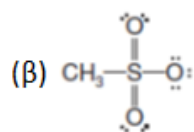
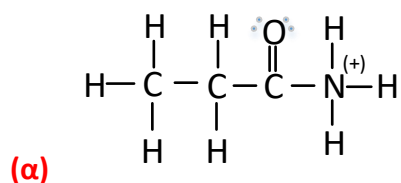
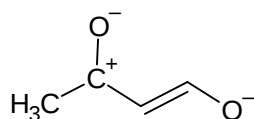


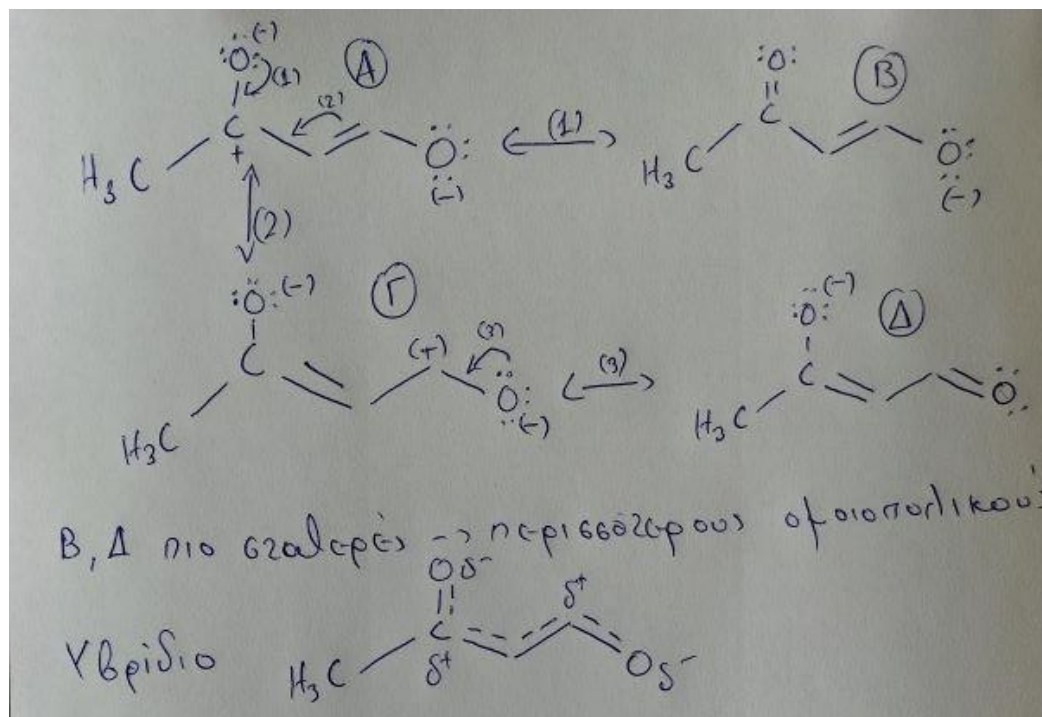
1. Να γράψετε τις δομές Lewis για τα παρακάτω οργανικά μόρια (α)  $[C_2H_5CONH_3]^+$  (β)  $CH_3SO_3^-$  (το θείο θα πάρει 12e- στην εξωτερική του στοιβάδα)



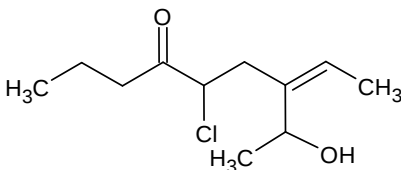
2. Γράψτε όλες τις πιθανές δομές συντονισμού και το υβρίδιο συντονισμού για το παρακάτω μόριο. Ποια δομή συνεισφέρει σε μεγαλύτερο βαθμό στο τελικό υβρίδιο



ΛΥΣΗ



3. Πόσοι  $sp^3$ -s και πόσοι  $sp^2$ -s δεσμοί υπάρχουν στο παρακάτω μόριο? Υπάρχει Z-, E- στερεοϊσομερισμός στο συγκεκριμένο μόριο? Αν ναι ποιο στερεοϊσομερές είναι το συγκεκριμένο?



