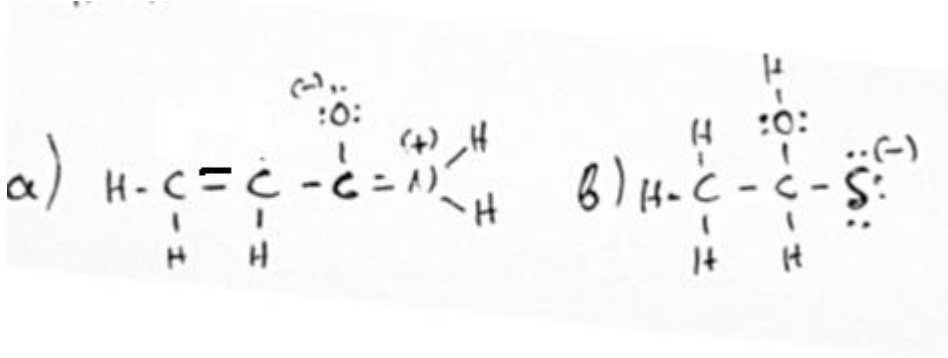


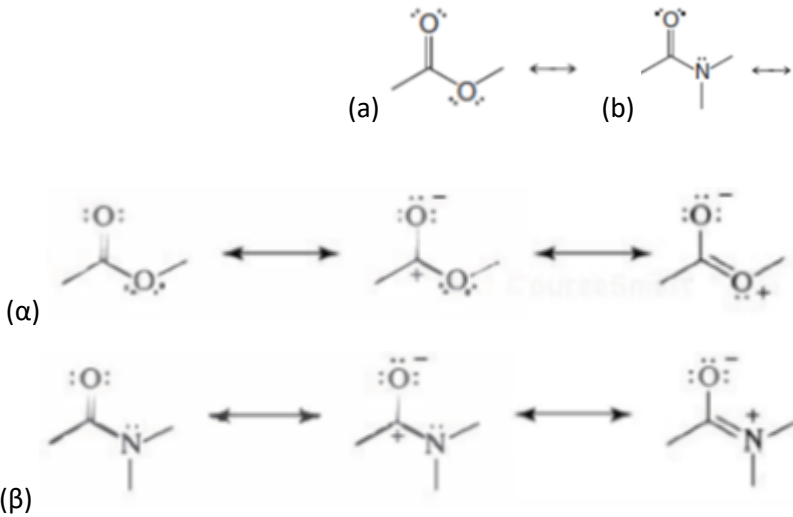
1. Γράψτε μια σωστή δομή Lewis για τα παρακάτω μόρια (α) C_3H_5ON και (β) $[C_2H_5OS]^-$

Για την (α) ένωση γνωρίζετε ότι το O έχει τυπικό φορτίο -1 και το N τυπικό φορτίο +1 ενώ για την (β) ότι το S συμπληρώνει την εξωτερική του στοιβάδα με $8 e^-$

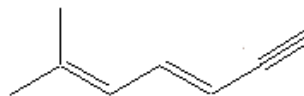
ΑΠΑΝΤΗΣΗ



2. Γράψτε όλες τις πιθανές δομές καθώς και το υβρίδιο συντονισμού για τα παρακάτω μόρια. Ποια δομή θεωρείται ότι συνεισφέρει σε μεγαλύτερο βαθμό στο υβρίδιο



