S*. Η κυστεΐνη είναι το μοναδικό L-αμινοξύ που έχει τη στερεοαπεικόνιση *R*. Εξηγήστε.

26-3 Το αμινοξύ θρεονίνη, (2*S*,3*R*)-2-αμινο-3-υδροξυβουτανοϊκό οξύ, διαθέτει δύο στερεογονικά κέντρα.

(α) Σχεδιάστε τη θρεονίνη, χρησιμοποιώντας απλές, σφηνοειδείς και διακεκομμένες γραμμές.

(β) Σχεδιάστε ένα διαστερεομερές της θρεονίνης και χαρακτηρίστε τα στερεογονικά κέντρα του ως *R* ή *S*.

26-4 Η αιμογλοβίνη έχει p*I* = 6,8. Εμφανίζει η αιμογλοβίνη αρνητικό ή θετικό φορτίο σε pH = 5,3; Τι φορτίο εμφανίζει σε pH = 7,3;

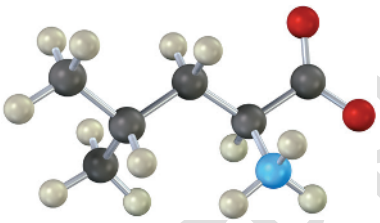
26-5 Πώς θα παρασκευάσετε τα παρακάτω *α*-αμινοξέα από τα κατάλληλα καρβοξυλικά οξέα:

(α) Φαινυλαλανίνη **(β)** Βαλίνη

26-6 Ποια αλκυλαλογονίδια θα χρησιμοποιήσετε για να παρασκευάσετε τα ακόλουθα *α*-αμινοξέα με την αμιδομηλονική σύνθεση;

(α) Λευκίνη **(β)** Ιστιδίνη **(γ)** Θρυπτοφάνη **(δ)** Μεθειονίνη

26-7 Δείξτε πώς θα παρασκευάσετε εναντιοεκλεκτικά το ακόλουθο αμινοξύ:



26-8 Υπάρχουν έξι ισομερή τριπεπτίδια που περιέχουν βαλίνη, τυροσίνη και γλυκίνη. Ονομάστε τα χρησιμοποιώντας συντομογραφίες ενός και τριών γραμμάτων.

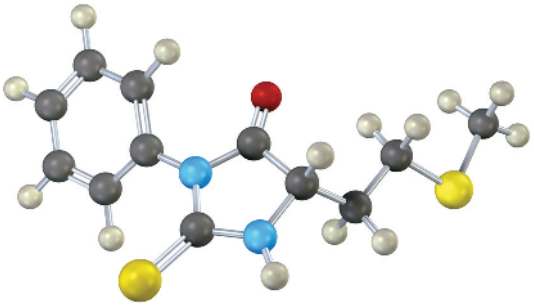
26-9 Σχεδιάστε τη δομή του πεπτιδίου M-P-V-G, και υποδείξτε τους αμιδικούς δεσμούς.

26-10 Γράψτε τη δομή του προϊόντος που θα σχηματιστεί από την αντίδραση S_N2 ενός καταλοίπου κυστεΐνης με ιωδοξικό οξύ.

26-11 Γράψτε τις δομές των προϊόντων που σχηματίζονται από την αντίδραση της βαλίνης με τη νινυδρίνη.

26-12 Το οκταπεπτιδίο αγγειοτασίνη ΙΙ, έχει την αλληλουχία Asp-Arg-Val-Tyr-Ile-His-Pro-Phe. Ποια πεπτιδικά θραύσματα θα προκύψουν αν η αγγειοτασίνη ΙΙ διασπαστεί με επίδραση θρυψίνης και ποια με επίδραση χυμοθρυψίνης;

26-13 Ποιο είναι το N-τελικό κατάλοιπο ενός πεπτιδίου το οποίο μετατρέπεται στο ακόλουθο παράγωγο *N*-φαινυλοθειοϋδαντοΐνης κατά την αποικοδόμηση Edman;



26-14 Σχεδιάστε τη δομή του παραγώγου *N*-φαινυλοθειοϋδαντοΐνης το οποίο θα σχηματιστεί από την αποικοδόμηση Edman της αγγειοτασίνης ΙΙ (Πρόβλημα 26-12).

26-15 Γράψτε την αλληλουχία αμινοξέων στα εξαπεπτίδια που παράγουν τις ακόλουθες ομάδες θραυσμάτων με μερική όξινη υδρόλυση:

(α) Το πεπτίδιο με σύσταση Arg, Gly, Ile, Leu, Pro, Val που δίνει Pro-Leu-Gly, Arg-Pro και Gly-Ile-Val

(β Το πεπτίδιο με σύσταση N, L, M, W, V_2 που δίνει V-L, V-M-W και W-N-V

26-16 Γράψτε τον μηχανισμό σχηματισμού ενός παραγώγου Boc από την αντίδραση ενός αμινοξέος με τον δικαρβονικό δι-*tert*-βουτυλεστέρα.

26-17 Γράψτε και τα πέντε στάδια που απαιτούνται για τη σύνθεση του διπεπτιδίου Leu-Ala από αλανίνη και λευκίνη.

www.ocp.gr

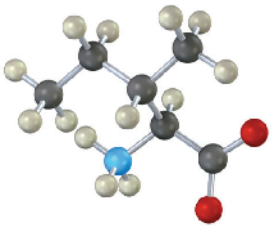
26-18 Σε ποιες κατηγορίες ανήκουν τα ακόλουθα ένζυμα;

(α) Πυρουβική αποκαρβοξυλάση **(β)** Χυμοθρυψίνη **(γ)** Αλκοολική αφυδρογονάση

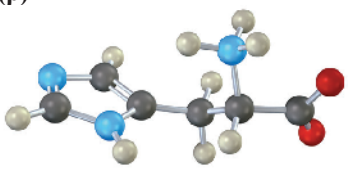
ΟΠΤΙΚΟΠΟΙΗΜΕΝΗ ΧΗΜΕΙΑ

26-19 Προσδιορίστε τα παρακάτω αμινοξέα:

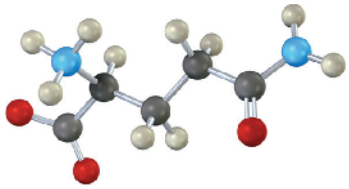
(α)



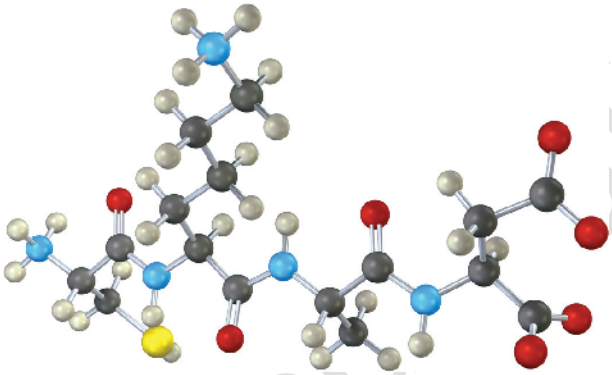
(β)



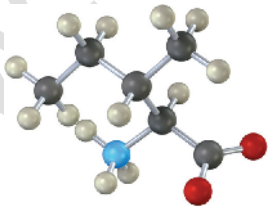
(γ)



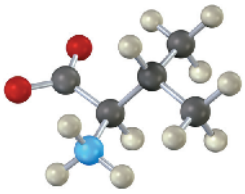
26-20 Γράψτε την αλληλουχία αμινοξέων του ακόλουθου τετραπεπτιδίου (κίτρινο = S):



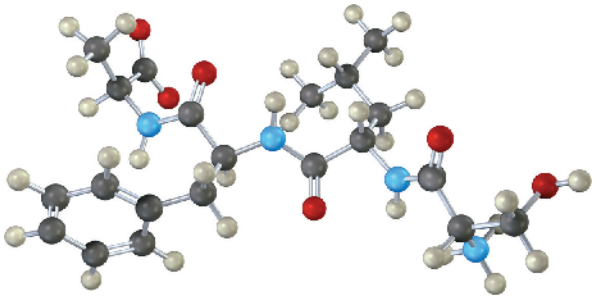
26-21 Η ισολευκίνη και η θρεονίνη είναι τα μοναδικά αμινοξέα με δύο στερεογονικά κέντρα. Προσδιορίστε την απεικόνιση στο άτομο άνθρακα της ισολευκίνης που φέρει τη μεθυλομάδα ως *R* ή *S*.



26-22 Είναι η παρακάτω δομή ένα D ή ένα L αμινοξύ; Ταυτοποιήστε το.



26-23 Προσδιορίστε την αλληλουχία των αμινοξέων στο παρακάτω τετραπεπτίδιο:



www.cc

ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ ΜΗΧΑΝΙΣΜΩΝ

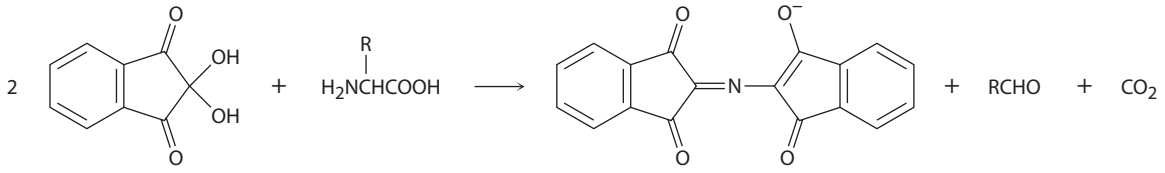
26-24 Η αντίδραση της νινυδρίνης με τα *α*-αμινοξέα πραγματοποιείται σε τέσσερα στάδια.

(α) Το πρώτο στάδιο περιλαμβάνει τον σχηματισμό μιας ιμίνης απο την αντίδραση του αμινοξέος με τη νινυδρίνη. Γράψτε τον μηχανισμό της αντίδρασης και τη δομή του προϊόντος.

(β) Το δεύτερο στάδιο είναι μια αποκαρβοξυλίωση. Γράψτε τον μηχανισμό της αντίδρασης και τη δομή του προϊόντος.

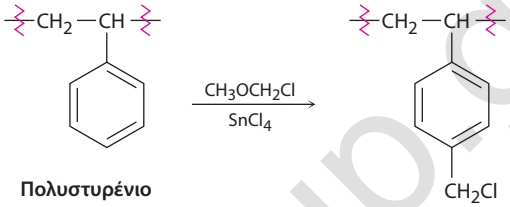
(γ) Το τρίτο στάδιο περιλαμβάνει την υδρόλυση μιας ιμίνης και τον σχηματισμό μιας αμίνης και μιας αλδεΰδης. Γράψτε τον μηχανισμό της αντίδρασης υδρόλυσης και τις δομές των δύο προϊόντων.

(δ) Το τελευταίο στάδιο είναι ο σχηματισμός ενός ανιόντος με ιώδες χρώμα. Γράψτε τον μηχανισμό της αντίδρασης.



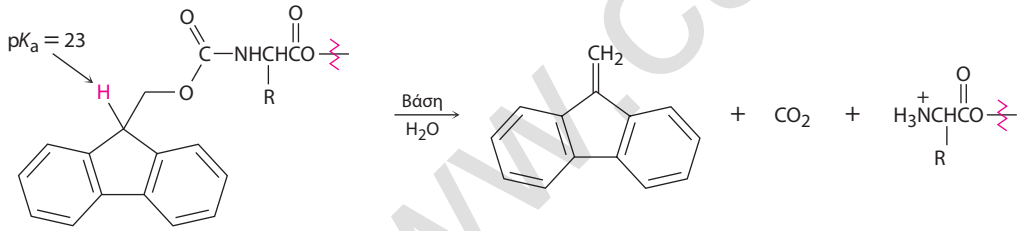
Νινυδρίνη

26-25 Η ρητίνη χλωρομεθυλιωμένου πολυστυρενίου που χρησιμοποιείται στη σύνθεση πεπτιδίων στερεάς φάσης του Merrifield, παρασκευάζεται με κατεργασία του πολυστυρενίου με χλωρομεθυλο μεθυλο αιθέρα, παρουσία καταλυτικής ποσότητας ενός οξέος κατά Lewis. Προτείνετε τον μηχανισμό της αντίδρασης.



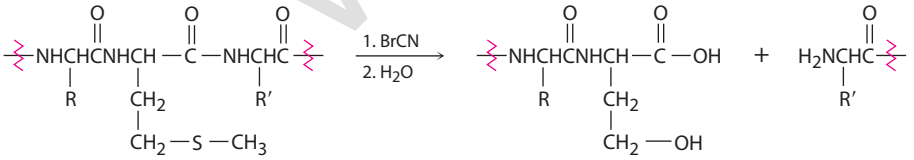
Πολυστυρένιο

26-26 Η προστατευτική ομάδα Fmoc μπορεί να απομακρυνθεί από ένα αμινοξύ κατά την κατεργασία με τη βάση πιπεριδίνη. Προτείνετε τον μηχανισμό της αντίδρασης αποπροστασίας.



Fmoc-προστατευμένο αμινοξύ

26-27 Οι πρωτεΐνες μπορούν να διασπαστούν επιλεκτικά στην καρβονυλομάδα του αμιδικού δεσμού καταλοίπων μεθειονίνης όταν υποστούν κατεργασία με BrC≡N.



Η αντίδραση πραγματοποιείται σε τέσσερα στάδια:

(α) Το πρώτο στάδιο περιλαμβάνει την αντίδραση πυρηνόφιλης υποκατάστασης του ατόμου του θείου της πλευρικής αλυσίδας της μεθειονίνης με το BrCN, από την οποία σχηματίζεται ένα ιόν $[R_2SCN]^+$. Προτείνετε τον μηχανισμό της αντίδρασης και γράψτε τη δομή του προϊόντος.

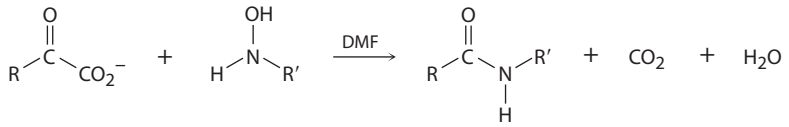
(β) Το δεύτερο στάδιο είναι μια ενδομοριακή αντίδραση S_N2, κατά την οποία το οξυγόνο του καρβονυλίου της μεθειονίνης υποκαθιστά το θετικά φορτισμένο θείο ως αποχωρούσα ομάδα, σχηματίζοντας έναν πενταμελή δακτύλιο. Γράψτε τη δομή του προϊόντος και προτείνετε τον μηχανισμό σχηματισμού του.

(γ) Το τρίτο στάδιο είναι μια αντίδραση υδρόλυσης που διασπά τον πεπτιδικό δεσμό. Η καρβοξυλομάδα του πρώην καταλοίπου της μεθειονίνης είναι τώρα τμήμα ενός λακτονικού δακτυλίου (κυκλικού εστέρα). Γράψτε τον μηχανισμό της αντίδρασης και τη δομή του λακτονικού προϊόντος.

(δ) Το τελευταίο στάδιο είναι η υδρόλυση της λακτόνης που οδηγεί στον σχηματισμό του προϊόντος που φαίνεται στο σχήμα. Γράψτε τον μηχανισμό της αντίδρασης.

www.cup.gr

26-28 Μια νέα μέθοδος σύνθεσης πεπτιδίων περιλαμβάνει τον σχηματισμό αμιδικού δεσμού μέσω της αντίδρασης ενός *α*-κετο οξέος με μια *N*-αλκυλοϋδροξυλαμίνη.



Θεωρείται ότι η αντίδραση συμβαίνει μέσω πυρηνόφιλης προσθήκης της *N*-αλκυλοϋδροξυλαμίνης στο κετο οξύ, όπως γίνεται και κατά τον σχηματισμό μιας οξίμης (Ενότητα 19-8). Ακολουθεί ένα στάδιο όπου πραγματοποιείται ταυτόχρονα αποκαρβοξυλίωση και αποβολή OH^-. Γράψτε έναν πιθανό μηχανισμό.

ΠΡΟΣΘΕΤΑ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ

Δομή αμινοξέων και χειρομορφία

26-29 Με εξαίρεση την κυστεΐνη, στις πρωτεΐνες υπάρχουν μόνο *S* αμινοξέα. Ωστόσο στη φύση απαντούν αρκετά *R* αμινοξέα. Η (*R*)-σερίνη βρέθηκε σε γαιοσκώληκες, και η (*R*)-αλανίνη σε προνύμφες εντόμων. Σχεδιάστε προβολές Fischer της (*R*)-σερίνης και της (*R*)-αλανίνης. Είναι D- ή L-αμινοξέα;

26-30 Η κυστεΐνη είναι το μόνο αμινοξύ που έχει L στερεοχημεία αλλά *R* στερεοαπεικόνιση. Σχεδιάστε τη δομή ενός άλλου L-αμινοξέος δικής σας επινόησης που έχει επίσης *R* στερεοαπεικόνιση.

26-31 Σχεδιάστε την προβολή Fischer της (*S*)-προλίνης.

26-32 Σχεδιάστε τις δομές των ακόλουθων αμινοξέων στη μορφή αμφοτερικού ιόντος:

(α) Trp **(β)** Ile **(γ)** Cys **(δ)** His

26-33 Η προλίνη έχει $pK_{a1} = 1{,}99$ και $pK_{a2} = 10{,}60$. Χρησιμοποιήστε την εξίσωση Henderson–Hasselbalch για να υπολογίσετε την αναλογία της πρωτονιωμένης μορφής ως προς την ουδέτερη, σε pH = 2,50. Υπολογίστε επίσης την αναλογία της ουδέτερης ως προς την αποπρωτονιωμένη μορφή σε pH = 9,70.

26-34 Χρησιμοποιώντας συντομογραφίες (ενός και τριών γραμμάτων) αμινοξέων, γράψτε τις δομές όλων των πιθανών πεπτιδίων που περιέχουν τα ακόλουθα αμινοξέα:

(α) Val, Ser, Leu **(β)** Ser, Leu_2, Pro

26-35 Δείτε τις πλευρικές αλυσίδες των 20 αμινοξέων στον Πίνακα 26-1, και στη συνέχεια σκεφτείτε τι *δεν* υπάρχει σε αυτές. Παραδείγματος χάριν, καμία από τις 20 δεν περιέχει αλδεϋδική ή κετονική καρβονυλομάδα. Είναι αυτό απλά μια από τις παραλείψεις της φύσης, ή υπάρχει χημική αιτιολογία; Τι επιπλοκές θα μπορούσε να προκαλέσει η παρουσία μιας αλδεϋδικής ή κετονικής καρβονυλομάδας;

Σύνθεση και αντιδράσεις αμινοξέων

26-36 Χρησιμοποιήστε την ακεταμιδομηλονική σύνθεση για την παρασκευή των παρακάτω αμινοξέων:

(α) Λευκίνη **(β)** Θρυπτοφάνη

26-37 Πώς θα παρασκευάσετε τα παρακάτω αμινοξέα, χρησιμοποιώντας τη μέθοδο της αναγωγικής αμίνωσης:

(α) Μεθειονίνη **(β)** Ισολευκίνη

26-38 Πώς θα παρασκευάσετε εναντιοεκλεκτικά τα παρακάτω αμινοξέα;

(α) Pro **(β)** Val

26-39 Η σερίνη μπορεί να συντεθεί με απλή παραλλαγή της ακεταμιδομηλονικής σύνθεσης με τη χρήση φορμαλδεΰδης αντί για ένα αλκυλαλογονίδιο. Πώς θα μπορούσε να γίνει αυτό;

26-40 Προσδιορίστε τα προϊόντα των αντιδράσεων της βαλίνης με τα παρακάτω αντιδραστήρια:

(α) CH_3CH_2OH, οξύ **(β)** Δικαρβονικός δι-*tert*-βουτυλεστέρας

(γ) KOH, H_2O **(δ)** CH_3COCl, πυριδίνη και κατόπιν H_2O

26-41 Γράψτε τις δομές συντονισμού του ιώδους ανιόντος που σχηματίζεται κατά την αντίδραση της νινυδρίνης με ένα *α*-αμινοξύ (Πρόβλημα 26-24).