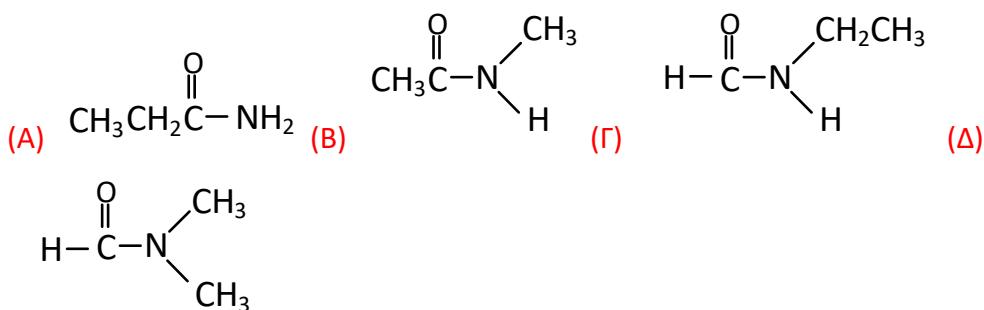
Υπάρχουν 3  $sp^3$ -s δεσμοί στον C1, 2  $sp^3$ -s δεσμοί στον C2, 2  $sp^3$ -s δεσμοί στον C3, 1  $sp^3$ -s δεσμός στον C5, 2  $sp^3$ -s δεσμοί στον C6, 3  $sp^3$ -s δεσμοί στον C9, 3  $sp^3$ -s δεσμοί στον C2 της αιθυλομάδας (υποκαταστάτης στη θέση 7), 1  $sp^3$ -s δεσμός στον C1 της αιθυλομάδας (υποκαταστάτης στη θέση 7) και 1  $sp^3$ -s δεσμός στην -OH της αιθυλομάδας (υποκαταστάτης στη θέση 7). 18  $sp^3$ -s δεσμούς

Ναι υπάρχει Z-, E- στερεοϊσομερισμός στο συγκεκριμένο μόριο γιατί οι C7-C8 που φέρουν το διπλό δεσμό είναι συνδεδεμένοι με διαφορετικούς υποκαταστάτες και το συγκεκριμένο είναι το Z-στερεοϊσομερές

4. Γράψτε όλα τα αμίδια με μοριακό τύπο  $C_3H_7NO$ . Ποιο από αυτά θα έχει το χαμηλότερο σημείο ζέσεως

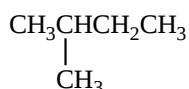
**ΑΠΑΝΤΗΣΗ**

Τα τέσσερα αμίδια με το συγκεκριμένο μοριακό τύπο είναι



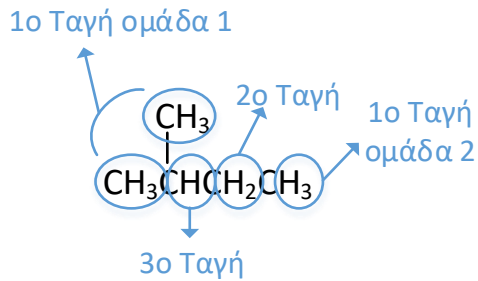
Από αυτά στο (Δ) δεν υπάρχει η δυνατότητα σχηματισμού δεσμών υδρογόνου καθώς δεν υπάρχει πολωμένος δεσμός N-H οπότε αναμένουμε να έχει και το χαμηλότερο σημείο ζέσεως.

5. Πόσες αλκυλομάδες μπορούν να προκύψουν από το παρακάτω αλκάνιο? Δώστε το όνομα των αλκυλομάδων

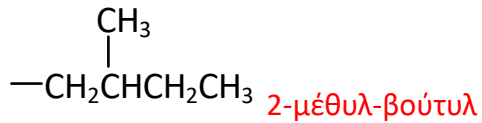


## ΑΠΑΝΤΗΣΗ

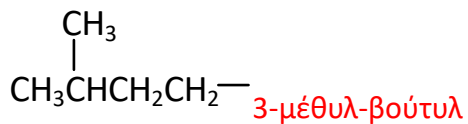
Το συγκεκριμένο αλκάνιο έχει πρωτοταγή δευτεροταγή και τριτοταγή υδρογόνα



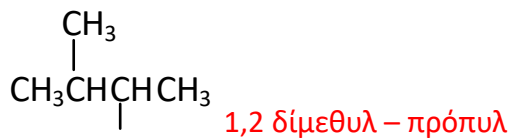
Αφαίρεση ενός πρωτοταγούς υδρογόνου από την 1<sup>η</sup> ομάδα δίνει την αλκυλομάδα