3. Πόσοι $1s-sp^3$ και πόσοι $1s-sp^2$ δεσμοί υπάρχουν στο παρακάτω μόριο



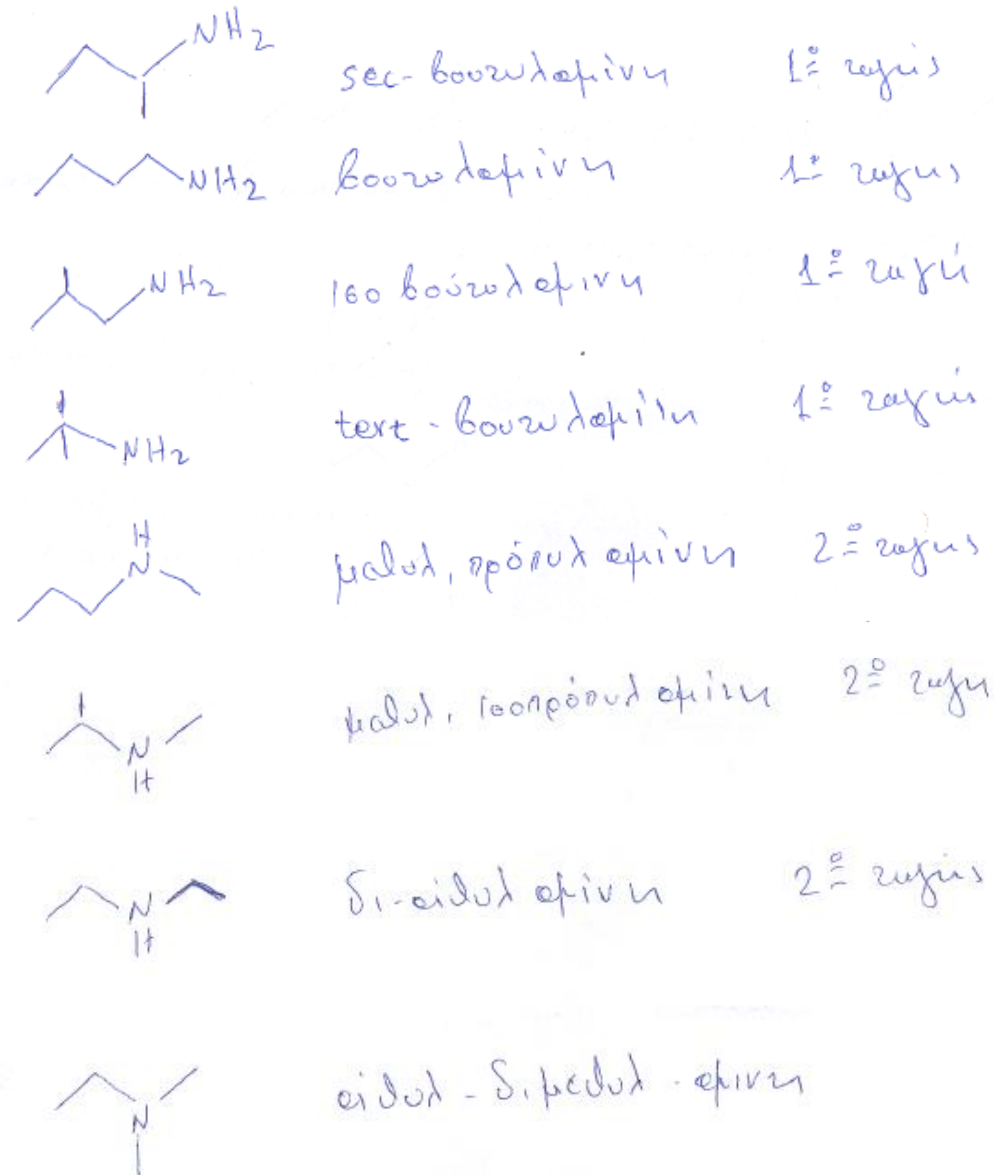
ΑΠΑΝΤΗΣΗ

Υπάρχουν 6 $s-sp^3$ δεσμοί στις 2 μέθυλ-ομάδες και 3 $1s-sp^2$ στους C 3, 4 και 5.

3 $s-sp^3$

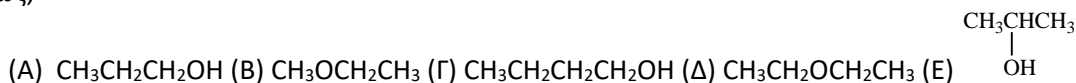


4. Να γράψετε τις σκελετικές δομές και να δώσετε το όνομα σε όλες τις αμίνες με μοριακό τύπο C₄H₁₁N. Σε κάθε δομή που θα γράψετε να υποδείξετε αν πρόκειται για 1^ο ταγή, 2^ο ταγή ή 3^ο ταγή αμίνη



ΛΥΣΕΙΣ ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ – ΙΟΥΝΙΟΣ 2024 – 20/6/2024 15:00 – 18:00

5. Ποιά από τις παρακάτω χημικές ενώσεις αναμένεται να παρουσιάζει το χαμηλότερο και ποια το υψηλότερο σημείο ζέσεως;



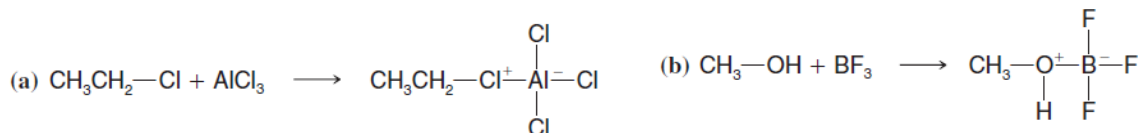
Σωστό το (B). Η (A), (C) και (E) είναι αλκοόλες σχηματίζουν δεσμούς υδρογόνου και αναμένεται να έχουν υψηλό ΣΖ. Μεταξύ των (B) και (D) που είναι αιθέρες μικρότερο ΣΖ θα έχει αυτή με το μικρότερο MB δλδ η (B)

6. Ποιά από τις παρακάτω αντιδράσεις δε θα συμβεί με το τρόπο που είναι γραμμένη? Για τις ίδιες αντιδράσεις να υποδείξετε ποια είναι περισσότερο μετατοπισμένη προς τα δεξιά (α) $\text{CH}_3\text{Li} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OLi}$ (β) $\text{HC}\equiv\text{CH} + \text{NaOH} \rightarrow \text{HC}\equiv\text{CNa} + \text{H}_2\text{O}$ (γ) $\text{HC}\equiv\text{CNa} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HC}\equiv\text{CH} + \text{NaOH}$ (δ) $\text{CH}_3\text{OH} + \text{NaH} \rightarrow \text{CH}_3\text{ONa} + \text{H}_2$ (ε) $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} + \text{CH}_3\text{ONa} \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na} + \text{CH}_3\text{OH}$. Δίνονται: pKa αλκανίων 50, αλκινίων 25, αλκοολών 16, οξέων 4,75 και νερού 15,7.