Πεπτίδια και ένζυμα

26-42 Γράψτε αναλυτικά τις δομές των ακόλουθων πεπτιδίων:

(α) C-H-E-M **(β)** P-E-P-T-I-D-E

26-43 Προτείνετε δύο διαφορετικές δομές για ένα τριπεπτίδιο το οποίο κατά την υδρόλυσή του δίνει Leu, Ala, και Phe, αλλά δεν αντιδρά με το ισοθειοκυανικό φαινύλιο.

26-44 Γράψτε όλα τα στάδια που περιλαμβάνονται στη σύνθεση του τριπεπτιδίου Phe-Ala-Val με τη μέθοδο Merrifield.

www.cup.gr

26-45 Σχεδιάστε τις δομές των παραγώγων της *N*-φαινυλοθειοϋδαντοΐνης που σχηματίζονται κατά την αποικοδόμηση Edman των ακόλουθων πεπτιδίων:

(α) I-L-P-F **(β)** D-T-S-G-A

26-46 Ποιοι αμιδικοί δεσμοί του ακόλουθου πολυπεπτιδίου διασπώνται με την επίδραση θρυψίνης και ποιοι με την επίδραση χυμοθρυψίνης;

Phe-Leu-Met-Lys-Tyr-Asp-Gly-Gly-Arg-Val-Ile-Pro-Tyr

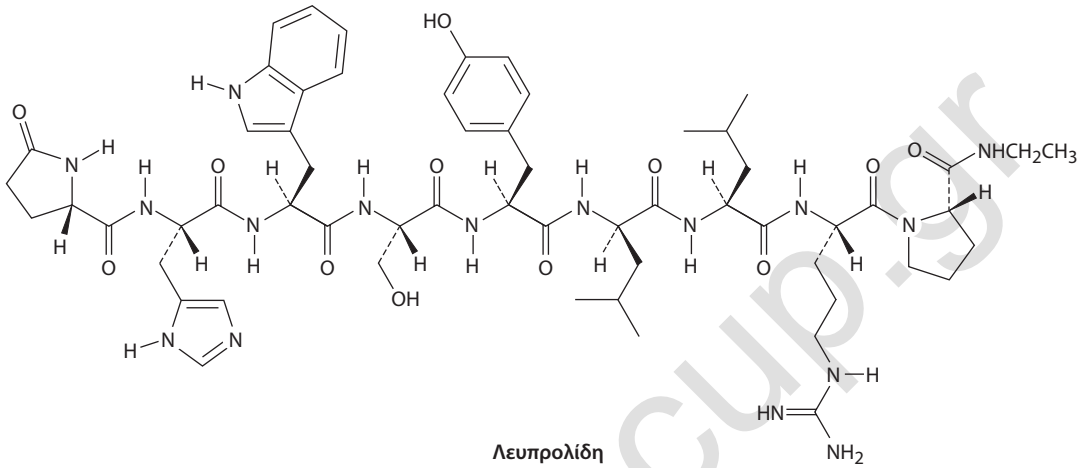
26-47 Ποια είδη αντιδράσεων καταλύουν οι ακόλουθες κατηγορίες ενζύμων;

(α) Υδρολάσες **(β)** Λυάσες **(γ)** Τρανσφεράσες

26-48 Ποια από τα ακόλουθα αμινοξέα είναι πιο πιθανό να βρεθούν στο εξωτερικό μιας σφαιρικής πρωτεΐνης, και ποια στο εσωτερικό; Εξηγήστε.

(α) Βαλίνη **(β)** Ασπαρτικό οξύ **(γ)** Φαινυλαλανίνη **(δ)** Λυσίνη

26-49 Η λευπρολίδη είναι ένα συνθετικό εννεαπεπτίδιο το οποίο χρησιμοποιείται στη θεραπεία της ενδομητρίωσης στις γυναίκες, και του καρκίνου του προστάτη στους άνδρες.



Λευπρολίδη

(α) Οι δομές του C-τελικού και του N-τελικού αμινοξέος της λευπρολίδης έχουν τροποποιηθεί. Προσδιορίστε τις τροποποιήσεις αυτές.

(β) Ένα από τα εννέα αμινοξέα της λευπρολίδης έχει D στερεοχημεία αντί για τη συνηθισμένη L. Ποιο είναι το αμινοξύ αυτό;

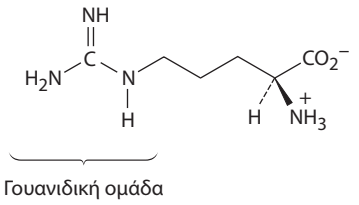
(γ) Γράψτε τη δομή της λευπρολίδης χρησιμοποιώντας συντομογραφίες ενός και τριών γραμμάτων.

(δ) Τι φορτίο θα αναμένατε να έχει η λευπρολίδη σε ουδέτερο pH;

Γενικά προβλήματα

26-50 Οι περιοχές *α*-έλικας της μυοσφαιρίνης, και άλλων πρωτεϊνών, τερματίζονται μόλις εμφανιστεί στην αλυσίδα ένα κατάλοιπο προλίνης. Γιατί δεν υπάρχουν κατάλοιπα προλίνης στις *α*-έλικες των πρωτεϊνών;

26-51 Η αργινίνη, το βασικότερο από τα 20 συνήθη αμινοξέα, περιέχει μια *γουανιδική* λειτουργική ομάδα στην πλευρική της αλυσίδα. Χρησιμοποιώντας δομές συντονισμού εξηγήστε πώς σταθεροποιείται η πρωτονιωμένη μορφή της γουανιδικής ομάδας.

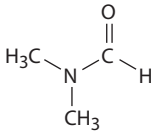


Αργινίνη

26-52 Το κυτόχρωμα *c* είναι ένα ένζυμο που απαντά στα κύτταρα όλων των αερόβιων οργανισμών. Στοιχειακή ανάλυση του κυτοχρώματος *c* δείχνει ότι περιέχει 0,43% σίδηρο. Ποιο είναι το ελάχιστο μοριακό βάρος του ενζύμου αυτού;

www.cup.gr

26-53 Ένδειξη για την περιορισμένη περιστροφή στους αμιδικούς δεσμούς CO–N προέρχεται από μελέτες φασματοσκοπίας NMR. Σε θερμοκρασία δωματίου, στο φάσμα ^{1}H NMR του *N*,*N*-διμεθυλοφορμαμιδίου εμφανίζονται τρεις κορυφές: 2,9 δ (απλή, 3 H), 3,0 δ (απλή, 3 H), και 8,0 δ (απλή, 1 H). Όσο όμως αυξάνεται η θερμοκρασία, οι δύο απλές κορυφές στα 2,9 δ και στα 3,0 δ τείνουν να συνενωθούν. Στους 180 °C, στο φάσμα ^{1}H NMR εμφανίζονται μόνο δύο κορυφές: στα 2,95 δ (απλή, 6 H) και στα 8,0 δ (απλή, 1 H). Εξηγήστε αυτή τη μεταβολή του φάσματος καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία.



***N,N*-Διμεθυλοφορμαμίδιο**

26-54 Με ανάλυση των αμινοξέων, βρέθηκε ότι ένα οκταπεπτίδιο συνίσταται από Asp, Gly_2, Leu, Phe, Pro_2 και Val. Η αποικοδόμηση Edman έδειξε ότι το N-τελικό αμινοξύ είναι η γλυκίνη, και το C-τελικό αμινοξύ η λευκίνη. Με όξινη υδρόλυση σχηματίζονται τα παρακάτω θραύσματα:

Val-Pro-Leu, Gly, Gly-Asp-Phe-Pro, Phe-Pro-Val

26-55 Προτείνετε μια δομή για το οκταπεπτίδιο. Ανατρέξτε στη δομή της ινσουλίνης του ανθρώπινου οργανισμού (Ενότητα 26-4) και προσδιορίστε σε ποια σημεία αποκόπτεται κάθε αλυσίδα του μορίου από τη θρυψίνη και σε ποια από τη χυμοθρυψίνη.

26-56 Ποια είναι η δομή του εννεαπεπτιδίου που διασπάται στα ακόλουθα θραύσματα;

Διάσπαση με θρυψίνη: Val-Val-Pro-Tyr-Leu-Arg, Ser-Ile-Arg

Διάσπαση με χυμοθρυψίνη: Leu-Arg, Ser-Ile-Arg-Val-Val-Pro-Tyr

26-57 Η ωκυτοκίνη, μια ορμόνη με δομή εννεαπεπτιδίου που εκκρίνεται από την υπόφυση κατά τον τοκετό, ενεργοποιεί τη διαδικασία συστολής της μήτρας και παραγωγής μητρικού γάλακτος. Η ακολουθία αμινοξέων της ωκυτοκίνης προσδιορίστηκε με βάση τις παρακάτω ενδείξεις:

1. Η ωκυτοκίνη είναι κυκλική ένωση και περιέχει μια δισουλφιδική γέφυρα ανάμεσα σε δύο κυστεΐνες.
2. Όταν η δισουλφιδική γέφυρα αναχθεί, η ωκυτοκίνη έχει τη σύσταση Asn, Cys_2, Gln, Gly, Ile, Leu, Pro, Tyr.
3. Με μερική υδρόλυση της ανηγμένης ωκυτοκίνης σχηματίζονται επτά θραύσματα: Asp-Cys, Ile-Glu, Cys-Tyr, Leu-Gly, Tyr-Ile-Glu, Glu-Asp-Cys, και Cys-Pro-Leu.
4. Το C-τελικό αμινοξύ είναι η γλυκίνη.
5. Οι πλευρικές αλυσίδες των Glu και Asp απαντούν με την αμιδική τους μορφή (Gln και Asn αντίστοιχα), δηλαδή ως $-CONH_2$ και όχι ως $-COOH$.

Ποια είναι η ακολουθία αμινοξέων της ανηγμένης ωκυτοκίνης; Ποια είναι η δομή της ωκυτοκίνης;

26-58 Η *ασπαρτάμη*, μια μηδενικής θερμιδικής αξίας γλυκαντική ουσία που κυκλοφορεί στο εμπόριο, είναι ο μεθυλεστέρας του απλού διπεπτιδίου Asp-Phe-OCH_3.

(α) Σχεδιάστε τη δομή της ασπαρτάμης.

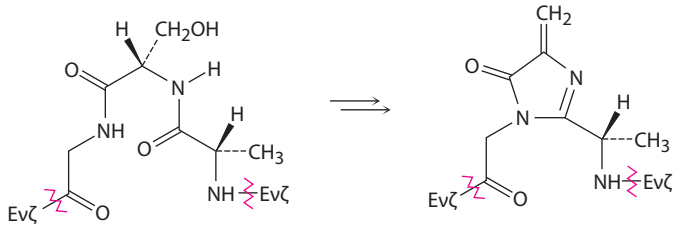
(β) Το ισοηλεκτρικό σημείο της ασπαρτάμης είναι 5,9. Σχεδιάστε την κύρια δομή με την οποία απαντά η ασπαρτάμη σε υδατικό διάλυμα με αυτή την τιμή pH.

(γ) Σχεδιάστε την κύρια δομή της ασπαρτάμης, στην τιμή του φυσιολογικού pH = 7,3.

26-59 Ανατρέξτε στην Εικόνα 26-4 και προτείνετε έναν μηχανισμό για το τελικό στάδιο της αποικοδόμησης Edman, δηλαδή της όξινα καταλυόμενης αναδιάταξης του παραγώγου ανιλινοθειαζολινόνης προς μια *N*-φαινυλοθειοϋδαντοΐνη.

26-60 Τα αμινοξέα μεταβολίζονται μέσω μιας αντίδρασης τρανσαμίνωσης, κατά την οποία η ομάδα $-NH_2$ του αμινοξέος ανταλλάσσεται με την κετο ομάδα ενός α-κετο οξέος. Τα προϊόντα είναι ένα νέο αμινοξύ και ένα νέο α-κετο οξύ. Γράψτε τα προϊόντα που προκύπτουν απο την τρανσαμίνωση της ισολευκίνης.

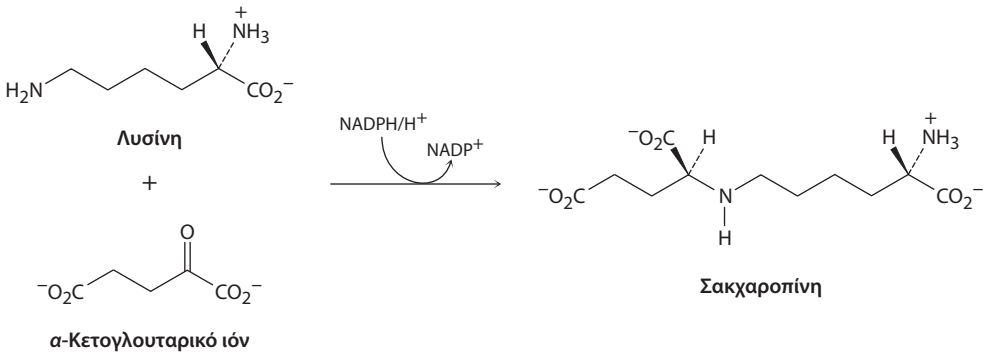
26-61 Κατά τη βιοαποικοδόμηση της ιστιδίνης, σχηματίζεται αρχικά μια 4-μεθυλιδενο-5-ιμιδαζολόνη μέσω κυκλοποίησης ενός τμήματος της πεπτιδικής αλυσίδας του ενζύμου αμμωνιακή λυάση της ιστιδίνης. Προτείνετε έναν μηχανισμό γι' αυτή τη μετατροπή.



4-Μεθυλιδενο-5-ιμιδαζολόνη

www.cup.gr

26-62 Το πρώτο στάδιο βιοαποικοδόμησης της λυσίνης είναι η αναγωγική αμίνωση με το *α*-κετογλουταρικό ιόν, από την οποία παράγεται σακχαροπίνη. Το φωσφορικό νικοτιναμιδο αδενινο δινουκλεοτίδιο (NADPH), μια ουσία δομικά αντίστοιχη του NADH, δρα ως αναγωγικό. Γράψτε τον μηχανισμό της αντίδρασης.



www.cup.gr

27 Βιομόρια: λιπίδια

27-1 Το κερί καρναούμπα, που χρησιμοποιείται για τη στίλβωση των δαπέδων και των επίπλων, περιέχει τον εστέρα μιας αλκοόλης ευθείας αλυσίδας με 32 άτομα άνθρακα και ενός καρβοξυλικού οξέος, επίσης ευθείας αλυσίδας 20 ατόμων άνθρακα. Σχεδιάστε τη δομή του.

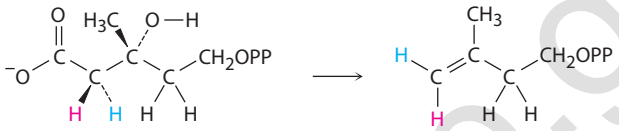
27-2 Σχεδιάστε τις δομές του τριπαλμιτικού γλυκερυλεστέρα και του τριελαϊκού γλυκερυλεστέρα. Ποιος εστέρας θα αναμένατε να έχει υψηλότερο σημείο τήξεως;

27-3 Σχεδιάστε τη δομή του ελαϊκού μαγνησίου, μιας ουσίας που υπάρχει στα γλοιώδη υπολείμματα που αποτίθενται στα είδη υγιεινής.

27-4 Γράψτε την αντίδραση σαπωνοποίησης του διελαϊκού μονοπαλμιτικού εστέρα της γλυκερόλης σε υδατικό διάλυμα NaOH.

27-5 Προσδιορίστε την οαπεικόνιση κάθε στερεογονικού κέντρου της προσταγλανδίνης E_2 (Εικόνα 27-5) ως *R* ή *S*, η οποία είναι η πιο διαδεδομένη και βιολογικά δραστική από όλες τις προσταγλανδίνες των θηλαστικών.

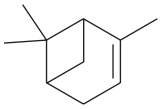
27-6 Η μετατροπή του 5-διφωσφορικού εστέρα του μεβαλονικού ιόντος σε διφωσφορικό ισοπεντενυλεστέρα λαμβάνει χώρα με την παρακάτω στερεοχημεία. Ποιο άτομο υδρογόνου, το *pro-R* ή το *pro-S*, είναι cis ως προς τη μεθυλομάδα στο τελικό προϊόν και ποιο trans;



5-Διφωσφορικός εστέρας του μεβαλονικού ιόντος → **Διφωσφορικός ισοπεντενυλεστέρας**

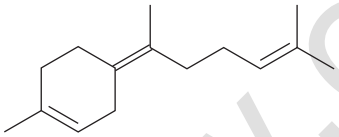
27-7 Προτείνετε μηχανιστικά μονοπάτια για τη βιοσύνθεση των παρακάτω τερπενοειδών:

(α)



α-Πινένιο

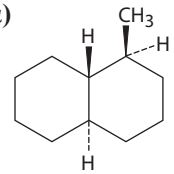
(β)



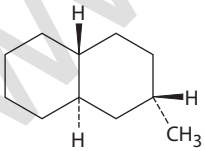
γ-Βισαβολένιο

27-8 Σχεδιάστε τα παρακάτω μόρια σε διαμόρφωση ανακλίντρου και προσδιορίστε εάν οι υποκαταστάτες των δακτυλίων είναι αξονικοί ή ισημερινοί:

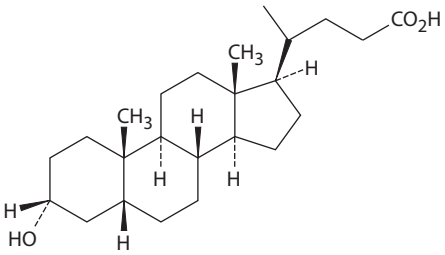
(α)



(β)



27-9 Το λιθοχολικό οξύ είναι ένα στεροειδές τύπου cis A—B που απαντά στη χολή. Σχεδιάστε το λιθοχολικό οξύ με διαμορφώσεις ανακλίντρου, όπως στα παραδείγματα της Εικόνας 27-11, και προσδιορίστε εάν η υδροξυλομάδα στον C3 βρίσκεται σε αξονική ή σε ισημερινή θέση.



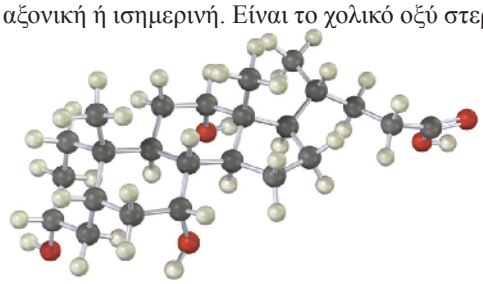
Λιθοχολικό οξύ

27-10 Συγκρίνετε τις δομές της λανοστερόλης και της χοληστερόλης και καταγράψτε τις δομικές αλλαγές που λαμβάνουν χώρα κατά τη βιοσυνθετική μετατροπή της μιας στην άλλη.

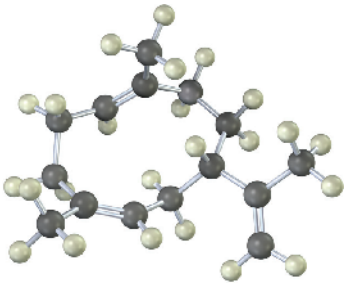
www.cup.gr

ΟΠΤΙΚΟΠΟΙΗΜΕΝΗ ΧΗΜΕΙΑ

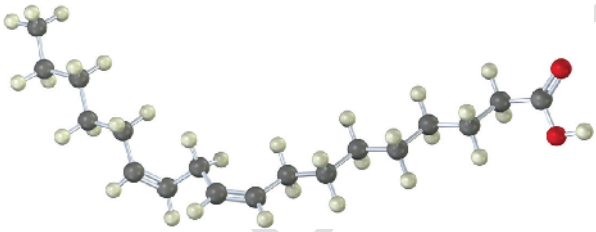
27-11 Το παρακάτω μοντέλο αναπαριστά το χολικό οξύ, ένα συστατικό της ανθρώπινης χολής. Εντοπίστε τις τρεις υδροξυλομάδες του και προσδιορίστε κάθε μία από αυτές ως αξονική ή ισημερινή. Είναι το χολικό οξύ στεροειδές τύπου trans A–B, ή cis A—B;



27-12 Προτείνετε ένα βιοσυνθετικό μονοπάτι για τη μετατροπή του διφωσφορικού φαρνεσυλεστέρα στο σεσκιτερπενοειδές ελμινθογερμακρένιο που εικονίζεται παρακάτω.