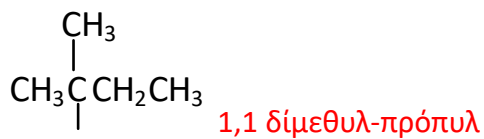
Αφαίρεση ενός πρωτοταγούς υδρογόνου από την 2<sup>η</sup> ομάδα δίνει την αλκυλομάδα



Αφαίρεση ενός δευτεροταγούς υδρογόνου

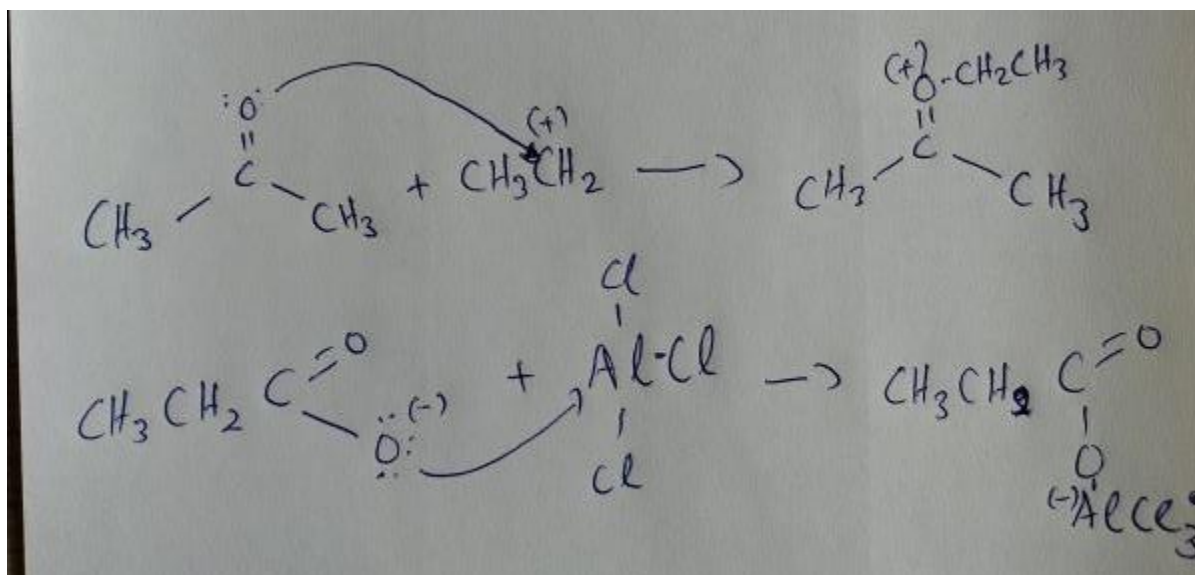


Και αφαίρεση του τριτοταγούς υδρογόνου



6. Γράψτε τις αντιδράσεις οξέος-βάσης κατά Lewis που λαμβάνουν χώρα μεταξύ των παρακάτω ενώσεων (α) Προπανόνη και αιθυλ-κατιόν (β) Ανιόν προπανικού οξέος και  $\text{AlCl}_3$ .  
Στις αντιδράσεις να ορίσετε ποια ένωση δρα ως οξύ και ποια ως βάση και χρησιμοποιείτε τους συμβολισμούς καμπύλου τόξου για να δείξετε τις μετακινήσεις των ηλεκτρονίων