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

Σωστή απάντηση η (β) καθώς πηγαίνουμε από ασθενές οξύ $\text{HC}\equiv\text{CH}$ pKa=25 σε ισχυρότερο οξύ pKa=15,7. Περισσότερο μετατοπισμένη προς τα δεξιά θα είναι η αντίδραση με τη μεγαλύτερη διαφορά στις pKa και αυτή είναι η (α) όπου μεταβαίνουμε από ισχυρό οξύ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ pKa=16 σε πολύ ασθενέστερο CH_4 με pKa=50

7. Σημειώστε τα οξέα και τις βάσεις κατά Lewis στις παρακάτω αντιδράσεις. Χρησιμοποιήστε τα καμπύλα τόξα για να δείξετε τη μεταφορά ηλεκτρονίων στις αντιδράσεις.



8. Ξεκινώντας από το 3-μέθυλ-βουτ-1-ίνιο να παρασκευάσετε το 2,2,5-τρι-μέθυλ-εξάνιο χρησιμοποιώντας όποια άλλα αντιδραστήρια θεωρείται εσείς απαραίτητα

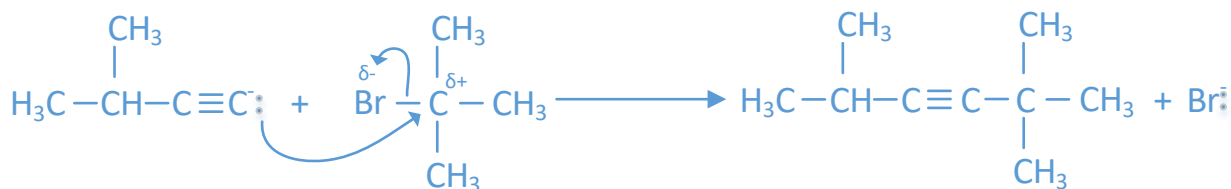
ΑΠΑΝΤΗΣΗ

Πρόκειται για σύνθεση αλκανίου από αλκίνιο. Στο πρώτο βήμα θα χρησιμοποιήσουμε μια ισχυρή βάση για να αποσπάσουμε ένα υδρογόνο από τον τερματικό C του αλκινίου που φέρει το τριπλό δεσμό. Οι μόνες βάσεις που είναι ισχυρότερες από το ανιόν του αλκινίου που θα σχηματισθεί στα προϊόντα είναι το αμίδιο του Na (NaNH_2) ή το υδρίδιο του Na (NaH) και κάποια από αυτές πρέπει να χρησιμοποιήσουμε

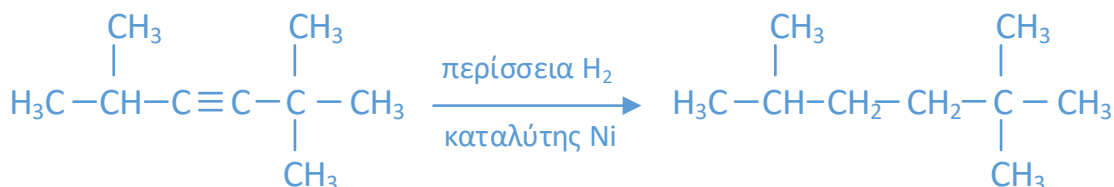
Βήμα 1:



Στο δεύτερο βήμα θα πραγματοποιηθεί η αύξηση του αριθμού ανθράκων στην ανθρακική αλυσίδα. Το ανιόν του αλκινίου που σχηματίστηκε είναι πολύ ισχυρή βάση και μπορεί να υποκαταστήσει αλογόνο σε κάποιο αλκυλαλογονίδιο. Έχοντας στο μυαλό μας ότι το τελικό προϊόν που θέλουμε να παρασκευάσουμε είναι το 2,2,5-τρι-μέθυλ-εξάνιο το αλκυλαλογονίδιο που επιλέγουμε είναι το tert-βουτύλ-βρωμίδιο

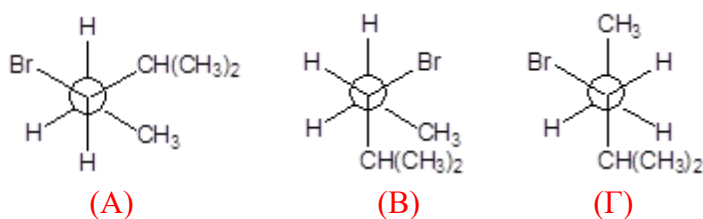


Έχοντας σχηματίσει την ανθρακική αλυσίδα που θέλουμε (2,2,5-τρι-μέθυλ-εξ-3-ίνιο) το τελικό μας βήμα είναι η υδρογόνωση του τριπλού δεσμού παρουσία κάποιας καταλύτη για να λάβουμε το επιθυμητό αλκάνιο



9. Γράψτε τις προβολές Newman των 3 διαβαθμισμένων διαμορφώσεων του 3-βρώμο-2-μέθυλπεντάνιο, καθώς κοιτάζουμε το μόριο κατά μήκος του δεσμού C3-C4. Ποια πιστεύετε ότι είναι υψηλότερης ενέργειας?