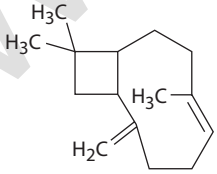


27-13 Προσδιορίστε το παρακάτω λιπαρό οξύ και αναφέρετε εάν είναι πιθανότερο να απαντά στο φιστικέλαιο ή στο κόκκινο κρέας:



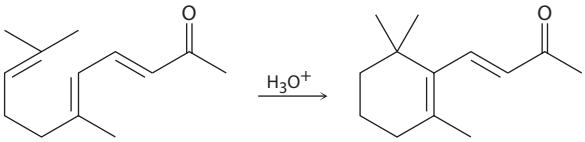
ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ ΜΗΧΑΝΙΣΜΩΝ

27-14 Προτείνετε ένα μηχανιστικό μονοπάτι για τη βιοσύνθεση του καρυοφυλλενίου, ενός συστατικού του γαρυφαλέλαιου.



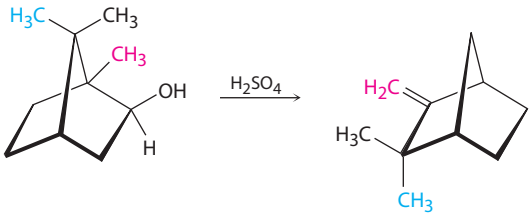
Καρυοφυλλένιο

27-15 Προτείνετε τον μηχανισμό μετατροπής της *ψ*-ιονόνης στη *β*-ιονόνη, κατά την κατεργασία της με οξύ.



***ψ*-Ιονόνη** ***β*-Ιονόνη**

27-16 Η ισοβορνεόλη (Πρόβλημα 27-38) μετατρέπεται σε καμφένιο κατά την κατεργασία της με αραιό διάλυμα θειικού οξέος. Προτείνετε τον μηχανισμό για την αντίδραση αυτή, λαμβάνοντας υπόψη ότι περιλαμβάνει αναδιάταξη ενός καρβοκατιόντος.



Ισοβορνεόλη **Καμφένιο**

www.e-gr

ΠΡΟΣΘΕΤΑ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ

Λίπη, έλαια και σχετικά λιπίδια

27-17 Τα λιπαρά ψάρια, όπως ο σολομός και ο τόνος, είναι πλούσια σε *ω*-3 λιπαρά οξέα, τα οποία φέρουν έναν διπλό δεσμό που απέχει κατά τρεις άνθρακες από το μη καρβοξυλικό άκρο της ανθρακικής τους αλυσίδας. Έχει αποδειχθεί ότι η κατανάλωσή τους μειώνει τα επίπεδα χοληστερόλης στο αίμα. Σχεδιάστε τη δομή του 5,8,11,14,17-εικοσιπενταενοϊκού οξέος, ενός χαρακτηριστικού παραδείγματος *ω-3* λιπαρού οξέος (εικοσάνιο = $C_{20}H_{42}$).

27-18 Ανάλογα με τη δομή τους, τα λίπη μπορεί να είναι είτε οπτικώς ενεργά είτε οπτικώς ανενεργά. Σχεδιάστε ένα οπτικώς ενεργό λίπος, το οποίο όταν υδρολυθεί δίνει δύο ισοδύναμα στεατικού και ένα ισοδύναμο ελαϊκού οξέος. Σχεδιάστε τη δομή ενός οπτικώς ανενεργού λίπους που σχηματίζει με υδρόλυση τα ίδια προϊόντα.

27-19 Το κητόσπερμα είναι μια αρωματική ουσία που υπάρχει σε κοιλότητες του κεφαλιού της φάλαινας-φυσητήρα. Έως το 1976 χρησιμοποιούνταν για την παρασκευή καλλυντικών, έκτοτε όμως απαγορεύτηκε η χρήση του προκειμένου να προστατευτούν οι φάλαινες από την εξαφάνιση. Από χημική άποψη, το κητόσπερμα είναι ο παλμιτικός κετυλεστέρας, δηλαδή ο εστέρας της κετυλικής αλκοόλης (n-$C_{16}H_{33}OH$) με το παλμιτικό οξύ. Σχεδιάστε τη δομή του.

27-20 Γράψτε τα προϊόντα που θα αναμένατε να σχηματιστούν από την αντίδραση του τριελαϊκού γλυκερυλεστέρα με τα παρακάτω αντιδραστήρια:

(α) Περίσσεια Br_2 σε CH_2Cl_2 **(β)** H_2/Pd

(γ) $NaOH/H_2O$ **(δ)** O_3, κατόπιν Zn/CH_3CO_2H

(ε) $LiAlH_4$, κατόπιν H_3O^+ **(στ)** CH_3MgBr, κατόπιν H_3O^+

27-21 Πώς θα μετατρέψετε το ελαϊκό οξύ στις παρακάτω ενώσεις;

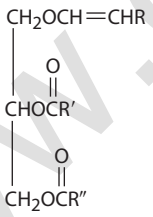
(α) Ελαϊκός μεθυλεστέρας **(β)** Στεατικός μεθυλεστέρας

(γ) Εννεανάλη **(δ)** Εννεανοδιοϊκό οξύ

(ε) 9-Οκταδεκυνοϊκό οξύ (στεαρολικό οξύ) **(στ)** 2-Βρωμοστεατικό οξύ

(ζ) 18-Πεντατριακοντανόνη, $CH_3(CH_2)_{16}CO(CH_2)_{16}CH_3$

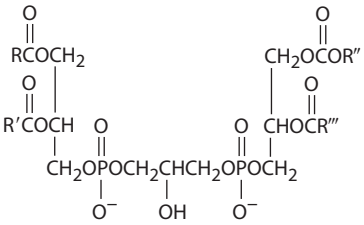
27-22 Τα *πλασμαλογόνα* είναι μια κατηγορία λιπιδίων που απαντούν στα νευρικά και στα μυϊκά κύτταρα. Σε τι διαφέρουν τα πλασμαλογόνα από τα λίπη;



Ένα πλασμαλογόνο

27-23 Ποια προϊόντα θα αναμένατε να σχηματιστούν από την υδρόλυση ενός πλασμαλογόνου (Πρόβλημα 27-22) με υδατικό διάλυμα NaOH και ποια με H_3O^+;

27-24 Οι *καρδιολιπίνες* είναι μια κατηγορία λιπιδίων που απαντούν στους καρδιακούς μυς. Ποια προϊόντα θα αναμένατε να σχηματιστούν από τη σαπωνοποίηση όλων των εστερικών δεσμών, συμπεριλαμβανομένων και των φωσφορικών, με υδατικό διάλυμα NaOH;



Μια καρδιολιπίν

27-25 Με καταλυτική υδρογόνωση του στεαρολικού οξέος ($C_{18}H_{32}O_2$) σχηματίζεται στεατικό οξύ, ενώ με οξειδωτική διάσπαση με όζον προκύπτει ένα μείγμα εννεανοϊκού και εννεανοδιοϊκού οξέος. Ποια είναι η δομή του στεαρολικού οξέος;

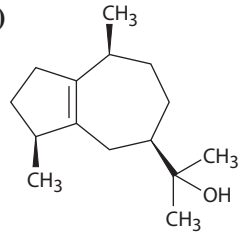
27-26 Πώς θα συνθέσετε το στεαρολικό οξύ (Πρόβλημα 27-25) από 1-δεκύνιο και 1-χλωρο-7-ιωδοεπτάνιο;

www.cup.gr

Τερπενοειδή και στεροειδή

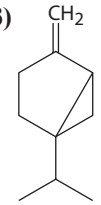
27-27 Αναφέρετε, για κάθε ένα από τα παρακάτω τερπενοειδή, ποιος από τους δύο εστέρες, ο διφωσφορικός γερανυλεστέρας ή ο διφωσφορικός φαρνεσυλεστέρας, αποτελεί το βιοσυνθετικά πρόδρομο μόριο. Σχεδιάστε το μόριο αυτό σε διαμόρφωση που να υποδεικνύει τη δομική ομοιότητα με το κυκλικό τερπενοειδές, χωρίς να αναλύσετε το συνολικό βιοσυνθετικό μονοπάτι.

(α)



Γουαϊόλη

(β)



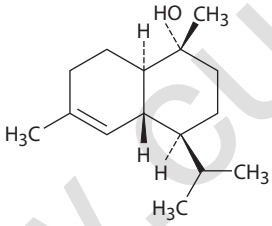
Σαβινένιο

27-28 Σημειώστε με αστερίσκους τα στερεογονικά κέντρα σε κάθε ένα από τα τερπενοειδή του Προβλήματος 27-27. Ποιος είναι ο μέγιστος αριθμός στερεοϊσομερών για το καθένα από αυτά;

27-29 Υποθέστε ότι τα δύο τερπενοειδή του Προβλήματος 27-27 βιοσυντίθενται από διφωσφορικό ισοπεντενυλεστέρα και διφωσφορικό διμεθυλαλλυλεστέρα που έχουν επισημανθεί ισοτοπικά στον άνθρακα C1 που είναι συνδεδεμένος με τη διφωσφορική ομάδα. Σε ποιες θέσεις των τερπενοειδών θα υπάρχουν τα ισοτοπικά επισημασμένα άτομα άνθρακα;

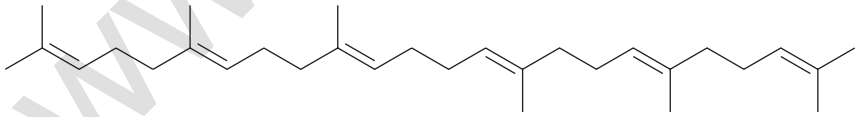
27-30 Υποθέστε ότι το ακετυλο CoA του οποίου έχει επισημανθεί η καρβοξυλομάδα με το ισότοπο του ^{14}C, χρησιμοποιείται ως πρόδρομο μόριο βιοσύνθεσης του μεβαλονικού ιόντος, σύμφωνα με τη διαδικασία που παρατίθεται στην Εικόνα 27-7. Ποιοι άνθρακες του μεβαλονικού ιόντος θα είναι επισημασμένοι;

27-31 Υποθέστε ότι το ακετυλο CoA του οποίου έχει επισημανθεί η καρβοξυλομάδα με το ισότοπο του ^{14}C, χρησιμοποιείται ως πρόδρομο μόριο βιοσύνθεσης τερπενοειδών μέσω του μονοπατιού του μεβαλονικού. Ποιοι άνθρακες της *α*-καδινόλης θα αναμένατε να είναι επισημασμένοι;



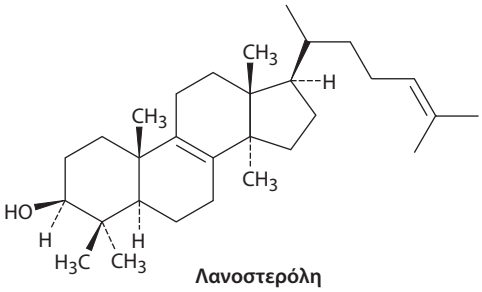
***α*-Καδινόλη**

27-32 Υποθέστε ότι το ακετυλο CoA του οποίου έχει επισημανθεί η καρβοξυλομάδα με το ισότοπο του ^{14}C, χρησιμοποιείται ως πρόδρομο μόριο βιοσύνθεσης τερπενοειδών μέσω του μονοπατιού του μεβαλονικού. Ποιοι άνθρακες του σκουαλενίου θα αναμένατε να είναι επισημασμένοι;



Σκουαλένιο

27-33 Υποθέστε ότι το ακετυλο CoA του οποίου έχει επισημανθεί η καρβοξυλομάδα με το ισότοπο του ^{14}C, χρησιμοποιείται ως πρόδρομο μόριο βιοσύνθεσης τερπενοειδών μέσω του μονοπατιού του μεβαλονικού. Ποιοι άνθρακες της λανοστερόλης θα αναμένατε να είναι επισημασμένοι;

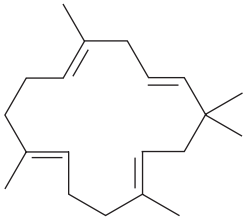


Λανοστερόλη

www.cup.gr

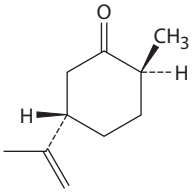
Γενικά προβλήματα

27-34 Το φλεξιβιλένιο, ένα μόριο που έχει απομονωθεί από θαλάσσια κοράλλια, είναι το μοναδικό γνωστό τερπενοειδές με δεκαπενταμελή δακτύλιο. Ποια είναι η δομή του άκυκλου βιοσυνθετικού πρόδρομου μορίου του φλεξιβιλενίου; Γράψτε τον μηχανισμό της βιοσύνθεσής του.



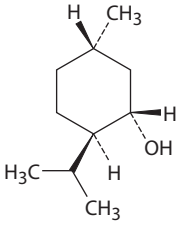
Φλεξιβιλένιο

27-35 Σχεδιάστε τη σταθερότερη διαμόρφωση ανακλίντρου της διυδροκαρβόνης.



Διυδροκαρβόνη

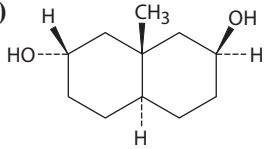
27-36 Σχεδιάστε τη σταθερότερη διαμόρφωση ανακλίντρου της μενθόλης και προσδιορίστε κάθε υποκαταστάτη ως αξονικό ή ισημερινό.



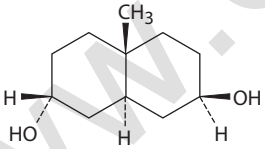
Μενθόλη (συστατικό στο αιθέριο έλαιο της μέντας)

27-37 Κατά κανόνα, οι ισημερινές υδροξυλομάδες εστεροποιούνται γρηγορότερα σε σύγκριση με τις αξονικές. Ποιο θα αναμένατε να είναι το κύριο προϊόν της αντίδρασης των παρακάτω δύο ενώσεων με ένα ισοδύναμο οξικού ανυδρίτη;

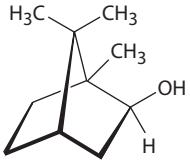
(α)



(β)

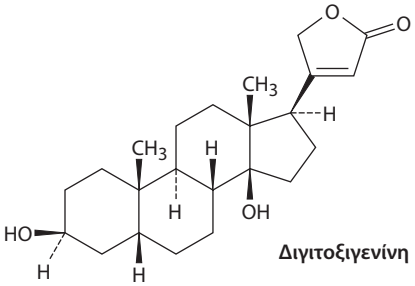


27-38 Προτείνετε το μηχανιστικό μονοπάτι βιοσύνθεσης της ισοβορνεόλης.



Ισοβορνεόλη

27-39 Η διγιτοξιγενίνη είναι ένα καρδιοτονωτικό που παραλαμβάνεται από το φυτό πορφυρή δακτυλίτιδα (*Digitalis purpurea*) και χρησιμοποιείται για τη θεραπεία καρδιακών παθήσεων. Σχεδιάστε την τριδιάστατη διαμόρφωση της διγιτοξιγενίνης και προσδιορίστε τις δύο ομάδες —OH ως ισημερινές ή αξονικές.



Διγιτοξιγενίνη

www.eup.gr

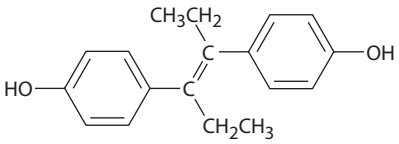
27-40 Ποιο προϊόν θα αναμένατε να σχηματιστεί από την αναγωγή της διγιτοξιγενίνης (Πρόβλημα 27-39) με $LiAlH_4$ και ποιο με οξείδωση από το υπεριωδινάνιο Dess-Martin;

27-41 Το βαξενικό οξύ, $C_{18}H_{34}O_2$, είναι ένα σπάνιο λιπαρό οξύ, το οποίο με οζονόλυση ακολουθούμενη από κατεργασία με Zn, μετατρέπεται σε επτανάλη και 11-οξοενδεκανοϊκό οξύ [$OHC(CH_2)_9COOH$]. Όταν το βαξενικό οξύ αντιδράσει με CH_2I_2/Zn(Cu), μετατρέπεται σε γαλακτοβακιλλικό οξύ. Ποιες είναι οι δομές του βαξενικού και του γαλακτοβακιλλικού οξέος;

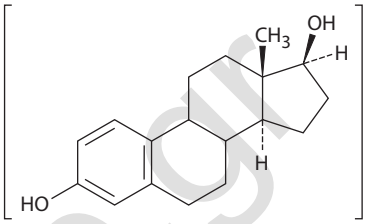
27-42 Το ελαιοστεατικό οξύ, $C_{18}H_{30}O_2$, είναι ένα σπάνιο λιπαρό οξύ που απαντά στο έλαιο των καρπών του φυτού αλευρίτης και χρησιμοποιείται στο στίλβωμα των επίπλων. Με οζονόλυση, ακολουθούμενη από κατεργασία με Zn, σχηματίζονται ένα ισοδύναμο πεντανάλης, δύο ισοδύναμα γλυοξάλης (OHC–CHO) και ένα ισοδύναμο 9-οξοεννεανοϊκού οξέος [$OHC(CH_2)_7COOH$]. Ποια είναι η δομή του ελαιοστεατικού οξέος;

27-43 Τα διτερπενοειδή προκύπτουν βιοσυνθετικά από τον διφωσφορικό γερανυλογερανυλεστέρα (GGPP), ο οποίος με τη σειρά του βιοσυντίθεται από την αντίδραση του διφωσφορικού φαρνεσυλεστέρα (FPP) με τον διφωσφορικό ισοπεντενυλεστέρα (IPP). Γράψτε τη δομή του GGPP και προτείνετε τον μηχανισμό βιοσύνθεσής του από FPP και IPP.

27-44 Η διαιθυλοστιλβοιστρόλη εμφανίζει οιστρογονική δράση, αν και δομικά δεν σχετίζεται με τα στεροειδή. Παλαιότερα είχε χρησιμοποιηθεί ως πρόσθετο σε ζωοτροφές αλλά είχε θεωρηθεί υπεύθυνη για την ανάπτυξη αρκετών μορφών καρκίνου. Σχεδιάστε τη διαιθυλοστιλβοιστρόλη κατά τρόπο ώστε να φαίνεται η όποια δομική της συσχέτιση με την οιστραδιόλη.



Διαιθυλοστιλβοιστρόλη



Οιστραδιόλη

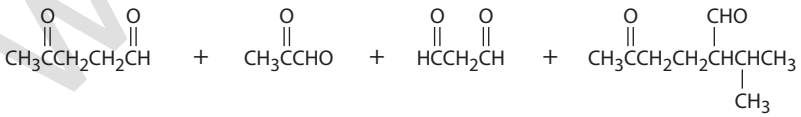
27-45 Προτείνετε μια σύνθεση της διαιθυλοστιλβοιστρόλης (Πρόβλημα 27-44) από φαινόλη και οποιαδήποτε άλλη οργανική ένωση είναι απαραίτητη.

27-46 Ποια προϊόντα θα αναμένατε να σχηματιστούν από την αντίδραση της οιστραδιόλης (Πρόβλημα 27-44) με τα παρακάτω αντιδραστήρια;

(α) NaH, κατόπιν CH_3I **(β)** CH_3COCl, πυριδίνη

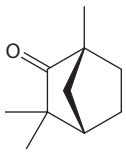
(γ) Br_2, $FeBr_3$ **(δ)** Υπεριωδινάνιο Dess-Martin

27-47 Το κεμβρένιο, $C_{20}H_{32}$, είναι ένας διτερπενοειδής υδρογονάνθρακας που απομονώνεται από τη ρητίνη του πεύκου και εμφανίζει μια απορρόφηση στο φάσμα UV στα 245 nm. Αντίθετα, το διυδροκεμβρένιο ($C_{20}H_{34}$), το προϊόν μερικής υδρογόνωσης του κεμβρενίου με ένα ισοδύναμο H_2, δεν εμφανίζει καμία απορρόφηση στο φάσμα UV. Κατά την εξαντλητική υδρογόνωση του κεμβρενίου, απορροφώνται 4 ισοδύναμα H_2 και σχηματίζεται το οκταϋδροκεμβρένιο, $C_{20}H_{40}$. Με οζονόλυση του κεμβρενίου ακολουθούμενη από κατεργασία του οζονιδίου με Zn, σχηματίζονται τέσσερις καρβονυλικές ενώσεις:



Προτείνετε μια δομή για το κεμβρένιο που να συμφωνεί με το γεγονός ότι βιοσυντίθεται από τον διφωσφορικό γερανυλογερανυλεστέρα.