## ΑΠΑΝΤΗΣΗ

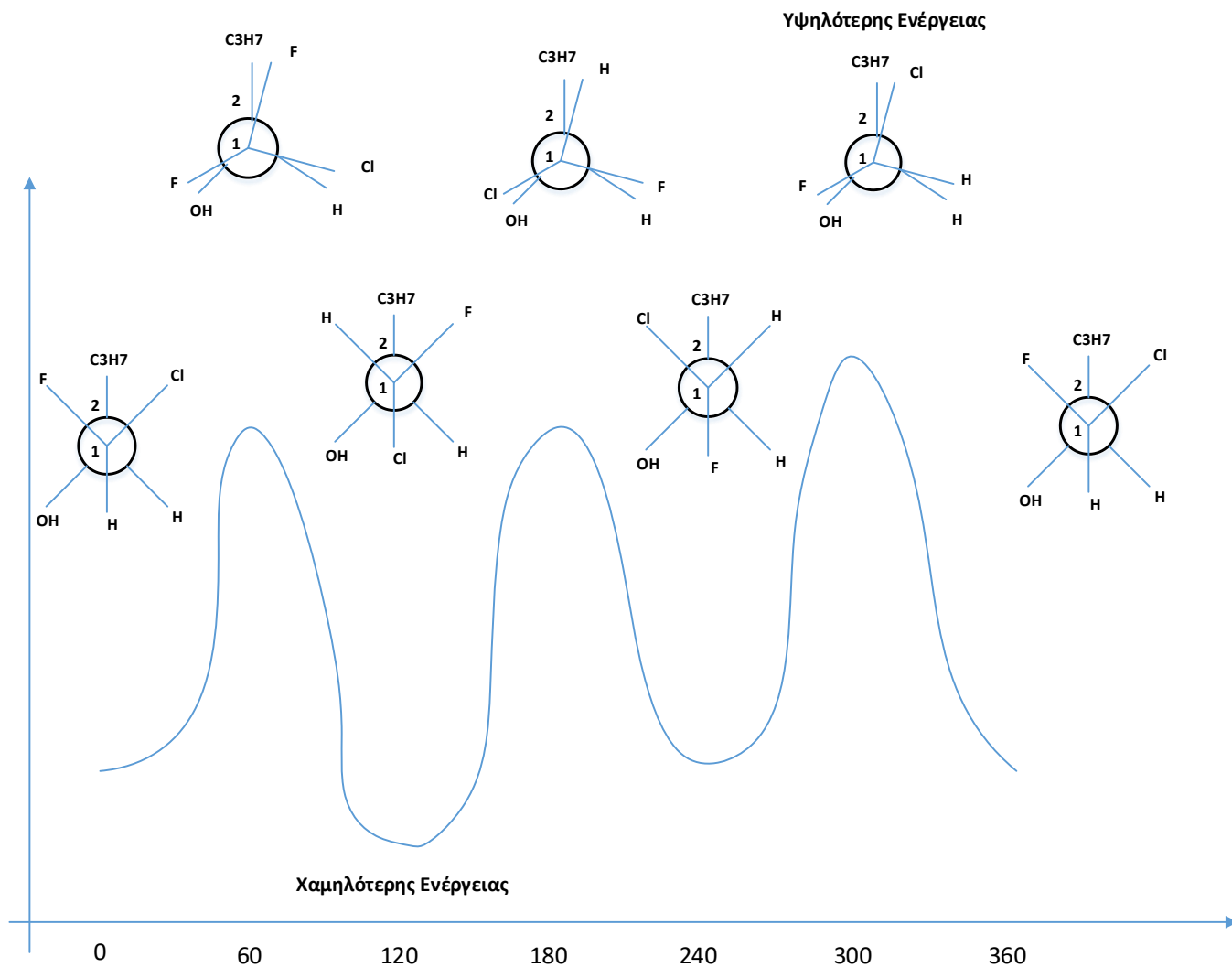


7. Ποιά ή ποιες από τις παρακάτω αντιδράσεις των πιθανών οξέων - βάσεων δε θα συμβεί λόγω του ότι δεν ευνοούνται τα προϊόντα στην ισορροπία;?

(α) NaNH<sub>2</sub> + CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> (β) CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>Na + HI (γ) CH<sub>3</sub>Li + αιθίνιο (δ) NaH + μεθανόλη (Δίνονται: pKa αλκανίων 50, αλκινίων 25, αλκοολών 16, καρβοξυλικών οξέων 4,75, NH<sub>3</sub> 38, H<sub>2</sub> 35, HI -10).

8. Να κατασκευάσετε το διάγραμμα ποιοτικής μεταβολής της δυναμικής ενέργειας για την περιστροφή πέριξ του δεσμού C1-C2 της 1-φθώρο-1-χλώρο 2-πεντανόλης. Στο διάγραμμα θα πρέπει να δείχνονται οι αντίστοιχες προβολές Newman και να διαχωρίζονται οι καταστάσεις σε εκλειπτικές και διαβαθμισμένες. Ποια διαμόρφωση έχει την υψηλότερη ενέργεια?