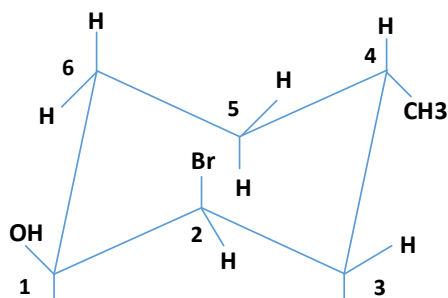
ΑΠΑΝΤΗΣΗ

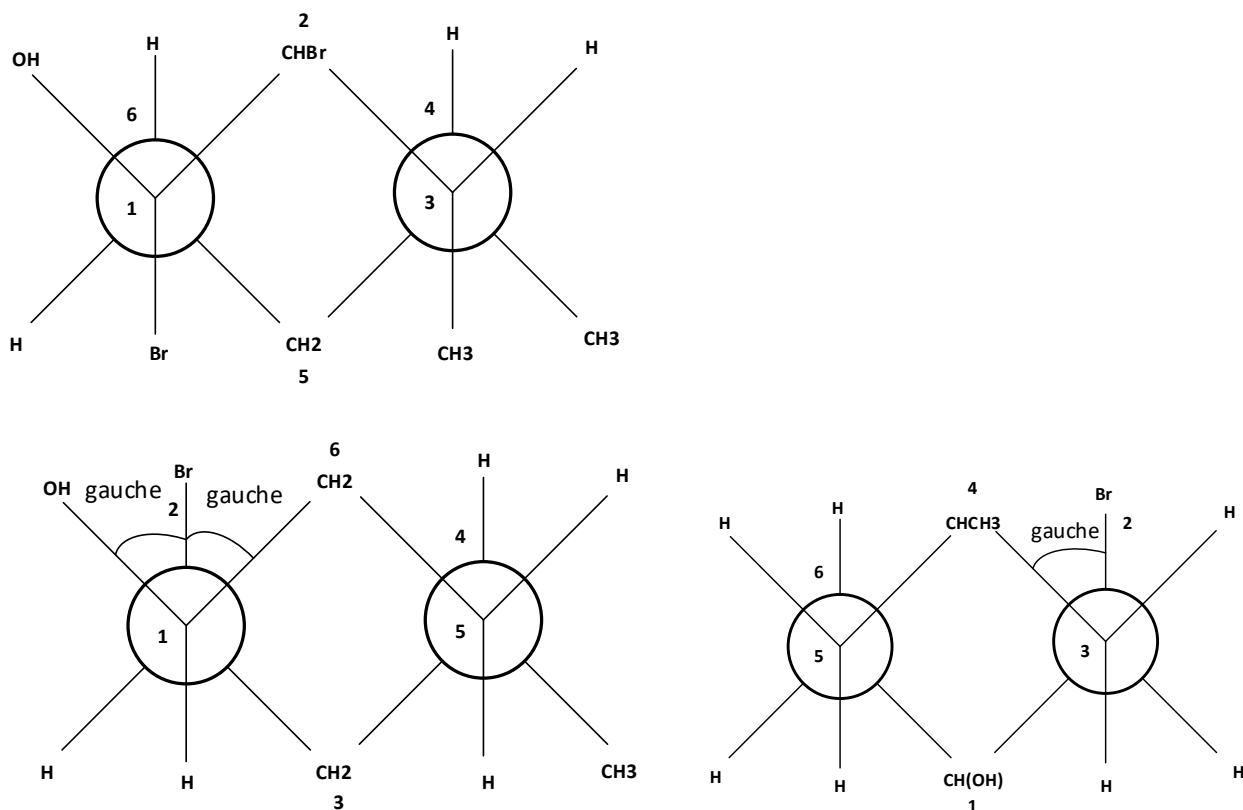


Υψηλότερης ενέργειας είναι η (B) γιατί σε αυτήν υπάρχουν 2 gauche αλληλεπιδράσεις

10. Χρησιμοποιώντας προβολές Newman να δείξετε πόσες gauche διαμορφώσεις έχει η 2-βρώμο 4-μέθυλκυκλοεξανόλη όταν γνωρίζετε ότι το βρώμιο είναι σε αξονική θέση ενώ το μεθύλιο και η υδροξυλομάδα σε μεσημβρινή