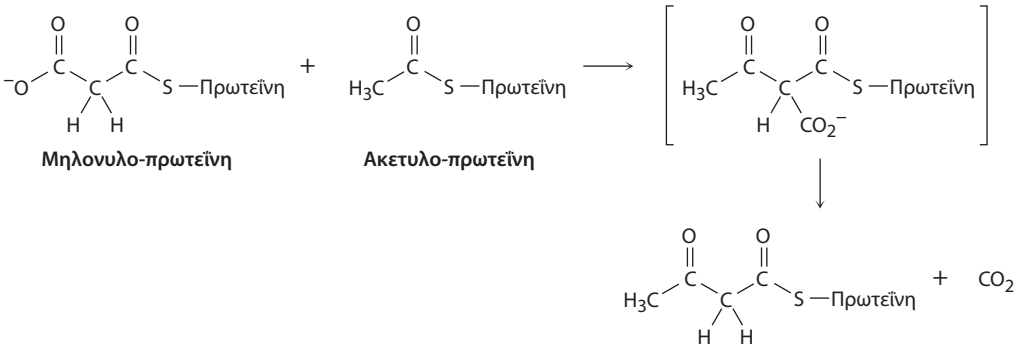
27-48 Η *α*-φεγχόνη είναι ένα τερπενοειδές με ευχάριστη οσμή που απομονώνεται από το αιθέριο έλαιο της λεβάντας. Προτείνετε τον μηχανισμό βιοσύνθεσης της *α*-φεγχόνης από διφωσφορικό γερανυλεστέρα. Σε κάποιο στάδιο λαμβάνει χώρα αναδιάταξη ενός καρβοκατιόντος.



***α*-Φεγχόνη**

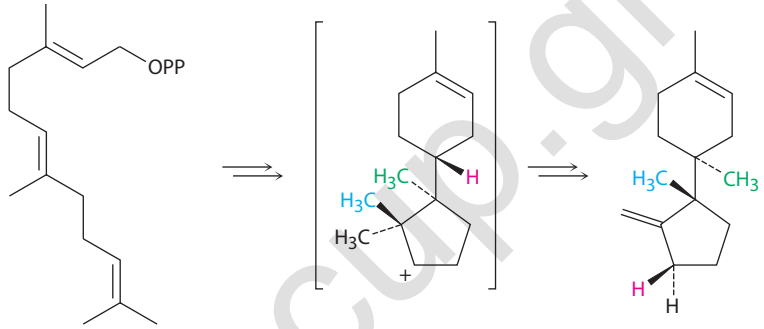
www.cup.gr

27-49 Τα λιπαρά οξέα βιοσυντίθενται μέσω μιας διαδικασίας πολλών σταδίων που ξεκινά από το οξικό ιόν. Το πρώτο στάδιο περιλαμβάνει την αντίδραση ανάμεσα σε μηλονυλο και ακετυλο δομικές μονάδες που είναι ομοιοπολικά συνδεδεμένες σε μια πρωτεΐνη, προς σχηματισμό μιας 3-κετοβουτυρυλο μονάδας, ομοιοπολικά συνδεδεμένης στην πρωτεΐνη. Γράψτε τον μηχανισμό, διευκρινίζοντας το είδος της αντίδρασης που λαμβάνει χώρα.



Μηλονυλο-πρωτεΐνη **Ακετυλο-πρωτεΐνη** **3-Κετοβουτυρυλο-πρωτεΐνη**

27-50 Προτείνετε τον μηχανισμό βιοσύνθεσης του σεσκιτερπενοειδούς τριχοδιένιο από τον διφωσφορικό φαρνεσυλεστέρα (FPP). Η διαδικασία περιλαμβάνει κυκλοποίηση προς σχηματισμό ενός ενδιάμεσου δευτεροταγούς καρβοκατιόντος, και ακολουθεί μια σειρά αναδιατάξεων καρβοκατιόντων.



Διφωσφορικός φαρνεσυλεστέρας (FPP) **Τριχοδιένιο**

www.cup.gr

28 Βιομόρια: νουκλεϊκά οξέα

28-1 Σχεδιάστε την πλήρη δομή του δινουκλεοτιδίου DNA, AG.

28-2 Σχεδιάστε την πλήρη δομή του δινουκλεοτιδίου RNA, UA.

28-3 Ποια αλληλουχία βάσεων στον έναν κλώνο DNA είναι συμπληρωματική με την παρακάτω αλληλουχία στον άλλο κλώνο;

(5′) GGCTAATCCGT (3′)

28-4 Δείξτε πώς η ουρακίλη σχηματίζει ισχυρούς δεσμούς υδρογόνου με την αδενίνη.

28-5 Ποια αλληλουχία βάσεων σε ένα μόριο RNA είναι συμπληρωματική με την παρακάτω αλληλουχία βάσεων σε κάποιο τμήμα μορίου DNA;

(5′) GATTACCGTA (3′)

28-6 Από ποια αλληλουχία βάσεων DNA έχει μεταγραφεί η παρακάτω αλληλουχία RNA;

(5′) UUCGCAGAGU (3′)

28-7 Παραθέστε τις αλληλουχίες των κωδικονίων που αντιστοιχούν στα παρακάτω αμινοξέα:

(α) Ala **(β)** Phe **(γ)** Leu **(δ)** Tyr

28-8 Παραθέστε τις αλληλουχίες βάσεων στα αντικωδικόνια των tRNA που φέρουν τα αμινοξέα του Προβλήματος 28-7.

28-9 Ποια αλληλουχία αμινοξέων είναι κωδικοποιημένη στην παρακάτω αλληλουχία βάσεων ενός mRNA;

CUU-AUG-GCU-UGG-CCC-UAA

28-10 Ποια είναι η αλληλουχία βάσεων στον αρχικό κλώνο του DNA, από τον οποίο προήλθε η αλληλουχία βάσεων στο mRNA του Προβλήματος 28-9;

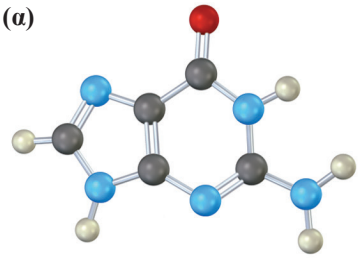
28-11 Οι *p*-διμεθοξυτριτυλο αιθέρες (DMT) διασπώνται εύκολα, με επίδραση αραιού διαλύματος οξέος. Γράψτε τον μηχανισμό της αντίδρασης διάσπασης.

28-12 Προτείνετε τον μηχανισμό διάσπασης της *β*-κυανοαιθυλο προστατευτικής ομάδας από τις φωσφορικές ομάδες, κατά την κατεργασία με υδατικό διάλυμα αμμωνίας. Ένα από τα προϊόντα είναι το ακρυλονιτρίλιο, $H_2C{=}CHCN$. Τι είδους αντίδραση πραγματοποιείται;

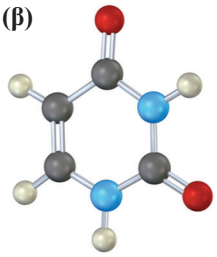
ΟΠΤΙΚΟΠΟΙΗΜΕΝΗ ΧΗΜΕΙΑ

28-13 Αναγνωρίστε τις παρακάτω βάσεις και αναφέρετε αν κάθε μία απαντά στο DNA, στο RNA ή και στα δύο:

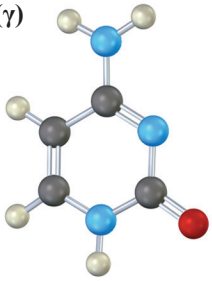
(α)



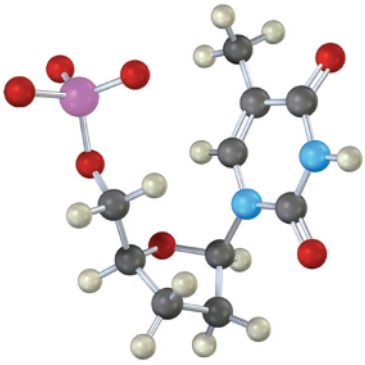
(β)



(γ)

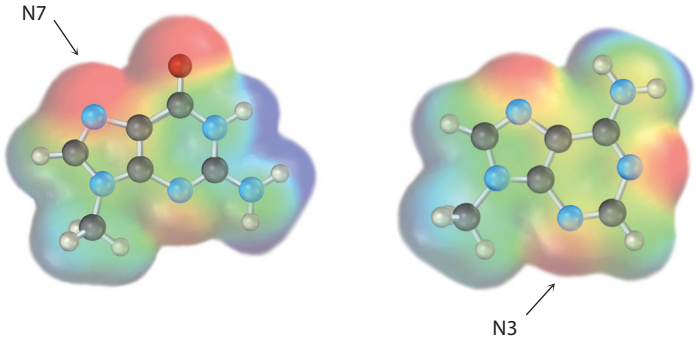


28-14 Αναγνωρίστε το παρακάτω νουκλεοτίδιο και αναφέρετε ποια είναι η χρησιμότητά του:



www.cup.gr

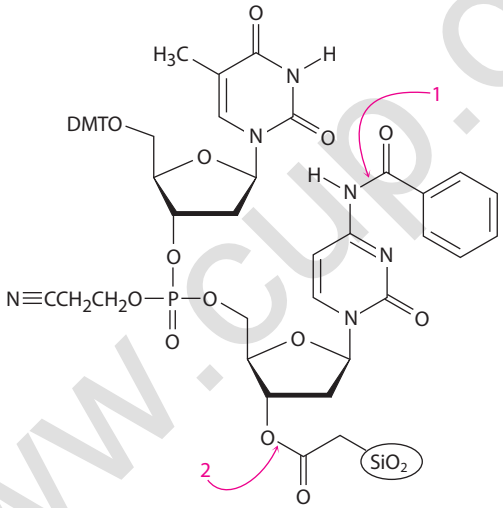
28-15 Οι βάσεις των νουκλεϊκών οξέων αντιδρούν με αλκυλιωτικά αντιδραστήρια σε τυπικές αντιδράσεις S_N2. Παρατηρήστε τους παρακάτω χάρτες ηλεκτροστατικού δυναμικού και αναφέρετε ποιο είναι καλύτερο πυρηνόφιλο, η γουανίνη ή η αδενίνη. Στο κάθε ένα από αυτά, υποδεικνύονται οι θέσεις αντίδρασης.



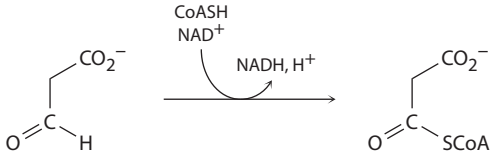
9-Μεθυλογουανίνη **9-Μεθυλοαδενίνη**

ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ ΜΗΧΑΝΙΣΜΩΝ

28-16 Το τελευταίο στάδιο στη σύνθεση DNA είναι μια αντίδραση αποπροστασίας με επίδραση υδατικού διαλύματος αμμωνίας. Γράψτε τους μηχανισμούς με τους οποίους πραγματοποιείται η αποπροστασία στις θέσεις που υποδεικνύονται στην παρακάτω δομή:

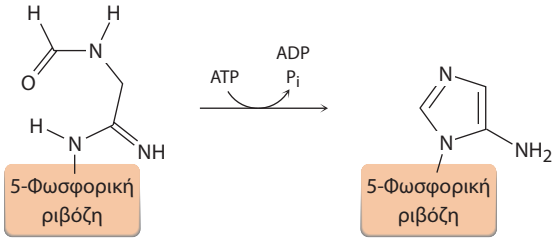


28-17 Το τελευταίο στάδιο της μεταβολικής αποικοδόμησης της ουρακίλης είναι η οξείδωση της μηλονικής ημιαλδεΰδης προς μηλονυλο CoA. Προτείνετε έναν μηχανισμό.



Μηλονική ημιαλδεΰδη **Μηλονυλο CoA**

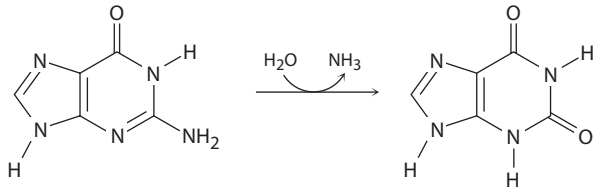
28-18 Ένα από τα στάδια στη βιοσύνθεση του νουκλεοτιδίου που ονομάζεται μονοφωσφορική ινοσίνη είναι ο σχηματισμός του αμινοϊμιδαζολικού ριβονουκλεοτιδίου από το φορμυλογλυκιναμιδινικό ριβονουκλεοτίδιο. Προτείνετε έναν μηχανισμό.



Φορμυλογλυκιναμιδινικό ριβονουκλεοτίδιο **Αμινοϊμιδαζολικό ριβονουκλεοτίδιο**

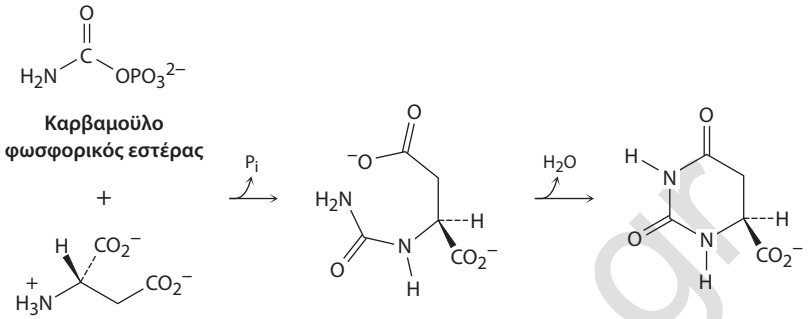
www.cup.gr

28-19 Ένα από τα στάδια της μεταβολικής αποικοδόμησης της γουανίνης είναι η υδρόλυσή της προς ξανθίνη. Προτείνετε έναν μηχανισμό.



Γουανίνη **Ξανθίνη**

28-20 Ένα από τα στάδια βιοσύνθεσης της μονοφωσφορικής ουριδίνης είναι η αντίδραση του ασπαρτικού ιόντος με τον καρβαμοϋλο φωσφορικό εστέρα προς σχηματισμό καρβαμοϋλο ασπαρτικού ιόντος. Προτείνετε μηχανισμούς και για τα δύο στάδια.



Καρβαμοϋλο φωσφορικός εστέρας + **Ασπαρτικό ιόν** → **Καρβαμοϋλο ασπαρτικό ιόν** → **Διυδροοροτικό ιόν**

ΠΡΟΣΘΕΤΑ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ

28-21 Το ανθρώπινο εγκεφαλικό νατριουρητικό πεπτίδιο (BNP) είναι ένα μικρό πεπτίδιο 32 αμινοξέων, που εκκρίνεται αυθόρμητα στους κόλπους της καρδιάς σε περίπτωση συμφορητικής καρδιακής ανεπάρκειας. Πόσες αζωτούχες βάσεις υπάρχουν στο μόριο DNA που κωδικοποιεί το BNP;

28-22 Στην ινσουλίνη του ανθρώπου και του αλόγου υπάρχουν δύο πολυπεπτιδικές αλυσίδες, από τις οποίες η μία περιέχει 21 αμινοξέα και η άλλη 30. Η πρωτοταγής δομή τους διαφέρει σε δύο σημεία. Στη θέση 9 της μιας αλυσίδας, η ανθρώπινη ινσουλίνη περιέχει Ser, ενώ η ινσουλίνη του αλόγου περιέχει Gly, και στη θέση 30 της άλλης αλυσίδας, η ανθρώπινη ινσουλίνη περιέχει Thr, ενώ η ινσουλίνη του αλόγου περιέχει Ala. Σε τι διαφοροποιείται το τμήμα DNA που κωδικοποιεί τις δύο ινσουλίνες;

28-23 Το DNA των αχινών περιέχει περίπου 32% αδενίνη (A). Ποια ποσοστά των άλλων τριών βάσεων αναμένετε; Εξηγήστε.

28-24 Το κωδικόνιο UAA εκφράζει τη λήξη (stop) της σύνθεσης μιας πρωτεΐνης. Γιατί η ακολουθία UAA στο παρακάτω τμήμα ενός mRNA δεν σταματά τη σύνθεση;

-GCA-UUC-GAG-GUA-ACG-CCC-

28-25 Ποια από τις παρακάτω αλληλουχίες βάσεων είναι πιθανότερο να αναγνωριστεί από μια ενδονουκλεάση περιορισμού; Εξηγήστε.

(α) GAATTC **(β)** GATTACA **(γ)** CTCGAG

28-26 Ποια αμινοξέα είναι κωδικοποιημένα στις παρακάτω τριάδες ριβονουκλεοτιδίων;

(α) AAU **(β)** GAG **(γ)** UCC **(δ)** CAU

28-27 Από ποιες αλληλουχίες βάσεων DNA έχουν μεταγραφεί τα κωδικόνια mRNA του Προβλήματος 28-26;

28-28 Ποιες αλληλουχίες αντικωδικονίων tRNA κωδικοποιούνται στα κωδικόνια του Προβλήματος 28-26;

28-29 Σχεδιάστε την πλήρη δομή του κωδικονίου UAC. Ποιο αμινοξύ είναι κωδικοποιημένο σε αυτή την αλληλουχία;

28-30 Σχεδιάστε την πλήρη δομή της αλληλουχίας του δεοξυριβονουκλεοτιδίου από το οποίο μεταγράφηκε το κωδικόνιο mRNA του Προβλήματος 28-29.

28-31 Σχεδιάστε την αλληλουχία νουκλεοτιδίων ενός mRNA, στην οποία είναι κωδικοποιημένη η βιοσύνθεση της μετεγκεφαλίνης.

Tyr-Gly-Gly-Phe-Met

28-32 Δώστε μια αλληλουχία νουκλεοτιδίων του mRNA στην οποία είναι κωδικοποιημένη η βιοσύνθεση της αγγειοτασίνης II.

Asp-Arg-Val-Tyr-Ile-His-Pro-Phe

www.cup.gr

28-33 Ποια αλληλουχία αμινοξέων είναι κωδικοποιημένη στον παρακάτω νοηματικό κλώνο DNA;

(5′) CTT-CGA-CCA-GAC-AGC-TTT (3′)

28-34 Ποια αλληλουχία αμινοξέων είναι κωδικοποιημένη στην παρακάτω αλληλουχία βάσεων mRNA;

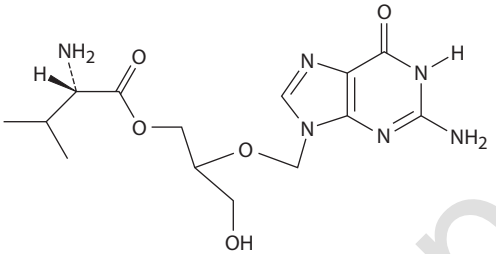
(5′) CUA-GAC-CGU-UCC-AAG-UGA (3′)

28-35 Ποια επίδραση θα είχε στην ακολουθία της παραγόμενης πρωτεΐνης, η λανθασμένη αντιγραφή της ακολουθίας -CAA-CCG-GAT- ως -CGA-CCG-GAT-, κατά τη διαδικασία της αντιγραφής του DNA;

28-36 Γράψτε τα στάδια που περιλαμβάνει η εργαστηριακή σύνθεση του DNA με την αλληλουχία CTAG.

28-37 Σχεδιάστε τη δομή της κυκλικής μονοφωσφορικής αδενοσίνης (cAMP), που συμμετέχει στη ρύθμιση της παραγωγής της γλυκόζης στο σώμα. Στην κυκλική AMP υπάρχει ένας κυκλικός φωσφορικός εστέρας που συνδέει τις υδροξυλομάδες των θέσεων 3′ και 5′.

28-38 Η βαλγκανσικλοβίρη (εμπορική ονομασία Valcyte) είναι ένα αντι-ιικό φάρμακο που χρησιμοποιείται για τη θεραπεία του κυτταρομεγαλοϊού. Στην πράξη είναι *προφάρμακο*, διότι από μόνη της δεν είναι δραστική· στο έντερο, όμως, μετατρέπεται ταχύτατα, με υδρόλυση του εστερικού δεσμού, στο δραστικό φάρμακο γκανσικλοβίρη και σε ένα αμινοξύ.