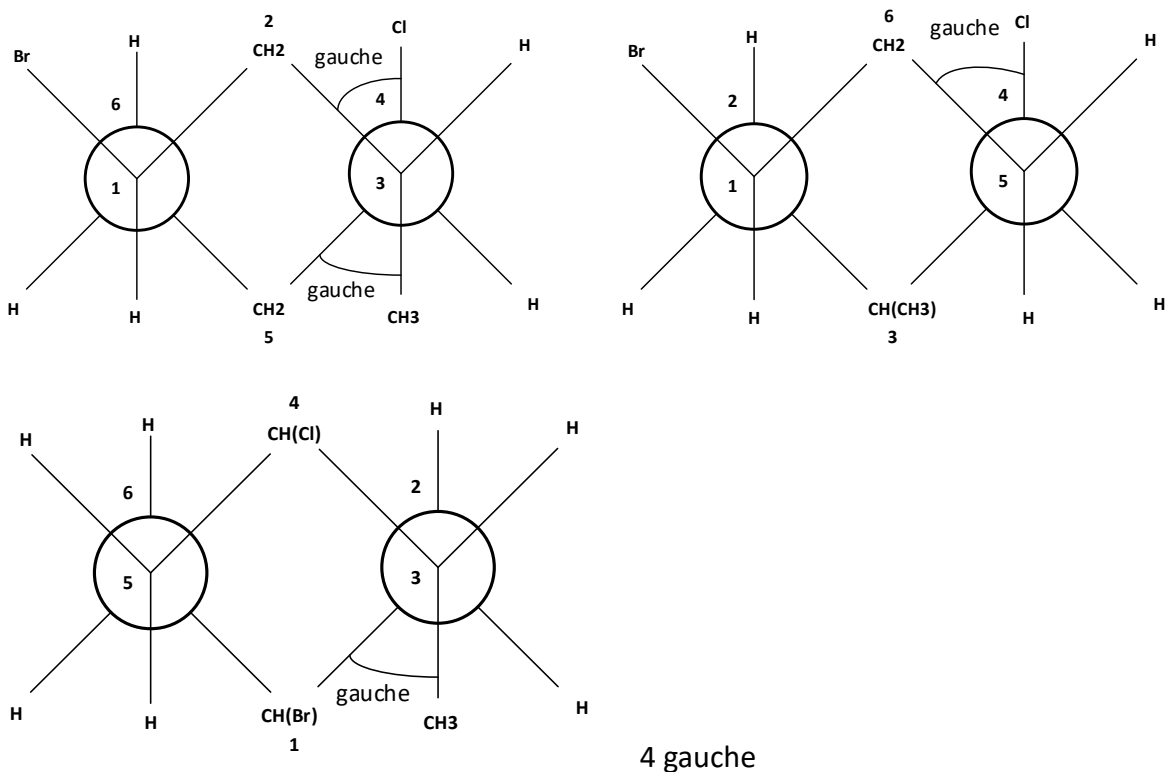
**ΑΠΑΝΤΗΣΗ**



Υψηλότερης ενέργειας είναι η εκλειπτική διαμόρφωση στις 300 μοίρες όπου ευθυγραμμίζονται οι ογκοδέστεροι υποκαταστάτες  $\text{C}_3\text{H}_7\text{-Cl}$

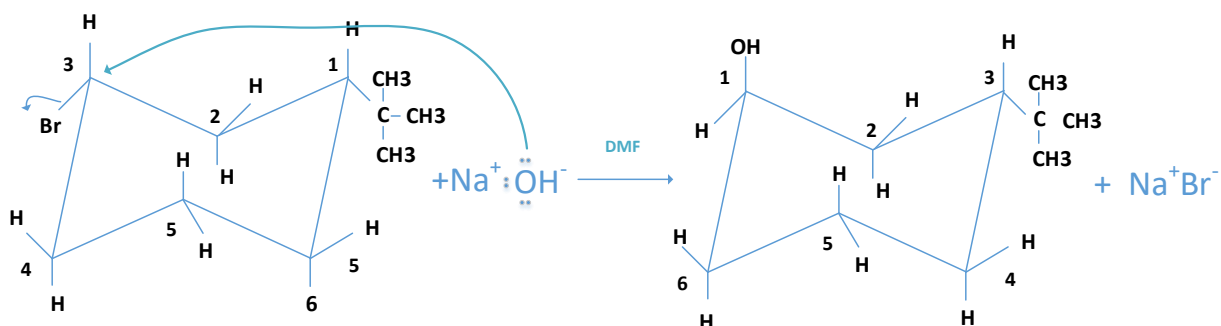
9. Χρησιμοποιώντας προβολές Newman να δείξετε πόσες gauche διαμορφώσεις έχει το 1-βρώμο 3-μέθυλ- 4-χλώρο κυκλοεξάνιο όταν γνωρίζετε ότι το βρώμιο είναι σε μεσημβρινή θέση και το χλώριο και το μεθύλιο σε αξονικές