ΑΠΑΝΤΗΣΗ



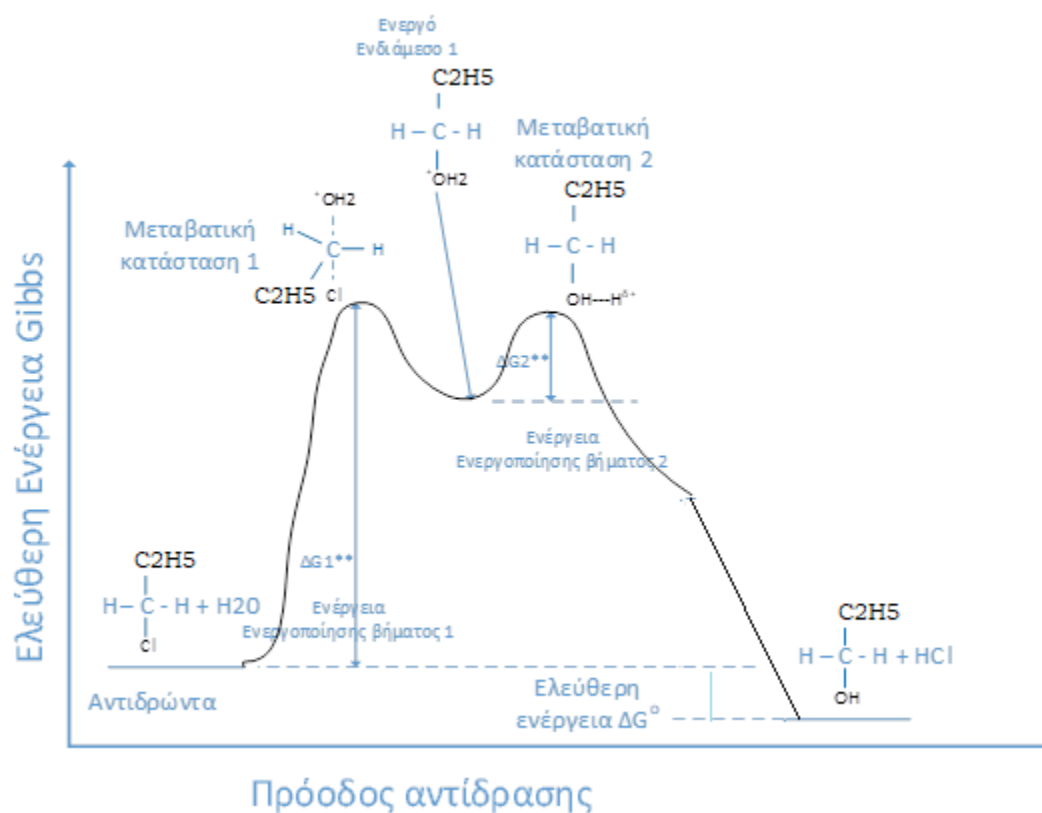


3 gauche συνολικά προκαλεί το Br στην αξονική θέση

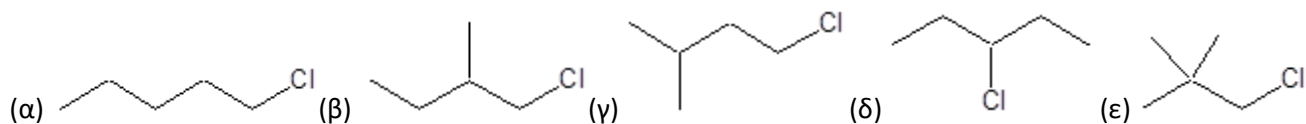
11. Για την αντίδραση 1-χλώροπροπανίου με νερό σε διαλύτη DMF να κατασκευάσετε το διάγραμμα μεταβολής της ελεύθερης ενέργειας Gibbs με την πρόοδο της αντίδρασης. Η αντίδραση γνωρίζεται ότι είναι αυθόρμητη. Στο διάγραμμα θα πρέπει να δείχνονται αντιδρώντα, προϊόντα, μεταβατικές καταστάσεις, ενεργά ενδιάμεσα και ενέργειες ενεργοποίησης

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

Η αντίδραση προχωρά με το μηχανισμό SN₂ και υποκατάσταση προχωρά μέσω ενός βήματος. Απαιτείται επιπλέον ένα βήμα για την αποπροτονίωση του νερού και την παρασκευή της αλκοόλης



12. Ποιά από τις παρακάτω ενώσεις θα δώσει το μεγαλύτερο λόγο προϊόντων E2/SN2 σε αντίδραση με αιθοξείδιο του Na σε αιθανόλη στους 55°C?.