Βαλγκανσικλοβίρη

(α) Ποιο αμινοξύ παράγεται με υδρόλυση του εστερικού δεσμού της βαλγκανσικλοβίρης;

(β) Ποια είναι η δομή της γκανσικλοβίρης;

(γ) Ποια από τα άτομα που υπάρχουν στο νουκλεοτίδιο δεοξυγουανοσίνη λείπουν από την γκανσικλοβίρη;

(δ) Ποιον ρόλο θεωρείτε ότι παίζουν στην αντιγραφή του DNA τα άτομα που λείπουν από τη δεοξυγουανοσίνη;

www.cup.gr

29 Η οργανική χημεία των μεταβολικών διεργασιών

29-1 Ένα από τα στάδια του μεταβολισμού των λιπών είναι η αντίδραση της γλυκερόλης (1,2,3-προπανοτριόλη) με το ATP προς σχηματισμό της 1-φωσφορικής γλυκερόλης. Γράψτε την αντίδραση και σχεδιάστε τη δομή του προϊόντος.

29-2 Γράψτε τις χημικές εξισώσεις για τους εναπομείναντες κύκλους *β*-οξείδωσης του μυριστικού οξέος που ακολουθούν αυτούς που παρατίθενται στην Εικόνα 29-4.

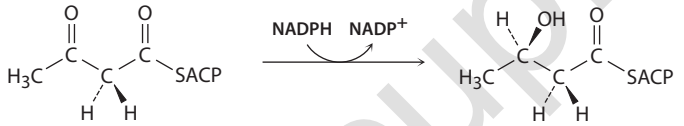
29-3 Πόσα μόρια ακετυλο CoA σχηματίζονται από τον καταβολισμό των παρακάτω λιπαρών οξέων και πόσοι κύκλοι *β*-οξείδωσης απαιτούνται;

(α) Παλμιτικό οξύ $CH_3(CH_2)_{14}COOH$ **(β)** Αραχιδικό οξύ $CH_3(CH_2)_{18}COOH$

29-4 Γράψτε τον μηχανισμό της αντίδρασης αφυδάτωσης του *β*-υδροξυβουτυρυλο ACP προς κροτονυλο ACP κατά το 7ο στάδιο της βιοσύνθεσης των λιπαρών οξέων.

29-5 Ενδείξεις για τον ρόλο της ακετυλο ομάδας στη βιοσύνθεση των λιπαρών οξέων προέρχονται από πειράματα ισοτοπικής επισήμανσης. Εάν επισημασμένο οξικό οξύ με ^{13}C στη θέση της μεθυλομάδας ($^{13}CH_3CO_2H$) χρησιμοποιηθεί στη βιοσύνθεση ενός λιπαρού οξέος, σε ποιες θέσεις της ανθρακικής αλυσίδας θα αναμένατε να εμφανιστεί η επισήμανση του ^{13}C;

29-6 Κατά το στάδιο 6 της βιοσύνθεσης των λιπαρών οξέων, σε ποια επιφάνεια του καρβονυλίου πραγματοποιείται η αναγωγή του ακετοακετυλο ACP, τη *Re* ή τη *Si*;



Ακετοακετυλο ACP **β-Υδροξυβουτυρυλο ACP**

29-7 Προσδιορίστε τα δύο στάδια της γλυκόλυσης κατά τα οποία παράγεται ATP.

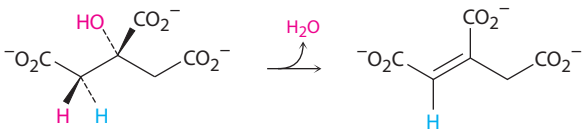
29-8 Παρατηρήστε το σύνολο των σταδίων της γλυκόλυσης και κατατάξτε τα είδη των οργανικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα, π.χ. αντιδράσεις πυρηνόφιλης ακυλο υποκατάσταση, αλδολικές αντιδράσεις, αντιδράσεις με μηχανισμό E1cB κ.ο.κ.

29-9 Ποια άτομα άνθρακα της γλυκόζης καταλήγουν ως ομάδες $-CH_3$ στο ακετυλο CoA και ποια ως CO_2;

29-10 Ποια από τα υποστρώματα στον κύκλο του κιτρικού οξέος είναι τρικαρβοξυλικά οξέα στα οποία και οφείλεται η εναλλακτική του ονομασία;

29-11 Γράψτε τους μηχανισμούς των αντιδράσεων για το 2ο στάδιο του κύκλου του κιτρικού οξέος, δηλαδή την αφυδάτωση του κιτρικού ιόντος και την προσθήκη νερού στο ακονιτικό ιόν.

29-12 Το *pro-R* ή το *pro-S* υδρογόνο απομακρύνεται από το κιτρικό ιόν κατά την αφυδάτωσή του στο 2ο στάδιο του κύκλου του κιτρικού οξέος; Η αντίδραση απόσπασης πραγματοποιείται με syn ή με anti γεωμετρία;



Κιτρικό ιόν ***cis*-Ακονιτικό ιόν**

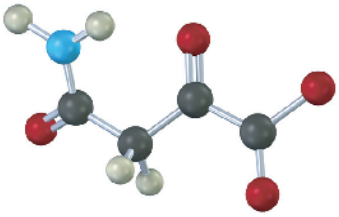
29-13 Γράψτε τον μηχανισμό του 6ου σταδίου της γλυκονεογένεσης, δηλαδή της αναγωγής του 1,3-διφωσφογλυκερικού ιόντος από το $NADH/H^+$ προς σχηματισμό 3-φωσφορικής γλυκεραλδεΰδης.

29-14 Γράψτε όλα τα στάδια της αντίδρασης τρανσαμίνωσης της φωσφορικής πυριδοξαμίνης με *α*-κετογλουταρικό ιόν και ένα κατάλοιπο λυσίνης του ενζύμου προς σχηματισμό της ιμίνης φωσφορικής πυριδοξάλης-ενζύμου και γλουταμικού ιόντος.

29-15 Ποιο *α*-κετο οξύ σχηματίζεται από την τρανσαμίνωση της λευκίνης;

www.cup.gr

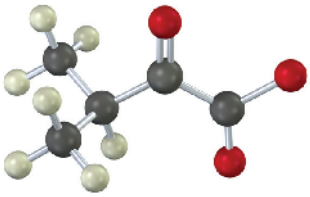
29-16 Από ποιο αμινοξύ έχει προκύψει το ακόλουθο *α*-κετο οξύ;



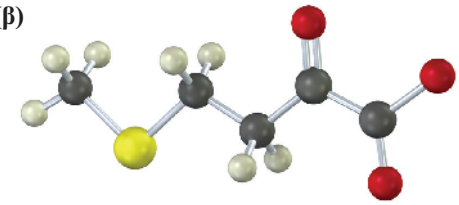
ΟΠΤΙΚΟΠΟΙΗΜΕΝΗ ΧΗΜΕΙΑ

29-17 Προσδιορίστε τα αμινοξέα που είναι πρόδρομες ενώσεις καταβολισμού καθενός από τα παρακάτω ανιόντα *α*-κετο οξέων.

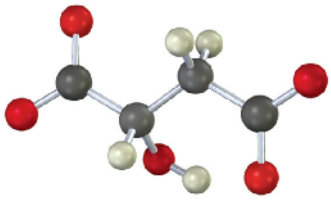
(α)



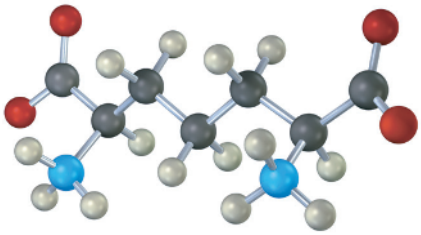
(β)



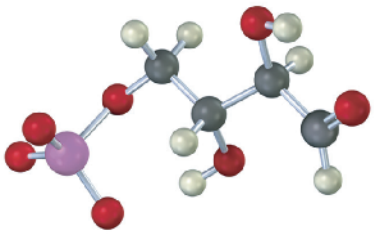
29-18 Αναγνωρίστε το ακόλουθο ενδιάμεσο του κύκλου του κιτρικού οξέος, και αναφέρετε εάν έχει *R* ή *S* στερεοχημεία:



29-19 Η ακόλουθη ένωση είναι ένα ενδιάμεσο στη βιοσύνθεση ενός από τα 20 συνήθη *α*-αμινοξέα. Για ποιο αμινοξύ πρόκειται και τι είδους χημική μετατροπή πρέπει να συντελεστεί ώστε να ολοκληρωθεί η βιοσύνθεση;



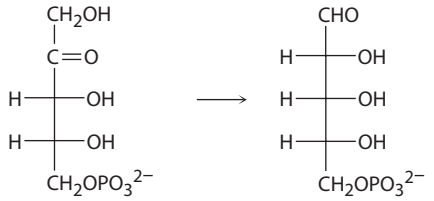
29-20 Η ακόλουθη ένωση είναι ένα ενδιάμεσο στο μονοπάτι των φωσφορικών πεντοζών, μια εναλλακτική πορεία μεταβολισμού της γλυκόζης. Προσδιορίστε το σάκχαρο από το οποίο έχει προκύψει.



www.e-c.gr

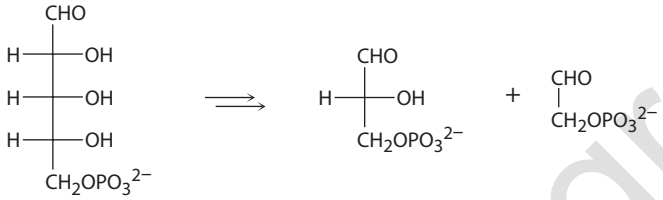
ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ ΜΗΧΑΝΙΣΜΩΝ

29-21 Στο μονοπάτι των *φωσφορικών πεντοζών* αποικοδόμησης των σακχάρων, η 5-φωσφορική ριβουλόζη μετατρέπεται σε 5-φωσφορική ριβόζη. Προτείνετε έναν μηχανισμό για την ισομερείωση.



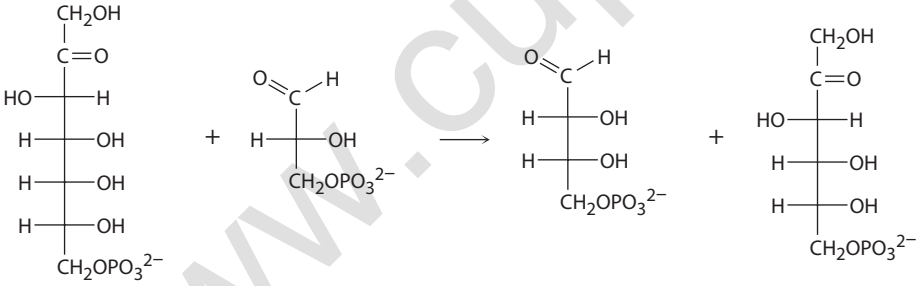
5-Φωσφορική ριβουλόζη **5-Φωσφορική ριβόζη**

29-22 Ένα άλλο στάδιο του μονοπατιού των φωσφορικών πεντοζών για την αποικοδόμηση των σακχάρων (βλ. Πρόβλημα 29-21) είναι η μετατροπή της 5-φωσφορικής ριβόζης στην 3-φωσφορική γλυκεραλδεΰδη. Τι είδους χημική διαδικασία πραγματοποιείται; Προτείνετε έναν μηχανισμό για τον μετασχηματισμό.



5-Φωσφορική ριβόζη **3-Φωσφορική γλυκεραλδεΰδη**

29-23 Ένα από τα στάδια του μονοπατιού των φωσφορικών πεντοζών για τον καταβολισμό της γλυκόζης είναι η αντίδραση της 7-φωσφορικής σεδοεπτουλόζης με την 3-φωσφορική γλυκεραλδεΰδη, παρουσία μιας τρανσαλδολάσης, προς σχηματισμό 4-φωσφορικής ερυθρόζης και 6-φωσφορικής φρουκτόζης.



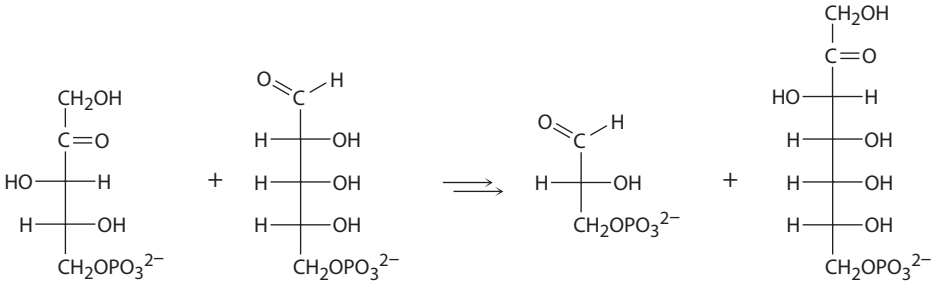
7-Φωσφορική σεδοεπτουλόζη **3-Φωσφορική γλυκεραλδεΰδη** **4-Φωσφορική ερυθρόζη** **6-Φωσφορική φρουκτόζη**

(α) Το πρώτο μέρος της μετατροπής είναι ο σχηματισμός της πρωτονιωμένης βάσης Schiff ανάμεσα στην 7-φωσφορική σεδοεπτουλόζη και ένα κατάλοιπο λυσίνης του ενζύμου. Ακολουθεί μια retro-αλδολική διάσπαση, οπότε σχηματίζονται μια εναμίνη και η 4-φωσφορική ερυθρόζη. Γράψτε τη δομή της εναμίνης και τον μηχανισμό με τον οποίο σχηματίζεται.

(β) Το δεύτερο μέρος της μετατροπής είναι η πυρηνόφιλη προσθήκη της εναμίνης στην 3-φωσφορική γλυκεραλδεΰδη, ακολουθούμενη από υδρόλυση της σχηματιζόμενης βάσης Schiff, προς σχηματισμό 6-φωσφορικής φρουκτόζης. Γράψτε τον μηχανισμό.

www.cup.gr

29-24 Ένα από τα στάδια του μονοπατιού των φωσφορικών πεντοζών για τον καταβολισμό της γλυκόζης είναι η αντίδραση της 5-φωσφορικής ξυλουλόζης με την 5-φωσφορική ριβόζη, παρουσία μιας τρανσκετολάσης, προς σχηματισμό 3-φωσφορικής γλυκεραλδεΰδης και 7-φωσφορικής σεδοεπτουλόζης.

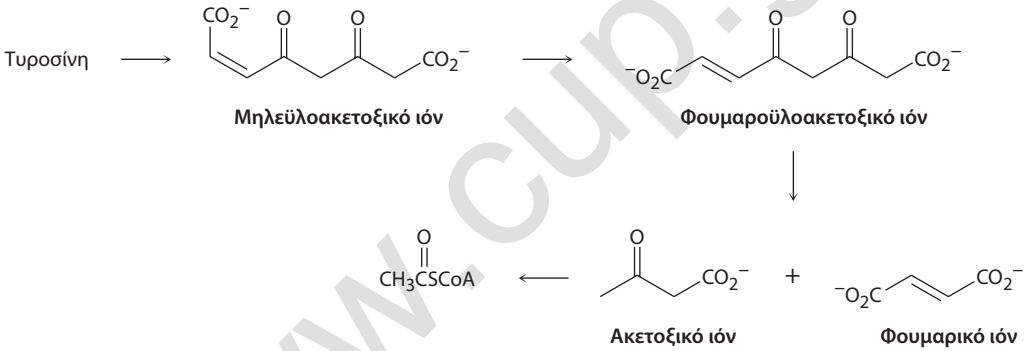


5-Φωσφορική ξυλουλόζη **5-Φωσφορική ριβόζη** **3-Φωσφορική γλυκεραλδεΰδη** **7-Φωσφορική σεδοεπτουλόζη**

(α) Το πρώτο μέρος της μετατροπής είναι η πυρηνόφιλη προσθήκη του υλιδίου της διφωσφορικής θειαμίνης στην 5-φωσφορική ξυλουλόζη, ακολουθούμενη από μια retro-αλδολική διάσπαση, προς σχηματισμό 3-φωσφορικής γλυκεραλδεΰδης και μιας εναμίνης που περιέχει τον δομικό σκελετό της διφωσφορικής θειαμίνης. Γράψτε τη δομή της εναμίνης και τον μηχανισμό με τον οποίο σχηματίζεται.

(β) Το δεύτερο μέρος της μετατροπής είναι η προσθήκη της εναμίνης στην 5-φωσφορική ριβόζη, ακολουθούμενη από την αποβολή του υλιδίου της διφωσφορικής θειαμίνης, προς σχηματισμό φωσφορικής σεδοεπτουλόζης. Γράψτε τον μηχανισμό.

29-25 Το αμινοξύ τυροσίνη βιοαποικοδομείται μέσω μιας σειράς σταδίων τα οποία περιλαμβάνουν τις ακόλουθες μετατροπές:



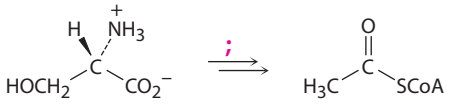
Μηλεϋλοακετοξικό ιόν **Φουμαροϋλοακετοξικό ιόν** **Ακετοξικό ιόν** **Φουμαρικό ιόν**

Στην πράξη, η ισομερείωση του διπλού δεσμού του μηλεϋλοακετοξικού ιόντος σε φουμαροϋλοακετοξικό ιόν καταλύεται από οποιοδήποτε πυρηνόφιλο, $:Nu^-$. Προτείνετε έναν μηχανισμό.

29-26 Προτείνετε έναν μηχανισμό για τη μετατροπή του φουμαροϋλοακετοξικού ιόντος σε φουμαρικό και ακετοξικό ιόν (Πρόβλημα 29-25).

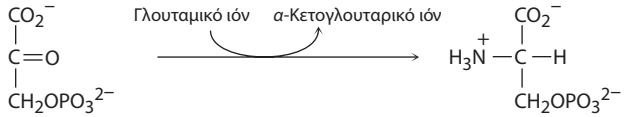
29-27 Προτείνετε έναν μηχανισμό για τη μετατροπή του ακετοξικού ιόντος σε ακετυλο CoA (Πρόβλημα 29-25).

29-28 Σχεδιάστε τη δική σας καταβολική διεργασία. Γνωρίζετε τους κανόνες (τους μηχανισμούς οργανικών αντιδράσεων) και έχετε δει τα είδη των αντιδράσεων που πραγματοποιούνται κατά τη βιολογική αποικοδόμηση των λιπών και των υδατανθράκων σε ακετυλο CoA. Εάν ήσασταν εσείς η «μητέρα Φύση», ποια αλληλουχία σταδίων θα χρησιμοποιούσατε για την αποικοδόμηση του αμινοξέος σερίνη σε ακετυλο CoA;



Σερίνη **Ακετυλο CoA**

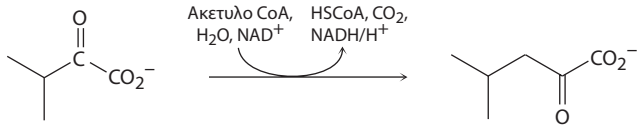
29-29 Το αμινοξύ σερίνη βιοσυντίθεται μέσω μιας πορείας, η οποία περιλαμβάνει την αντίδραση του 3-φωσφοϋδροξυπυροσταφυλικού ιόντος με το γλουταμικό ιόν, προς σχηματισμό 3-φωσφορικής σερίνης. Προτείνετε έναν μηχανισμό.



3-Φωσφοϋδροξυπυροσταφυλικό ιόν **3-Φωσφορική σερίνη**

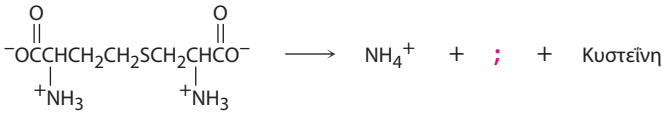
www.cup.gr

29-30 Το αμινοξύ λευκίνη βιοσυντίθεται από το *α*-κετοϊσοκαπροϊκό ιόν, το οποίο με τη σειρά του προκύπτει από το *α*-κετοϊσοβαλερικό ιόν, μέσω μιας πορείας πολλών σταδίων που περιλαμβάνει: (1) αντίδραση με το ακετυλο CoA, (2) υδρόλυση, (3) αφυδάτωση, (4) ενυδάτωση, (5) οξείδωση και (6) αποκαρβοξυλίωση. Γράψτε τα στάδια του μετασχηματισμού και προτείνετε τον μηχανισμό κάθε σταδίου.