**ΑΠΑΝΤΗΣΗ**



10. Ξεκινώντας από το κατάλληλο αλκυλαλογονίδιο και χρησιμοποιώντας κατάλληλα αντιδραστήρια και διαλύτες να συνθέσετε αποκλειστικά την *trans*-3-*tert* βούτυλ-κυκλοεξανόλη μέσω αντίδρασης πυρηνόφιλης υποκατάστασης

Αφού θέλουμε να συνθέσουμε αποκλειστικά ένα ισομερές θα πρέπει να στο μηχανισμό  $S_N2$  που είναι στερεοειδικός. Μια καλή στρατηγική θα ήταν να ξεκινήσουμε από το αντίστοιχο *cis* 1-*tert*-βούτυλ-3-αλογόνο(π.χ βρώμο)-κυκλοεξάνιο και με τη χρήση κάποιας βάσης (π.χ  $\text{NaOH}$ ) υποκαταστήσουμε το αλογόνο με την  $\text{OH}^-$  προς σχηματισμό της επιθυμητής αλκοόλης. Επειδή επιθυμούμε η αντίδραση να ακολουθήσει το μηχανισμό  $S_N2$  θα πρέπει να χρησιμοποιήσουμε πολικό απρωτικό διαλύτη (π.χ διμέθυλ-φορμαμίδιο, DMF) Μια τέτοια αντίδραση είναι η παρακάτω όπου έχουμε χρησιμοποιήσει σαν υπόστρωμα τη σταθερότερη διαμόρφωση του *cis* 1-*tert*-βούτυλ-3-βρώμο-κυκλοεξάνιο το οποίο αντιδρώντας με  $\text{NaOH}$  παρουσία DMF μας δίνει ως προϊόν την επιθυμητή *trans*-3-*tert*-βούτυλ-κυκλοεξανόλη