Απάντηση

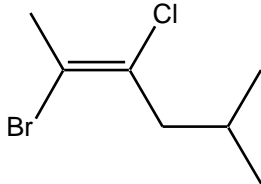
Σωστή απάντηση είναι το (δ) γιατί είναι δευτεροταγές αλκυλαλογονίδιο το οποίο λόγω μεγαλύτερων στερεοχημικών παρεμποδίσεων δυσχεραίνει την προσέγγιση του πυρηνόφιλου από την αντίθετη πλευρά του άξονα του δεσμού C-Cl, με αποτέλεσμα να μην ευνοείται το προϊόν της υποκατάστασης. Τα υπόλοιπα αλκυλαλογονίδια που δίνονται είναι πρωτοταγή

13. Με ποιο από τα παρακάτω αντιδραστήρια θα αντιδράσει γρηγορότερα σε αντίδραση πυρηνόφιλης υποκατάστασης ένα τριτοταγές αλκυλαλογονίδιο αν ως διαλύτης χρησιμοποιείται το νερό? (α) OH⁻ (β) CH₃O⁻ (γ) CH₃CH₂O⁻ (δ) SH⁻ (ε) Με όλα την ίδια ταχύτητα

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

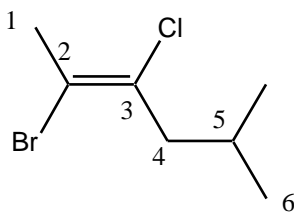
Το υπόστρωμα είναι τριτοταγές και δίνει αντιδράσεις πυρηνόφιλης υποκατάστασης με μηχανισμό SN1. Η ταχύτητα του μηχανισμού SN1 δεν εξαρτάται από το πυρηνόφιλο και η σωστή απάντηση είναι το (ε)

14. Η ονομασία κατά IUPAC για τη παρακάτω ένωση είναι:



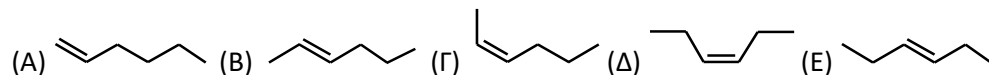
(Α) (E)-2-Βρώμο-5-μέθυλ-3-χλωρο-2-εξένιο (Β) (E)-2-Βρώμο-5-μέθυλ-3-χλωρο-3-εξένιο (Γ) (Z)- 2-Βρώμο-5-μέθυλ-3-χλωρο -3-εξένιο (Δ) (Z)- 2-Βρώμο-5-μέθυλ-3-χλωρο -2-εξένιο (Ε) (E)-2-Μέθυλ-5-Βρώμο-4-χλώρο-4-εξένιο

Είναι υποκατεστημένο 2-εξένιο



Οι άνθρακες στις θέσεις 2 και 3 που φέρουν το διπλό δεσμό έχουν και οι 2 δύο υποκαταστάτες: Μια αλκυλομάδα και ένα αλογόνο. Για να βρούμε πιο διαστερεοϊσομερές είναι ελέγχουμε τις προτεραιότητες. Τα αλογόνα έχουν προτεραιότητα σε σχέση με τις αλκυλομάδες, βρίσκονται σε απέναντι θέσεις άρα έχουμε το E-διαστερεοϊσομερές. Στη συνέχεια ονοματίζουμε όπως γνωρίζουμε με προσοχή στην αλφαβητική σειρά Βρώμιο > Μεθύλιο > Χλώριο και στη θέση του υποκαταστάτη. Σωστό το Α.

15. Ποιό αλκένιο θα απελευθερώσει περισσότερη και πιο λιγότερη θερμότητα ανά mole κατά την καταλυτική υδρογόνωση του ?

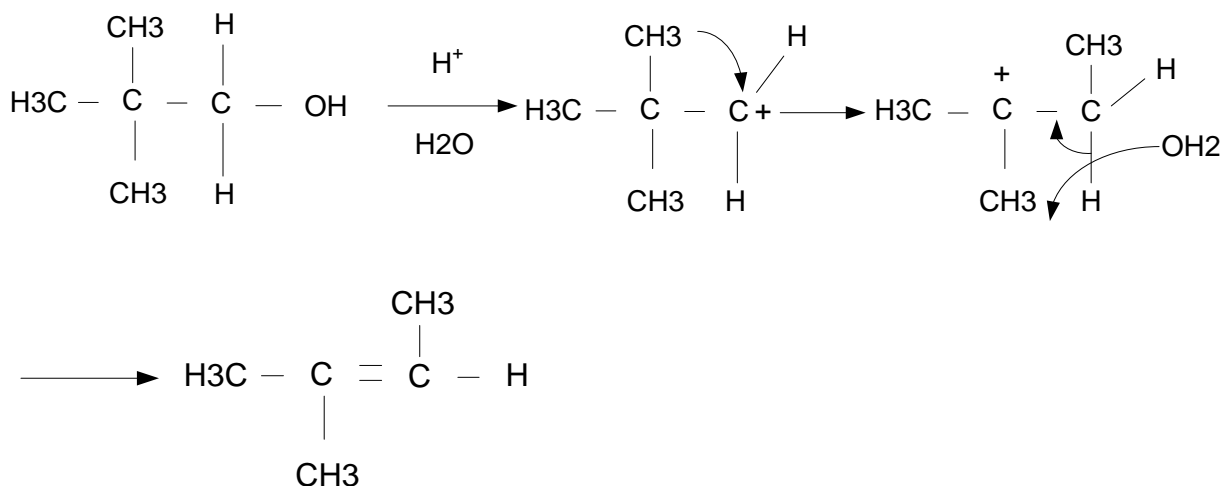


Περισσότερη θερμότητα το (Α) γιατί είναι μονουποκατεστημένο και ασταθέστερο. Λιγότερη τα Β και Ε που είναι δι-υποκατεστημένα και trans άρα σταθερότερα