***α*-Κετοϊσοβαλερικό ιόν** **α-Κετοϊσοκαπροϊκό ιόν**

29-31 Το αμινοξύ κυστεΐνη, $C_3H_7NO_2S$, βιοσυντίθεται από μια ένωση που ονομάζεται κυσταθειονίνη μέσω μιας πορείας πολλών σταδίων.



Κυσταθειονίνη

(α) Το πρώτο στάδιο είναι μια τρανσαμίνωση. Ποιο είναι το προϊόν;

(β) Στο δεύτερο στάδιο πραγματοποιείται μια αντίδραση με μηχανισμό E1cB. Γράψτε τα προϊόντα και τον μηχανισμό.

(γ) Το τελευταίο στάδιο είναι η αναγωγή ενός διπλού δεσμού. Ποιος οργανικός συμπαράγοντας απαιτείται για την αντίδραση αυτή και ποιο είναι το προϊόν που συμβολίζεται με το ερωτηματικό στην παραπάνω χημική εξίσωση;

ΠΡΟΣΘΕΤΑ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ

Ένζυμα και συνένζυμα

29-32 Ποιες είναι οι χημικές διεργασίες που συντελούνται κατά τη διάρκεια της πέψης της τροφής;

29-33 Ποια είναι η διαφορά μεταξύ πέψης και μεταβολισμού;

29-34 Ποια είναι η διαφορά μεταξύ αναβολισμού και καταβολισμού;

29-35 Σχεδιάστε τη δομή της 5΄-μονοφωσφορικής αδενοσίνης (AMP), ενός ενδιαμέσου ορισμένων βιοχημικών διεργασιών.

29-36 Η κυκλική μονοφωσφορική αδενοσίνη (κυκλικό AMP), η οποία ρυθμίζει τις ορμονικές λειτουργίες, σχετίζεται δομικά με το AMP (Πρόβλημα 29-35), αλλά η φωσφορική της ομάδα είναι συνδεδεμένη και με τις δύο υδροξυλομάδες των θέσεων C3′ και C5′ του σακχάρου. Σχεδιάστε τη δομή του κυκλικού AMP.

29-37 Τι είδους αντιδράσεις πραγματοποιεί το ATP;

29-38 Τι είδους αντιδράσεις πραγματοποιεί το NAD^+;

29-39 Τι είδους αντιδράσεις πραγματοποιεί το FAD;

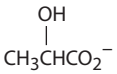
29-40 Ποιος ενζυμικός συμπαράγοντας συμμετέχει σε κάθε μία από τις παρακάτω γενικές αντιδράσεις;

(α) Τρανσαμίνωση

(β) Καρβοξυλίωση μιας κετόνης

(γ) Αποκαρβοξυλίωση ενός *α*-κετο οξέος

29-41 Το γαλακτικό οξύ, ένα προϊόν του αναερόβιου καταβολισμού της γλυκόζης στους μυς, μπορεί να μετατραπεί σε πυροσταφυλικό μέσω οξείδωσης. Ποιο συνένζυμο πιστεύετε ότι απαιτείται; Γράψτε την αντίδραση με βιοχημικό τρόπο, χρησιμοποιώντας καμπύλο βέλος.



Γαλακτικό ιόν

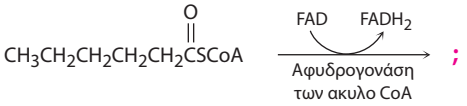
Μεταβολισμός

29-42 Γράψτε την αντίδραση του τελευταίου σταδίου της *β*-οξείδωσης για ένα λιπαρό οξύ το οποίο έχει άρτιο αριθμό ανθράκων.

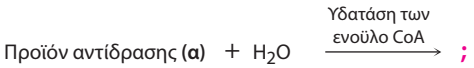
www.cup.gr

29-43 Γράψτε τα προϊόντα καθεμιάς από τις παρακάτω αντιδράσεις:

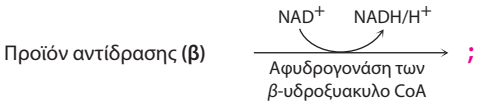
(α)



(β)



(γ)



29-44 Γιατί η γλυκόλυση και η γλυκονεογένεση δεν είναι ακριβώς αντίστροφες πορείες η μία της άλλης;

29-45 Πόσα γραμμομόρια ακετυλο CoA παράγονται από τον καταβολισμό των ακόλουθων ενώσεων;

(α) 1,0 mol γλυκόζης **(β)** 1,0 mol παλμιτικού οξέος

(γ) 1,0 mol μαλτόζης

29-46 Πόσα γραμμάρια ακετυλο CoA (ΜΒ = 809,6 amu) παράγονται από τον καταβολισμό των ακόλουθων ενώσεων; Ποια ένωση είναι πιο αποδοτική για την παραγωγή ακετυλο CoA ανά μονάδα βάρους;

(α) 100 g γλυκόζης **(β)** 100 g παλμιτικού οξέος

(γ) 100 g μαλτόζης

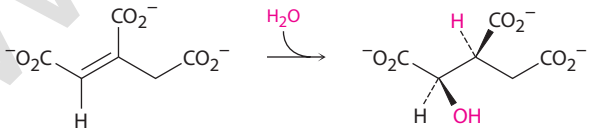
29-47 Ποια είναι η δομή του *α*-κετο οξέος το οποίο σχηματίζεται από την τρανσαμίνωση καθενός από τα ακόλουθα αμινοξέα;

(α) Θρεονίνη **(β)** Φαινυλαλανίνη **(γ)** Ασπαραγίνη

29-48 Η διεργασία της γλυκόλυσης που παρατίθεται στην Εικόνα 29-7 περιλαμβάνει αρκετά ενδιάμεσα που περιέχουν φωσφορικές ομάδες. Ο ακυλο φωσφορικός εστέρας του 3-φωσφογλυκερικού οξέος (1,3-διφωσφογλυκερικό ιόν) και το φωσφοενολοπυροσταφυλικό ιόν μπορούν να μεταφέρουν μια φωσφορική ομάδα στο ADP. Γιατί συμβαίνει αυτό και γιατί η 6-φωσφορική γλυκόζη δεν μπορεί;

29-49 Γράψτε τον μηχανισμό για τη μετατροπή του *α*-κετογλουταρικού ιόντος σε σουκινυλο CoA στο 4ο στάδιο του κύκλου του κιτρικού οξέος (Εικόνα 29-12).

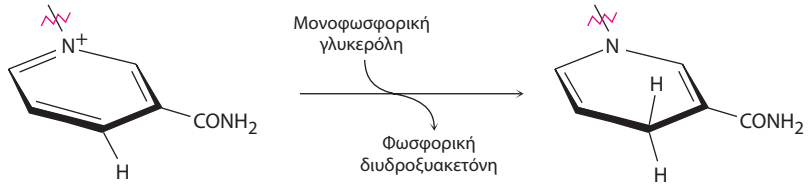
29-50 Στο δεύτερο στάδιο του κύκλου του κιτρικού οξέος (Εικόνα 29-12), το *cis*-ακονιτικό ιόν αντιδρά με H_2O σχηματίζοντας το (2*R*,3*S*)-ισοκιτρικό ιόν. Η ομάδα —OH προστίθεται από τη *Re* ή από τη *Si* επιφάνεια του διπλού δεσμού; Τι συμβαίνει στην περίπτωση της ομάδας —H; Η προσθήκη H_2O πραγματοποιείται με syn ή anti γεωμετρία;



***cis*-Ακονιτικό ιόν** **(2*R*,3*S*)-Ισοκιτρικό ιόν**

Γενικά προβλήματα

29-51 Κατά τον μεταβολισμό της γλυκερόλης, η οξείδωση της μονοφωσφορικής γλυκερόλης προς φωσφορική διυδροξυακετόνη καταλύεται από την αφυδρογονάση της μονοφωσφορικής γλυκερόλης, με συμπαράγοντα το NAD^+. Η αντίδραση αυτή είναι στερεοειδική και πραγματοποιείται αποκλειστικά στη *Re* επιφάνεια του νικοτιναμιδικού δακτυλίου.

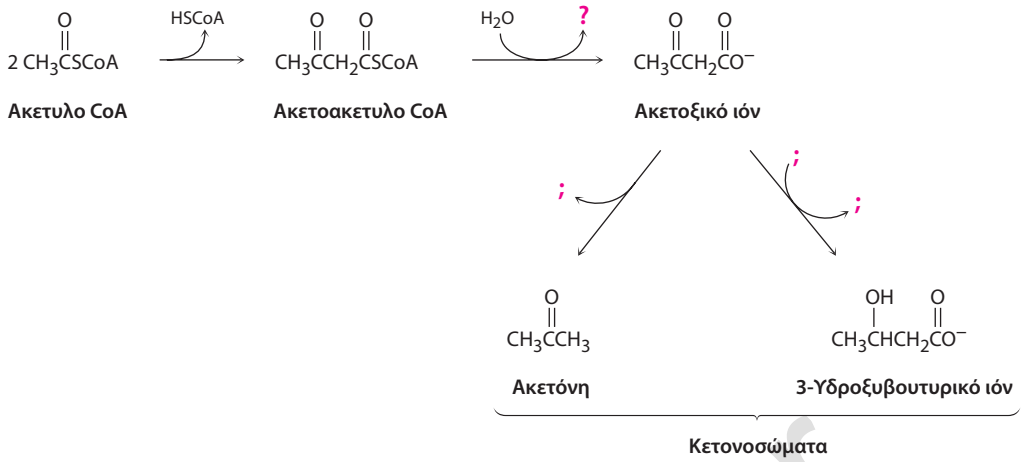


NAD^+ **NADH**

Ποιο άτομο υδρογόνου του NADH προέρχεται από τη μονοφωσφορική γλυκερόλη; Έχει *pro-R* ή *pro-S* στερεοχημεία;

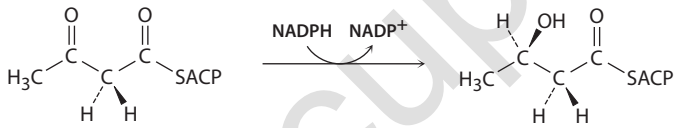
www.oup.gr

29-52 Η κύρια διεργασία αποικοδόμησης του ακετυλο CoA κάτω από κανονικές μεταβολικές συνθήκες είναι η μετατροπή του σε CO_2 μέσω του κύκλου του κιτρικού οξέος. Ωστόσο, σε περιόδους παρατεταμένης ασιτίας, το ακετυλο CoA μετατρέπεται σε ενώσεις που ονομάζονται *κετονοσώματα*, τα οποία χρησιμοποιούνται από τον εγκέφαλο ως προσωρινό ενεργειακό απόθεμα. Συμπληρώστε τις πληροφορίες που λείπουν, εκεί όπου υπάρχει ερωτηματικό, στην παρακάτω βιοχημική ακολουθία σύνθεσης των κετονοσωμάτων από ακετυλο CoA:

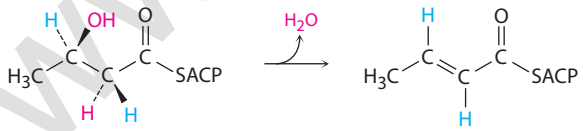


29-53 Η αρχική αντίδραση του Προβλήματος 29-52, δηλαδή η μετατροπή δύο μορίων ακετυλο CoA σε ένα μόριο ακετοακετυλο CoA, είναι μια αντίδραση Claisen. Θεωρώντας δεδομένη την παρουσία μιας βάσης, γράψτε τον μηχανισμό της αντίδρασης.

29-54 Στο 6ο στάδιο της βιοσύνθεσης των λιπαρών οξέων (Εικόνα 29-5), το ακετοακετυλο ACP ανάγεται στερεοειδικά από το NADPH προς μια αλκοόλη. Σε ποια επιφάνεια του ακετοακετυλο ACP προστίθεται το ιόν υδριδίου, στη *Si* ή στη *Re*;



29-55 Στο 7ο στάδιο της βιοσύνθεσης των λιπαρών οξέων (Εικόνα 29-5) πραγματοποιείται αφυδάτωση ενός *β*-υδροξυ θειεστέρα προς *trans*-κροτονυλο ACP. Είναι η αντίδραση αφυδάτωσης μια syn ή μια anti απόσπαση;



29-56 Στο 8ο στάδιο της βιοσύνθεσης των λιπαρών οξέων (Εικόνα 29-5), λαμβάνει χώρα η αναγωγή του *trans*-κροτονυλο ACP προς βουτυρυλο ACP. Ένα υδρίδιο από το NADPH προστίθεται στον C3 της κροτονυλο ομάδας από τη *Re* επιφάνεια, ενώ η πρωτονίωση στον C2 πραγματοποιείται από τη *Si* επιφάνεια. Είναι αυτή η αναγωγή μια syn ή μια anti προσθήκη;

www.cup.gr

30 Τροχιακά και οργανική χημεία: περικυκλικές αντιδράσεις

30-1 Ανατρέξτε στην Εικόνα 30-1 και προσδιορίστε ποιο μοριακό τροχιακό είναι το HOMO και ποιο το LUMO, τόσο στη βασική όσο και στη διεγερμένη κατάσταση του αιθυλενίου και του 1,3-βουταδιενίου.

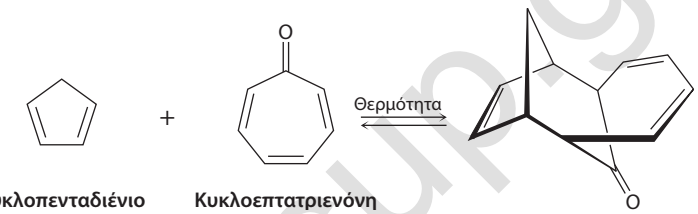
30-2 Σχεδιάστε τα προϊόντα που θα αναμένατε από τις συν-στροφικές και αντι-στροφικές κυκλοποιήσεις του (2*Z*,4*Z*,6*Z*)-οκτατριενίου. Ποια από τις δύο διαδικασίες θα αναμένατε να ακολουθείται στη θερμική αντίδραση;

30-3 Το *trans*-3,4-διμεθυλοκυκλοβουτένιο μπορεί να υποστεί διάνοιξη με δύο συν-στροφικές πορείες, σχηματίζοντας είτε (2*E*,4*E*)-εξαδιένιο είτε (2*Z*,4*Z*)-εξαδιένιο. Εξηγήστε γιατί και τα δύο προϊόντα είναι επιτρεπτά λόγω συμμετρίας και, στη συνέχεια, αιτιολογήστε γιατί, στην πράξη, λαμβάνεται μόνο το 2*E*,4*E* ισομερές.

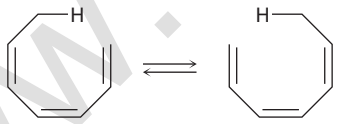
30-4 Ποιο προϊόν θα αναμένατε να προκύψει από τη φωτοχημική κυκλοποίηση του (2*E*, 4*Z*,6*E*)-2,4,6-οκτατριενίου και του (2*E*,4*Z*,6*Z*)-2,4,6-οκτατριενίου;

30-5 Ποια στερεοχημεία θα αναμένατε για το προϊόν της αντίδρασης Diels-Alder, μεταξύ τού (2*E*,4*E*)-εξαδιενίου και του αιθυλενίου; Ποια στερεοχημεία θα αναμένατε εάν χρησιμοποιήσετε αντίστοιχα το (2*E*,4*Z*)-εξαδιένιο;

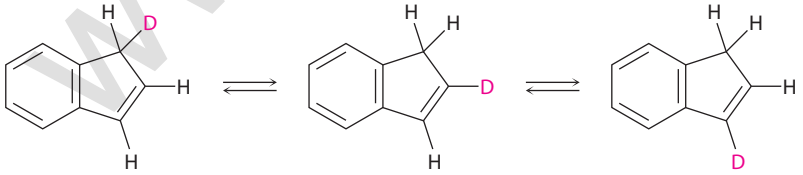
30-6 Το 1,3-κυκλοπενταδιένιο αντιδρά με την κυκλοεπτατριενόνη και σχηματίζεται το παρακάτω προϊόν. Προσδιορίστε το είδος της αντίδρασης και εξηγήστε το παρατηρούμενο αποτέλεσμα. Είναι η αντίδραση supra-μετωπική ή antara-μετωπική;



30-7 Κατατάξτε την παρακάτω σιγματροπική αντίδραση ως [*x*,*y*] και προσδιορίστε αν θα πραγματοποιηθεί με supra-μετωπική ή antara-μετωπική στερεοχημεία:

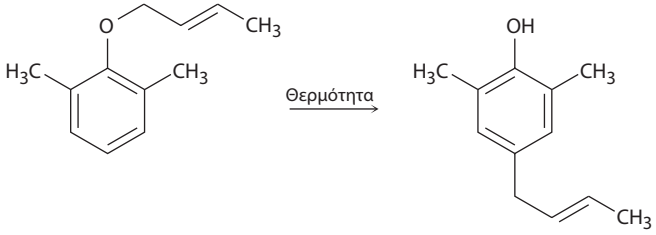


30-8 Προτείνετε έναν μηχανισμό που να εξηγεί το γεγονός ότι κατά τη θέρμανση του 1-δευτεριοϊνδενίου συμβαίνει μετατόπιση της ισοτοπικής επισήμανσης του δευτερίου και στις τρεις θέσεις του πενταμελούς δακτυλίου.



1-Δευτεριοϊνδένιο

30-9 Όταν ένας 2,6-διυποκατεστημένος αλλυλο φαινυλο αιθέρας θερμανθεί, σε μια προσπάθεια πραγματοποίησης μιας αναδιάταξης Claisen, λαμβάνει χώρα μετατόπιση που οδηγεί στο *p*-αλλυλο προϊόν, ως αποτέλεσμα δύο διαδοχικών περικυκλικών αντιδράσεων. Εξηγήστε.



30-10 Προβλέψτε τη στερεοχημεία των παρακάτω περικυκλικών αντιδράσεων:

(α) Θερμική κυκλοποίηση ενός συζυγιακού τετραενίου

(β) Φωτοχημική κυκλοποίηση ενός συζυγιακού τετραενίου

(γ) Μια φωτοχημική [4 + 4] κυκλοπροσθήκη

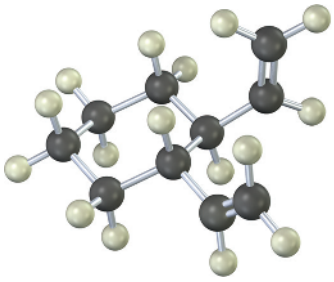
(δ) Μια θερμική [2 + 6] κυκλοπροσθήκη

(ε) Μια φωτοχημική [3,5] σιγματροπική αναδιάταξη

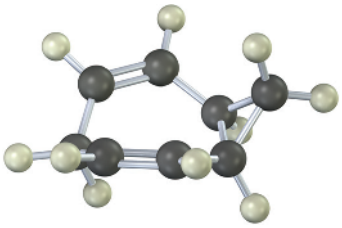
www.cup.gr

ΟΠΤΙΚΟΠΟΙΗΜΕΝΗ ΧΗΜΕΙΑ

30-11 Προβλέψτε το προϊόν που σχηματίζεται κατά τη θέρμανση της παρακάτω ένωσης:



30-12 Το φάσμα ^{13}C NMR του ομοτροπυλιδενίου, σε θερμοκρασία δωματίου, εμφανίζει τρεις μόνο κορυφές. Εξηγήστε.

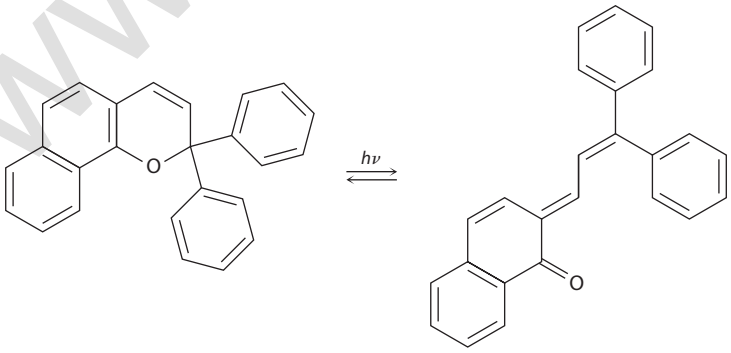


ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ ΜΗΧΑΝΙΣΜΩΝ

30-13 Έχει παρατηρηθεί η παρακάτω αναδιάταξη του *N*-αλλυλο-*N,N*-διμεθυλοανιλινικού ιόντος. Προτείνετε τον μηχανισμό.