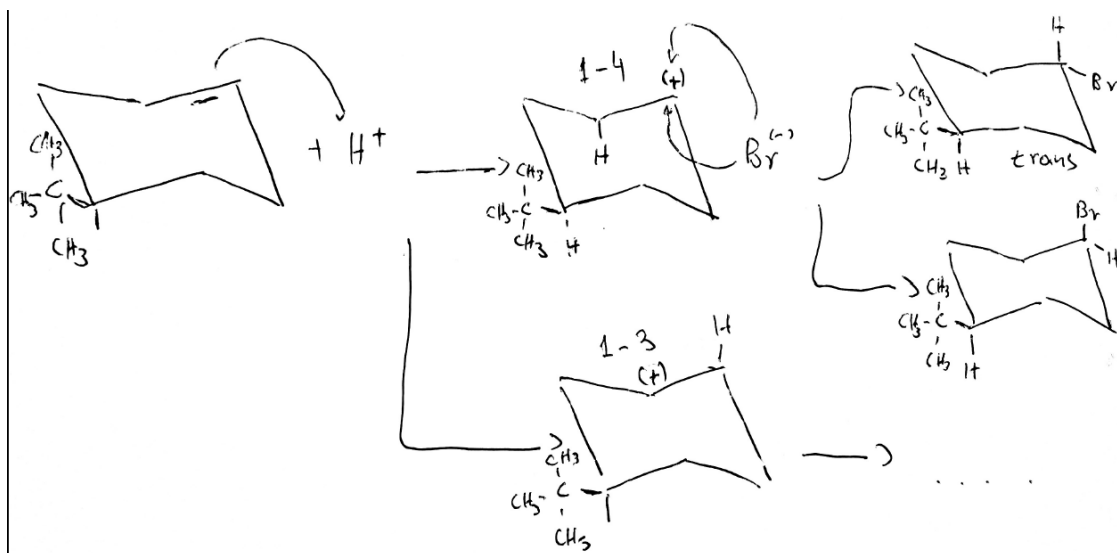
16. Ποιο είναι το κύριο προϊόν της αφυδάτωσης νεοπεντυλικής αλκοόλης (2,2 διμέθυλ-προπανόλη) ? Να γράψετε όλα τα βήματα της αντίδρασης

Οι αφυδατώσεις αλκοολών είναι αντιδράσεις απόσπασης που ακολουθούν μηχανισμό E1. Στη συγκεκριμένη αλκοόλη για να πραγματοποιηθεί η αντίδραση θα πρέπει υποχρεωτικά να γίνει επαναδιευθέτηση του ενδιάμεσου καρβοκατιόντος. Οπότε το κύριο και μοναδικό προϊόν της αντίδρασης είναι το 2-μέθυλ-2-βουτένιο

Επαναδιευθέτηση

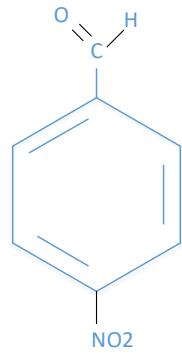


17. Να συνθέσετε το trans 1-t-βούτυλ, 4-βρώμο κυκλοεξάνιο μέσω της αντίδρασης προσθήκης HBr στο κατάλληλο κυκλοαλκένιο. Γράψτε την αντίδραση προσθήκης και αιτιολογήστε αν είναι εφικτή η αποκλειστική σύνθεση του trans-ισομερούς ?