***N*-Αλλυλο-*N,N*-διμεθυλοανιλινικό ιόν** **-*o*-Αλλυλο-*N,N*-διμεθυλοανιλινικό ιόν**

30-14 Τα φωτοχρωμικά γυαλιά ηλίου βασίζονται στην παρακάτω αντιστρεπτή αναδιάταξη μιας χρωστικής στο εσωτερικό των φακών, η οποία πραγματοποιείται όταν οι φακοί εκτίθενται στο ηλιακό φως. Η χρωστική απορροφά ακτινοβολία UV αλλά όχι ορατή ακτινοβολία και είναι επομένως άχρωμη, ενώ το προϊόν της αναδιάταξης απορροφά ορατό φως και έτσι είναι σκουρόχρωμο.

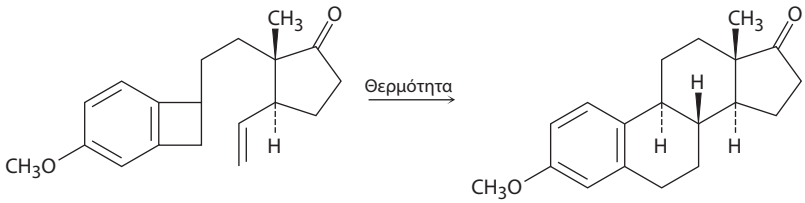


(Άχρωμη ένωση) **(Σκουρόχρωμη ένωση)**

(α) Γράψτε τον μηχανισμό της αναδιάταξης.

(β) Γιατί το προϊόν αναδιάταξης απορροφά σε μεγαλύτερο μήκος κύματος (ορατό φως) από την αρχική χρωστική (UV);

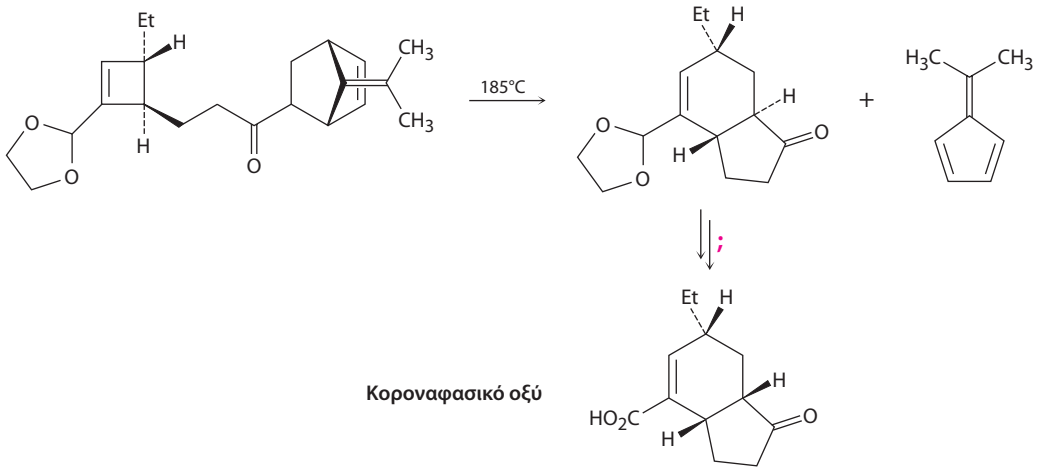
30-15 Η οιστρόνη, μια γεννητική ορμόνη, έχει συντεθεί μέσω μιας διαδικασίας που περιλαμβάνει το παρακάτω στάδιο. Προσδιορίστε τις περικυκλικές αντιδράσεις που συμμετέχουν και προτείνετε τον μηχανισμό.



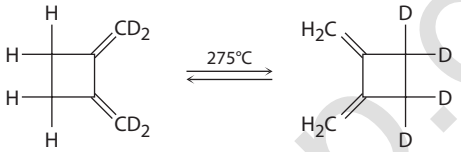
Μεθυλαιθέρας της οιστρόνης

www.cup.gr

30-16 Το κοροναφασικό οξύ, μια βακτηριακή τοξίνη, συντέθηκε με τη βοήθεια ενός σταδίου που περιλαμβάνει τρεις διαδοχικές περικυκλικές αντιδράσεις. Προσδιορίστε τις και προτείνετε τον μηχανισμό για τον συνολικό μετασχηματισμό. Πώς θα ολοκληρώνατε τη σύνθεση;



30-17 Η παρακάτω θερμική αναδιάταξη περιλαμβάνει δύο διαδοχικές περικυκλικές αντιδράσεις. Προσδιορίστε τις και προτείνετε τον μηχανισμό που ερμηνεύει το παρατηρούμενο αποτέλεσμα.

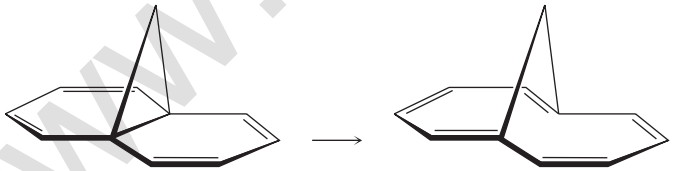


ΠΡΟΣΘΕΤΑ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ

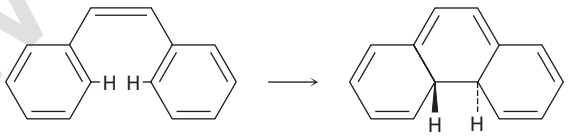
Ηλεκτροκυκλικές αντιδράσεις

30-18 Οι παρακάτω αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα με συν-στροφικό ή με αντι-στροφικό μηχανισμό; Κάτω από ποιες συνθήκες, θερμικά ή φωτοχημικά, θα πραγματοποιούσατε κάθε αντίδραση;

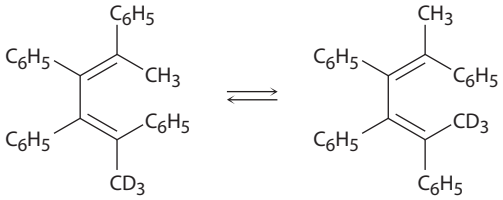
(α)



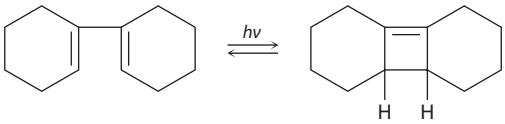
(β)



30-19 Η παρακάτω θερμική ισομερείωση πραγματοποιείται κάτω από σχετικά ήπιες συνθήκες. Προσδιορίστε τις περικυκλικές αντιδράσεις που συμμετέχουν και δείξτε πώς λαμβάνει χώρα η αναδιάταξη.

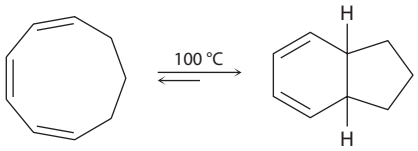


30-20 Θα αναμένατε η παρακάτω αντίδραση να πραγματοποιηθεί με συν-στροφικό ή με αντι-στροφικό μηχανισμό; Υποδείξτε τη στερεοχημεία του κυκλοβουτενικού προϊόντος και εξηγήστε την απάντησή σας.



www.cup.gr

30-21 Κατά τη θέρμανση του (1*Z*,3*Z*,5*Z*)- κυκλοεννεατριενίου στους 100°C προκαλείται κυκλοποίηση και σχηματισμός ενός δικυκλικού προϊόντος. Πραγματοποιείται η αντίδραση συν-στροφικά ή αντι-στροφικά; Η στερεοχημική συσχέτιση μεταξύ των δύο τριτοταγών υδρογόνων στις συνδέσεις των δακτυλίων είναι cis ή trans;

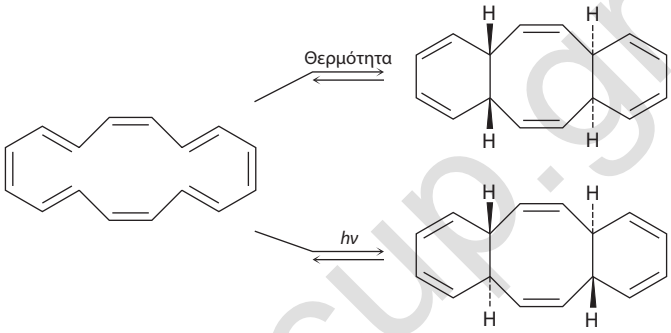


(1*Z*,3*Z*,5*Z*)-1,3,5-Κυκλοεννεατριένιο

30-22 Το (2*E*,4*Z*,6*Z*,8*E*)-δεκατετραένιο κυκλοποιήθηκε προς 7,8-διμεθυλο-1,3,5-κυκλοοκτατριένιο. Προβλέψτε αν ο τρόπος κλεισίματος του δακτυλίου είναι συν-στροφικός ή αντι-στροφικός, τόσο για τη θερμική όσο και για τη φωτοχημική αντίδραση. Προβλέψτε επίσης τη στερεοχημεία του προϊόντος σε κάθε περίπτωση.

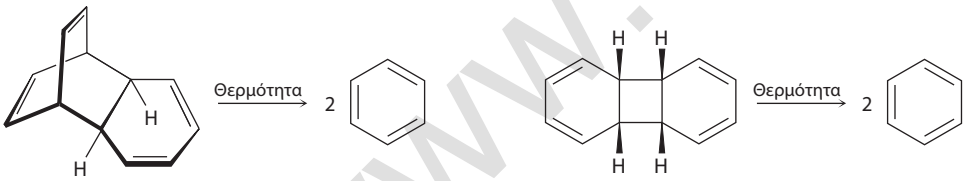
30-23 Απαντήστε στα ερωτήματα του Προβλήματος 30-22, για τη θερμική και φωτοχημική κυκλοποίηση του (2*E*,4*Z*,6*Z*,8*Z*)-δεκατετραενίου.

30-24 Το κυκλοεξαδεκαοκταένιο ισομερειώνεται σε δύο διαφορετικά ισομερή, ανάλογα με τις συνθήκες της αντίδρασης. Εξηγήστε τα παρατηρούμενα αποτελέσματα και υποδείξτε εάν κάθε αντίδραση πραγματοποιείται με συν-στροφικό ή με αντι-στροφικό μηχανισμό.

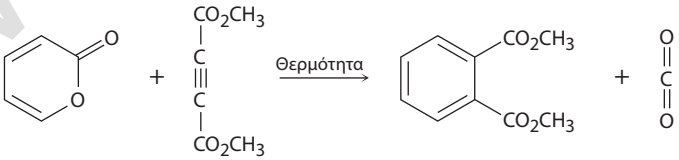


Αντιδράσεις κυκλοπροσθήκης

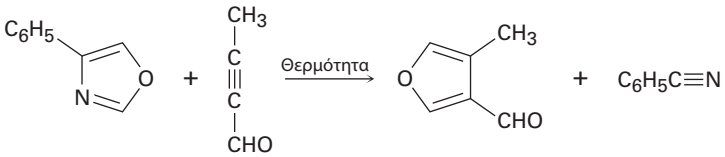
30-25 Ποια από τις παρακάτω αντιδράσεις είναι πιθανότερο να πραγματοποιηθεί; Εξηγήστε.



30-26 Η ακόλουθη αντίδραση πραγματοποιείται σε δύο στάδια, εκ των οποίων, το ένα είναι μια κυκλοπροσθήκη και το άλλο μια *αντίστροφη* κυκλοπροσθήκη. Προσδιορίστε τις δύο περικυκλικές αντιδράσεις και δείξτε πώς πραγματοποιούνται.

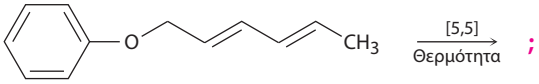


30-27 Η σύνθεση του παρακάτω φουρανικού παραγώγου περιλαμβάνει δύο διαδοχικές περικυκλικές αντιδράσεις. Προσδιορίστε τις και προτείνετε τον μηχανισμό της μετατροπής.



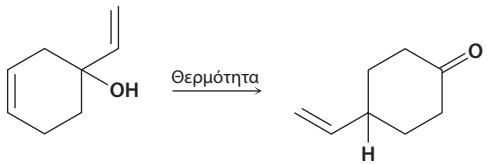
Σιγματροπικές αναδιατάξεις

30-28 Προβλέψτε το προϊόν της παρακάτω περικυκλικής αντίδρασης. Αποτελεί αυτή η [5,5] σιγματροπική μετατόπιση μια supra-μετωπική ή μια antara-μετωπική διαδικασία;



www.cup.gr

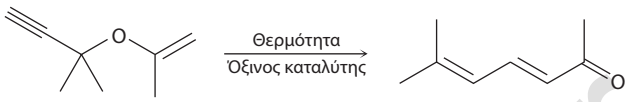
30-29 Προτείνετε τον μηχανισμό του παρακάτω μετασχηματισμού που είναι μια περικυκλική αντίδραση:



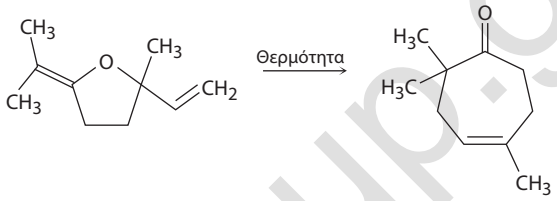
30-30 Τα βινυλο-υποκατεστημένα κυκλοπροπάνια υφίστανται θερμική αναδιάταξη προς κυκλοπεντένια. Προτείνετε έναν μηχανισμό για την αντίδραση και προσδιορίστε την περικυκλική διαδικασία.

Βινυλοκυκλοπροπάνιο **Κυκλοπεντένιο**

30-31 Η παρακάτω σύνθεση διενονών πραγματοποιείται πολύ εύκολα. Προτείνετε έναν μηχανισμό που να ερμηνεύει τα αποτελέσματα και προσδιορίστε το είδος της περικυκλικής αντίδρασης που λαμβάνει χώρα.



30-32 Η καραχαναενόνη, ένα τερπενοειδές που απομονώνεται από το αιθέριο έλαιο του λυκίσκου, έχει συντεθεί με τη θερμική αντίδραση που παρατίθεται. Προσδιορίστε το είδος της περικυκλικής αντίδρασης και εξηγήστε πώς σχηματίζεται η καραχαναενόνη.



Καραχαναενόνη

Γενικά προβλήματα

30-33 Τι είδους στερεοχημεία, antara-μετωπική ή supra-μετωπική, θα αναμένατε να παρατηρήσετε στις παρακάτω αντιδράσεις;

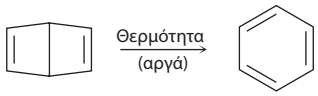
(α) Μια φωτοχημική [1,5] σιγματροπική αναδιάταξη

(β) Μια θερμική [4 + 6] κυκλοπροσθήκη

(γ) Μια θερμική [1,7] σιγματροπική αναδιάταξη

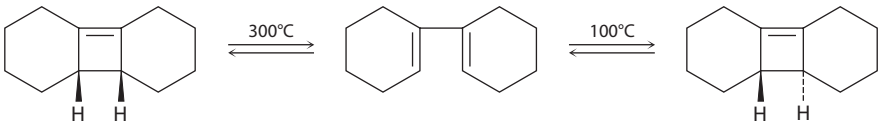
(δ) Μια φωτοχημική [2 + 6] κυκλοπροσθήκη

30-34 Το δικυκλοεξαδιένιο, γνωστό και ως *βενζόλιο Dewar*, είναι εξαιρετικά σταθερό παρά το γεγονός ότι η αναδιάταξή του προς βενζόλιο ευνοείται ενεργειακά. Εξηγήστε γιατί η αναδιάταξη είναι τόσο αργή.



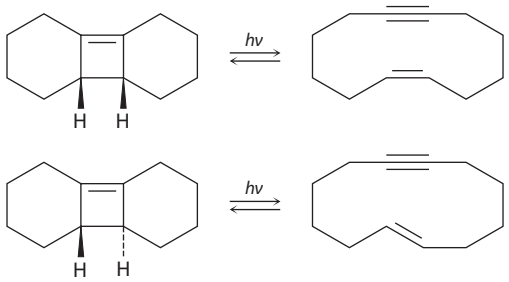
Βενζόλιο Dewar **Βενζόλιο**

30-35 Η διάνοιξη δακτυλίου του παρακάτω *trans*-κυκλοβουτενικού ισομερούς, πραγματοποιείται σε πολύ χαμηλότερη θερμοκρασία απ' ό,τι η αντίστοιχη διάνοιξη δακτυλίου του *cis*-κυκλοβουτενικού ισομερούς. Εξηγήστε την επίδραση της θερμοκρασίας και προσδιορίστε τη στερεοχημεία κάθε αντίδρασης ως συν-στροφική ή ως αντι-στροφική.

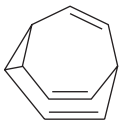


www.cup.gr

30-36 Η φωτόλυση του *cis*-κυκλοβουτενικού ισομερούς του Προβλήματος 30-35 οδηγεί στο *cis*-κυκλοδωδεκαεν-7-ύνιο, ενώ η φωτόλυση του trans ισομερούς οδηγεί στο *trans*-κυκλοδωδεκαεν-7-ύνιο. Εξηγήστε τα αποτελέσματα αυτά και προσδιορίστε το είδος και τη στερεοχημεία της περικυκλικής αντίδρασης.

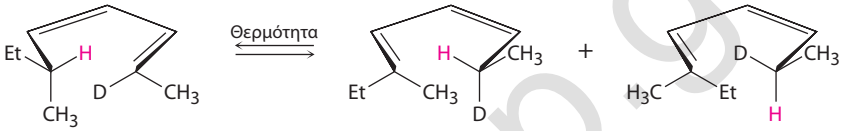


30-37 Στο φάσμα ^{1}H NMR του μπουλβαλενίου στους 100°C εμφανίζεται μία και μοναδική απλή κορυφή στα 4,22 δ. Εξηγήστε.

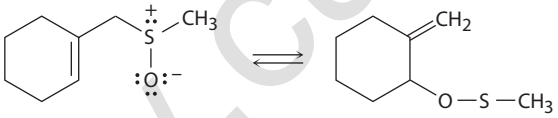


Μπουλβαλένιο

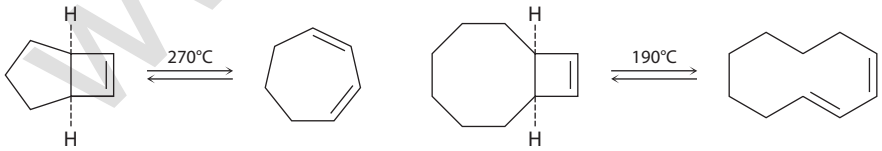
30-38 Η παρακάτω αναδιάταξη σχεδιάστηκε και πραγματοποιήθηκε για να αποδειχθεί η στερεοχημεία των [1,5] σιγματροπικών μετατοπίσεων υδρογόνου. Εξηγήστε πώς το παρατηρούμενο αποτέλεσμα επιβεβαιώνει τις προβλέψεις για τη συμμετρία των τροχιακών.



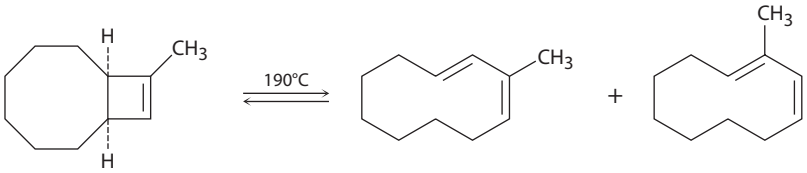
30-39 Η παρακάτω αντίδραση αποτελεί παράδειγμα μιας [2,3] σιγματροπικής αναδιάταξης. Θα αναμένατε η αντίδραση αυτή να είναι supra-μετωπική ή antara-μετωπική; Εξηγήστε.