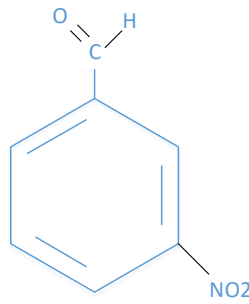


18. Να γράψετε όλα τα ισομερή της νίτρο-βενζαλδεΐδης

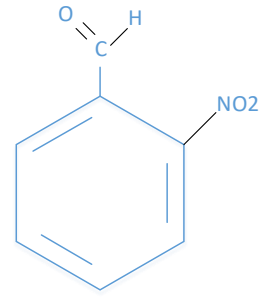
ΑΠΑΝΤΗΣΗ



para νίτρο-βενζαλδεύδη



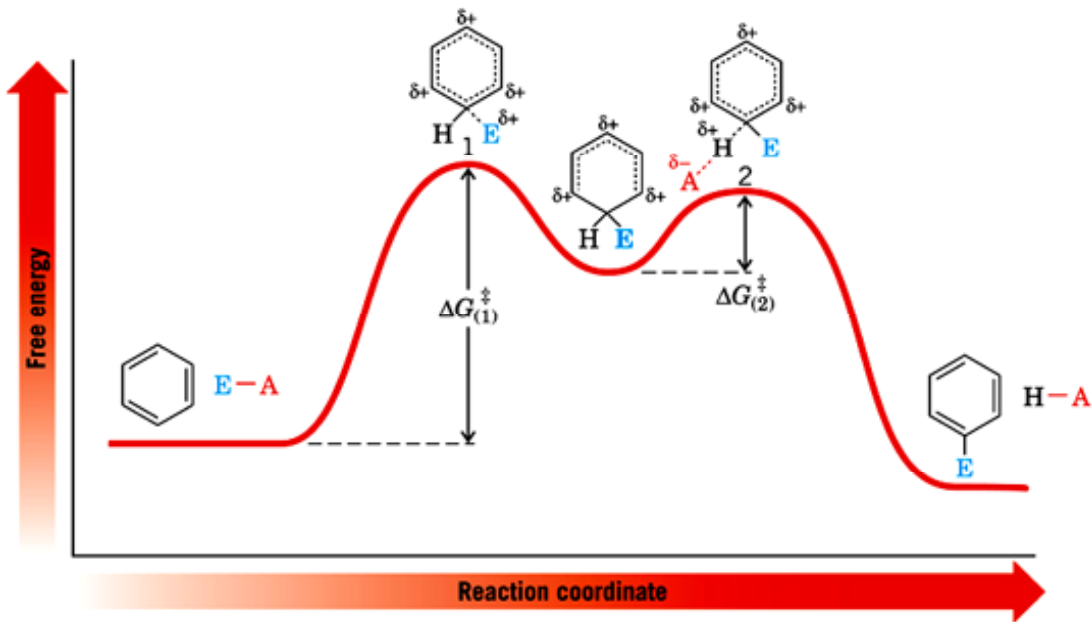
meta νίτρο-βενζαλδεύδη



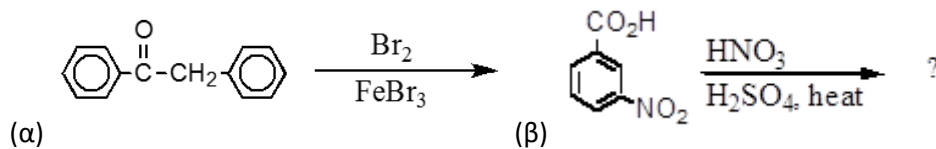
ortho νίτρο-βενζαλδεύδη

19. Να κατασκευάσετε το διάγραμμα μεταβολής της ελεύθερης ενέργειας Gibbs με τη πρόοδο της αντίδρασης ηλεκτρονιόφιλης χλωρίωσης του βενζολίου. Στο διάγραμμα να φαίνονται αντιδρώντα – προϊόντα, μεταβατικές καταστάσεις, ενεργά ενδιάμεσα και ενέργειες ενεργοποίησης

ΑΠΑΝΤΗΣΗ



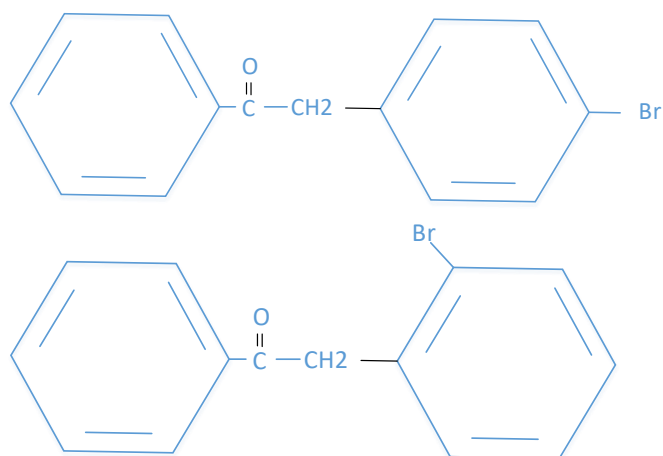
20. Ποιό είναι το κύριο προϊόν των παρακάτω αντιδράσεων



ΑΠΑΝΤΗΣΗ

Στην (α) αντίδραση ο αριστερός δακτύλιος είναι συνδεδεμένος με την καρβonyλομάδα που έλκει ηλεκτρόνια από το δακτύλιο και ο δεξιός δακτύλιος με την αλκυλομάδα που δίνει ηλεκτρόνια στο δακτύλιο. Άρα η υποκατάσταση θα συμβεί στον δεξιό δακτύλιο όπου ο υποκατάσταση θα συμβεί πιο γρήγορα (η αλκυλομάδα είναι ενεργοποιητής και ο-/*p*- κατευθυντής). Άρα περιμένουμε ως κύρια προϊόντα

ΛΥΣΕΙΣ ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ – ΙΟΥΝΙΟΣ 2024 – 20/6/2024 15:00 – 18:00



Στη (β) αντίδραση και οι δύο υποκαταστάτες είναι meta κατευθυντές (έλκουν ηλεκτρόνια από δακτύλιο) άρα η υποκατάσταση θα γίνει σε θέση meta και προς τους δύο υποκαταστάτες. Θα υπάρξει ένα κύριο προϊόν