30-40 Όταν θερμανθεί η ένωση που περιέχει συμπυκνωμένο ένα κυκλοβουτένιο με έναν πενταμελή δακτύλιο, σχηματίζεται (1*Z*,3*Z*)-1,3-κυκλοεπταδιένιο. Όταν, όμως, θερμανθεί η ανάλογη ένωση που περιέχει συμπυκνωμένο ένα κυκλοβουτένιο με έναν οκταμελή δακτύλιο, τότε σχηματίζεται (1*E*,3*Z*)-1,3-κυκλοδεκαδιένιο. Εξηγήστε αυτά τα αποτελέσματα και προτείνετε έναν μηχανισμό που να ερμηνεύει το γεγονός ότι η διάνοιξη του οκταμελούς δακτυλίου πραγματοποιείται σε χαμηλότερη θερμοκρασία από εκείνη του πενταμελούς δακτυλίου.



30-41 Με βάση την απάντησή σας στο Πρόβλημα 30-40, εξηγήστε γιατί στην παρακάτω αντίδραση σχηματίζεται μείγμα προϊόντων:



www.cup.gr

31 Συνθετικά πολυμερή

31-1 Κατατάξτε τα παρακάτω μονομερή ανάλογα με την αναμενόμενη δραστικότητά τους σε αντιδράσεις κατιοντικού πολυμερισμού, και δικαιολογήστε την απάντησή σας:

$$H_2C{=}CHCH_3,\ H_2C{=}CHCl,\ H_2C{=}CH{-}C_6H_5,\ H_2C{=}CHCO_2CH_3$$

31-2 Κατατάξτε τα παρακάτω μονομερή ανάλογα με την αναμενόμενη δραστικότητά τους σε αντιδράσεις ανιοντικού πολυμερισμού, και δικαιολογήστε την απάντησή σας:

$$H_2C{=}CHCH_3,\ H_2C{=}CHC{\equiv}N,\ H_2C{=}CHC_6H_5$$

31-3 Το πολυστυρένιο παράγεται στη χημική βιομηχανία με ανιοντικό πολυμερισμό του στυρενίου με τη χρήση βουτυλολιθίου ως εκκινητή. Χρησιμοποιώντας δομές συντονισμού, εξηγήστε πώς σταθεροποιούνται τα ενδιάμεσα στην αναπτυσσόμενη πολυμερική αλυσίδα.

31-4 Το βινυλιδενο χλωρίδιο, $H_2C{=}CCl_2$, πολυμερίζεται χωρίς να προκύπτουν ισοτακτική, συνδιοτακτική και ατακτική μορφή πολυμερούς. Εξηγήστε.

31-5 Τα πολυμερή, όπως το πολυπροπυλένιο, περιέχουν έναν μεγάλο αριθμό χειρόμορφων κέντρων. Θα αναμένατε, επομένως, τα δείγματα ισοτακτικού, συνδιοτακτικού ή ατακτικού πολυπροπυλενίου να στρέφουν το πολωμένο στο επίπεδο φως; Εξηγήστε.

31-6 Σχεδιάστε τη δομή ενός τμήματος με εναλλασσόμενη κατανομή του butyl rubber, ενός συμπολυμερούς του ισοπρενίου (2-μεθυλο-1,3-βουταδιενίου) και του ισοβουτυλενίου (2-μεθυλοπροπενίου) που παρασκευάζεται με επίδραση ενός κατιοντικού εκκινητή.

31-7 Με ακτινοβόληση του πολυ(1,3-βουταδιενίου), ακολουθούμενη από προσθήκη στυρενίου, παράγεται ένα εμβολιασμένο συμπολυμερές από το οποίο κατασκευάζονται οι ελαστικές σόλες των υποδημάτων. Σχεδιάστε τη δομή ενός αντιπροσωπευτικού τμήματος αυτού του εμβολιασμένου συμπολυμερούς.

31-8 Ο πολυ(αιθυλενο τερεφθαλικός εστέρας), γνωστός ως PET [poly(ethylene terephthalate)], είναι ένας πολυεστέρας που χρησιμοποιείται για την παραγωγή φιαλών αναψυκτικών. Παρασκευάζεται από την αντίδραση αιθυλενογλυκόλης με το 1,4-βενζολοδικαρβοξυλικό οξύ (τερεφθαλικό οξύ). Σχεδιάστε τη δομή του PET.

31-9 Γράψτε τον μηχανισμό της αντίδρασης πυρηνόφιλης προσθήκης μιας αλκοόλης σε μια ισοκυανική ένωση προς σχηματισμό μιας ουρεθάνης.

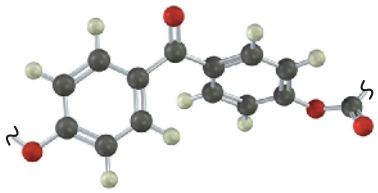
31-10 Παρατηρήστε τις δομές των Vestenamer και Norsorex και δείξτε πώς μπορούν να παρασκευαστούν με πολυμερισμό ολεφινικής μετάθεσης.

31-11 Ποιο προϊόν θα αναμένατε να προκύψει από την καταλυτική υδρογόνωση του φυσικού καουτσούκ; Θα είναι συνδιοτακτικό, ατακτικό ή ισοτακτικό;

31-12 Προτείνετε έναν μηχανισμό που να εξηγεί τον σχηματισμό του βακελίτη από τον όξινα καταλυόμενο πολυμερισμό της φαινόλης με τη φορμαλδεΰδη.

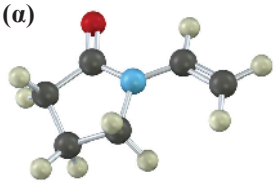
ΟΠΤΙΚΟΠΟΙΗΜΕΝΗ ΧΗΜΕΙΑ

31-13 Προσδιορίστε την κατηγορία στην οποία ανήκει το παρακάτω πολυμερές και γράψτε τη δομή των μονάδων του μονομερούς που χρησιμοποιείται για την παρασκευή του:

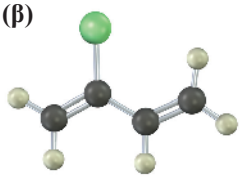


31-14 Γράψτε τις δομές των πολυμερών που θα μπορούσαν να παρασκευαστούν από τα παρακάτω μονομερή (πράσινο = Cl):

(α)



(β)



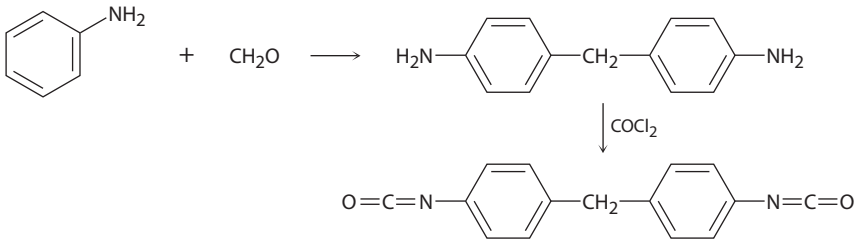
www.cup.gr

ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ ΜΗΧΑΝΙΣΜΩΝ

31-15 Η πολυ(αιθυλενογλυκόλη) ή Carbowax, παρασκευάζεται με ανιοντικό πολυμερισμό του αιθυλενοξειδίου, με τη χρήση NaOH ως καταλύτη. Προτείνετε έναν μηχανισμό.

$$-\!\!\left(\!\!\left(O-CH_2CH_2\right)\!\!\right)_n-$$ **Πολυ(αιθυλενογλυκόλη)**

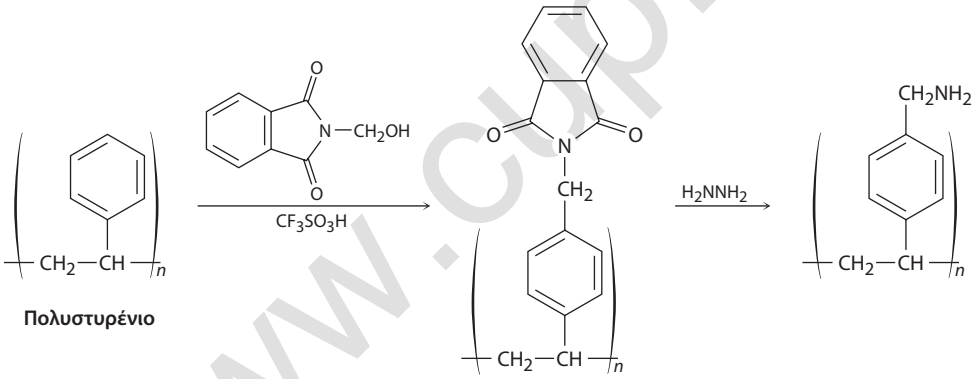
31-16 Το μονομερές του αφρού πολυουρεθάνης που χρησιμοποιείται σε μονώσεις οικοδομών είναι το διισοκυανικό διφαινυλομεθάνιο (MDI). Το μονομερές αυτό παρασκευάζεται με την όξινα καταλυόμενη αντίδραση της ανιλίνης με τη φορμαλδεΰδη, ακολουθούμενη από κατεργασία με φωσγένιο, $COCl_2$. Προτείνετε μηχανισμούς και για τα δύο στάδια.



MDI

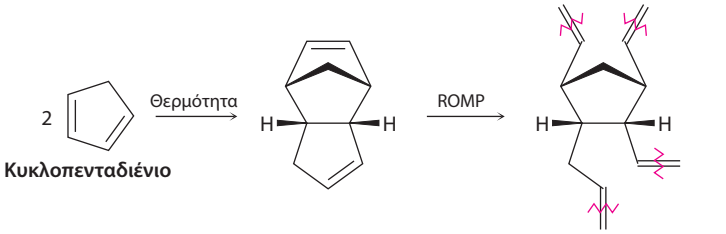
31-17 Γράψτε τη δομή ενός αντιπροσωπευτικού τμήματος της πολυουρεθάνης που παρασκευάζεται από την αντίδραση της αιθυλενογλυκόλης με το διισοκυανικό διφαινυλομεθάνιο (Πρόβλημα 31-16).

31-18 Η πολυμερική ρητίνη που χρησιμοποιείται στη σύνθεση πεπτιδίων με τη μέθοδο στερεάς φάσης Merrifield (Ενότητα 26-8) παρασκευάζεται με κατεργασία του πολυστυρενίου με *N*-(υδροξυμεθυλο)φθαλιμίδιο και τριφθορομεθανοσουλφονικό οξύ, ακολουθούμενη από αντίδραση με υδραζίνη. Προτείνετε μηχανισμούς και για τα δύο στάδια.



Πολυστυρένιο

31-19 Το πολυδικυκλοπενταδιένιο, το οποίο πωλείται με την εμπορική ονομασία Telene ή Metton, είναι μια θερμοσκληρυνόμενη ρητίνη υψηλού βαθμού διασταύρωσης που χρησιμοποιείται για την κατασκευή των ανθεκτικών θαλάμων οδήγησης μεγάλων φορτηγών και χωματουργικών μηχανημάτων. Το πολυδικυκλοπενταδιένιο παρασκευάζεται με πολυμερισμό με μετάθεση μέσω διάνοιξης δακτυλίου του δικυκλοπενταδιενίου, το οποίο με τη σειρά του παρασκευάζεται από το 1,3-κυκλοπενταδιένιο. Αρχικά, ο πολυμερισμός πραγματοποιείται με ολεφινική μετάθεση του διπλού δεσμού με τη μεγαλύτερη τάση, στο τμήμα του μορίου που φέρει το δικυκλο[2.2.1]επτάνιο (Ενότητα 4-9), οπότε προκύπτει ένα γραμμικό πολυμερές. Ακολουθεί διασταύρωση των διαφορετικών αλυσίδων μέσω μιας δεύτερης αντίδρασης πολυμερισμού με ολεφινική μετάθεση στους κυκλοπεντενικούς διπλούς δεσμούς που απομένουν.



Κυκλοπενταδιένιο **Δικυκλοπενταδιένιο** **Πολυδικυκλοπενταδιένιο**

(α) Γράψτε τον μηχανισμό σχηματισμού του δικυκλοπενταδιενίου από κυκλοπενταδιένιο.

(β) Σχεδιάστε τη δομή ενός αντιπροσωπευτικού τμήματος του αρχικά σχηματιζόμενου πολυμερούς, το οποίο να περιέχει τρεις μονάδες μονομερούς.

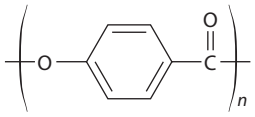
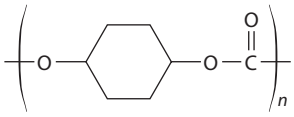
(γ) Σχεδιάστε τη δομή ενός αντιπροσωπευτικού τμήματος του πολυδικυκλοπενταδιενίου όπου να φαίνεται η διασταύρωση μεταξύ των αλυσίδων.

www.cup.gr

ΠΡΟΣΘΕΤΑ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ

31-20 Προσδιορίστε τις μονάδες μονομερούς από τις οποίες αποτελείται κάθε ένα από τα παρακάτω πολυμερή και διακρίνετέ τα σε πολυμερή αλυσιδωτής ή σταδιακής ανάπτυξης:

(α) $-(CH_2-O)_n-$ **(β)** $-(CF_2-CFCl)_n-$ **(γ)** $-(NHCH_2CH_2CH_2C(=O))_n-$

(δ)  **(ε)** 

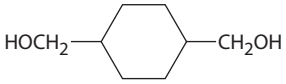
31-21 Σχεδιάστε μια τριδιάστατη αναπαράσταση τμημάτων από τα παρακάτω πολυμερή:

(α) Συνδιοτακτικό πολυακρυλονιτρίλιο

(β) Ατακτικός πολυ(μεθακρυλικός μεθυλεστέρας)

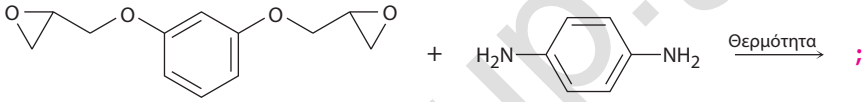
(γ) Ισοτακτικό πολυ(βινυλο χλωρίδιο)

31-22 Σχεδιάστε τη δομή του πολυμερούς Kodel, ενός πολυεστέρα που παρασκευάζεται με θέρμανση του 1,4-βενζολοδικαρβοξυλικού διμεθυλεστέρα με το 1,4-δις(υδροξυμεθυλο)κυκλοεξάνιο.



1,4-Δις(υδροξυμεθυλο)κυκλοεξάνιο

31-23 Σχεδιάστε τη δομή του πολυμερούς που προκύπτει από τη θέρμανση του διεποξειδίου και της διαμίνης που ακολουθούν:



31-24 Το πολυμερές Nomex, ένα πολυαμίδιο που χρησιμοποιείται στην κατασκευή πυρίμαχων στολών, παρασκευάζεται με αντίδραση της 1,3-βενζολοδιαμίνης με το 1,3-βενζολοδικαρβονυλο χλωρίδιο. Σχεδιάστε τη δομή του Nomex.

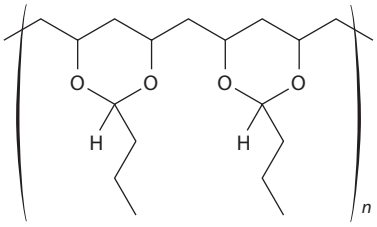
31-25 Το νάιλον 10,10 είναι ένα εξαιρετικά σκληρό και ανθεκτικό πολυμερές που χρησιμοποιείται για την παραγωγή των ράβδων ενίσχυσης σκυροδέματος. Σχεδιάστε ένα τμήμα του νάιλον 10,10 και γράψτε τις μονάδες των μονομερών του.

31-26 Το 1,3-κυκλοπενταδιένιο πολυμερίζεται θερμικά προς ένα πολυμερές που δεν περιέχει διπλούς δεσμούς στην αλυσίδα του. Με έντονη θέρμανση, το πολυμερές διασπάται και αναγεννάται το κυκλοπενταδιένιο. Προτείνετε μια δομή για το πολυμερές.

31-27 Όταν το στυρένιο, $C_6H_5CH{=}CH_2$, συμπολυμεριστεί παρουσία ενός μικρού ποσοστού *p*-διβινυλοβενζολίου, προκύπτει ένα σκληρό, αδιάλυτο, διασταυρωμένο πολυμερές. Δείξτε τον τρόπο σχηματισμού των διασταυρώσεων μεταξύ των αλυσίδων του πολυστυρενίου.

31-28 Το νιτροαιθυλένιο, $H_2C{=}CHNO_2$, είναι μια ευαίσθητη ένωση που πρέπει να παρασκευάζεται με πολλή προσοχή. Προσπάθεια καθαρισμού του με απόσταξη, οδηγεί συχνά σε μικρή ανάκτηση και στον σχηματισμό μιας λευκής επικάλυψης στα τοιχώματα της αποστακτικής συσκευής. Εξηγήστε.

31-29 Η πολυ(βινυλο βουτυράλη) αποτελεί το πλαστικό διαφανές φύλλο στα παρμπρίζ των αυτοκινήτων. Πώς θα συνθέσετε αυτό το πολυμερές;



Πολυ(βινυλο βουτυράλη)

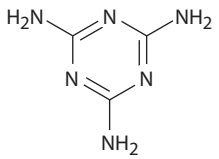
31-30 Ποια είναι η δομή του πολυμερούς που παράγεται με ανιοντικό πολυμερισμό της *β*-προπιολακτόνης, με τη χρήση NaOH ως καταλύτη;

***β*-Προπιολακτόνη**

31-31 Το πολυμερές Glyptal είναι μια θερμοσκληρυνόμενη ρητίνη υψηλού βαθμού διασταύρωσης που παράγεται με θέρμανση γλυκερόλης και φθαλικού ανυδρίτη (ανυδρίτης του 1,2-βενζολοδικαρβοξυλικού οξέος). Γράψτε τη δομή ενός αντιπροσωπευτικού τμήματος του Glyptal.

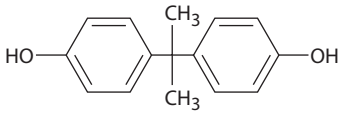
www.oup.gr

31-32 Το πολυμερές Melmac, μια θερμοσκληρυνόμενη ρητίνη που χρησιμοποιείται συχνά στην παραγωγή πλαστικών πιάτων, παρασκευάζεται με θέρμανση μελαμίνης με φορμαλδεΰδη. Παρατηρήστε τη δομή του βακελίτη στην Ενότητα 31-6, και προτείνετε μια δομή για τη ρητίνη Melmac.

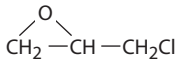


Μελαμίνη

31-33 Οι εποξειδικές συγκολλητικές ουσίες είναι ρητίνες με υψηλό βαθμό διασταυρώσεων των πολυμερικών αλυσίδων και παρασκευάζονται σε δύο στάδια. Το πρώτο στάδιο περιλαμβάνει την αντίδραση S_N2 του διανιόντος της δισφαινόλης Α με επιχλωρυδρίνη, προς σχηματισμό ενός προπολυμερούς χαμηλού μοριακού βάρους. Ακολουθεί «σκλήρυνση» του προπολυμερούς προς μια ρητίνη με υψηλό βαθμό διασταυρώσεων, κατά την κατεργασία με μια τριαμίνη όπως η $H_2NCH_2CH_2NHCH_2CH_2NH_2$.



Δισφαινόλη Α



Επιχλωρυδρίνη

(α) Ποια είναι η δομή του προπολυμερούς;

(β) Πώς η προσθήκη της τριαμίνης στο προπολυμερές οδηγεί στη διασταύρωση των πολυμερικών αλυσίδων;

31-34 Το εσωτερικό των αερόπλοιων της δεκαετίας του 1930, όπως το Hindenburg, τα οποία χρησιμοποιούσαν H_2 ως ανυψωτικό αέριο, ήταν μονωμένο με το πολυμερές ουρίας-φορμαλδεΰδης. Το πολυμερές αυτό είναι υψηλού βαθμού διασταύρωσης, όπως και ο βακελίτης (Ενότητα 31-6). Προτείνετε μια δομή.

;

31-35 Η 2-αιθυλο-1-εξανόλη, που χρησιμοποιείται στη σύνθεση του φθαλικού δι(2-αιθυλοεξυλο)εστέρα, ενός πλαστικοποιητή, παρασκευάζεται σε βιομηχανική κλίμακα από τη βουτανάλη. Γράψτε μια πιθανή πορεία σύνθεσης.

www.cup.gr