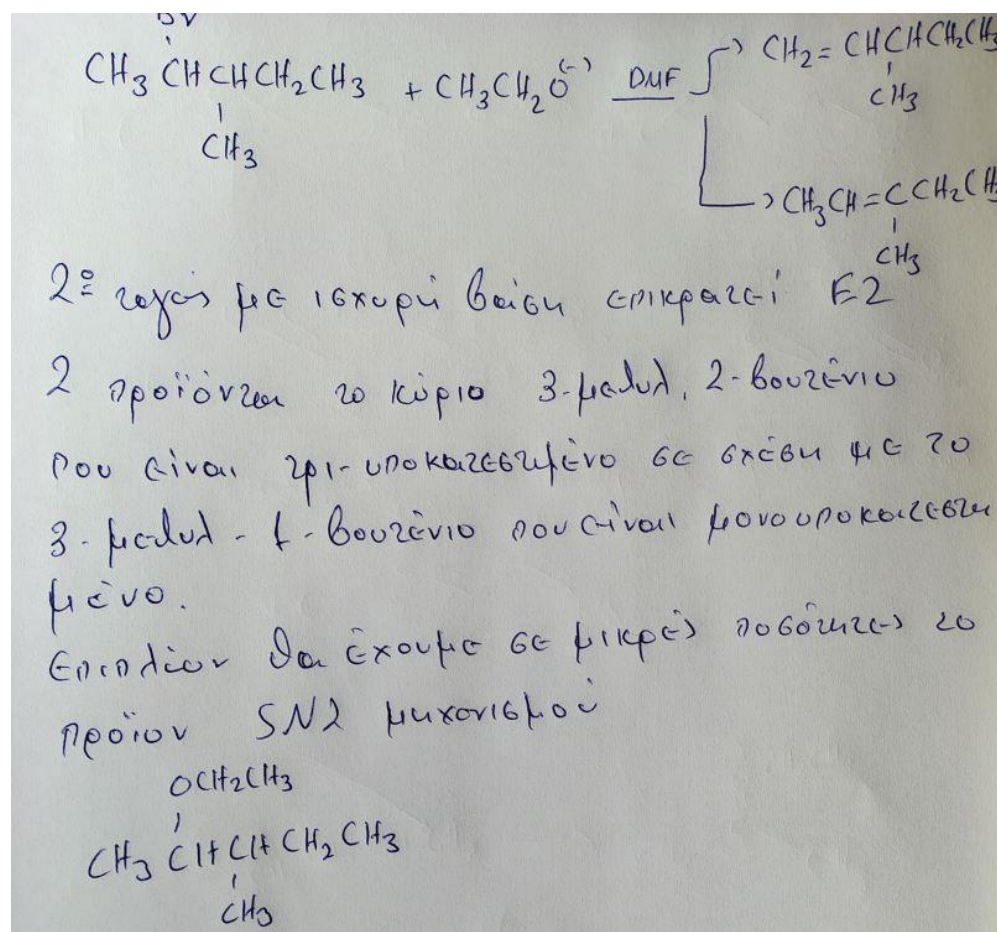


11. Ποιος μηχανισμός επικρατεί και πιο είναι το κύριο προϊόν της αντίδρασης



Εκτός από το κύριο προϊόν ποια άλλα προϊόντα πιστεύεται ότι σχηματίζονται και με πιο μηχανισμό

**ΑΠΑΝΤΗΣΗ**



12. Με ποιο από τα παρακάτω αντιδραστήρια θα αντιδράσει γρηγορότερα ένα πρωτοταγές αλκυλαλογονίδιο αν ως διαλύτη χρησιμοποιήσουμε DMF?

(α)  $\text{OH}^-$  (β)  $\text{SH}^-$  (γ)  $\text{F}^-$  (δ)  $\text{Cl}^-$  (ε) Με όλα την ίδια ταχύτητα

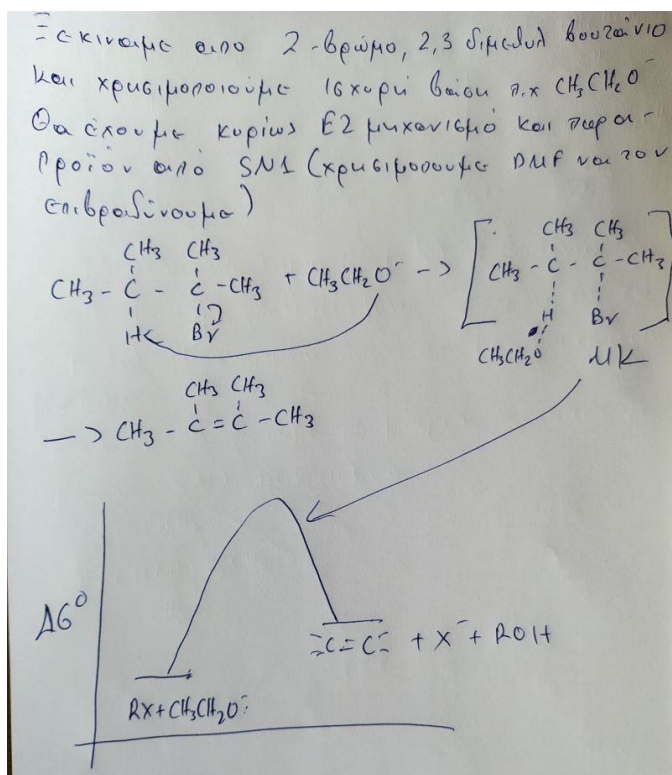
(Δίνονται:  $\text{pK}_a \text{ H}_2\text{O } 15,7$ ,  $\text{pK}_a \text{ H}_2\text{S } 7,04$ ,  $\text{pK}_a \text{ HCl } -7$ ,  $\text{pK}_a \text{ HF } 3,2$ )

### ΑΠΑΝΤΗΣΗ

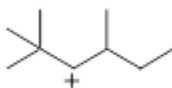
1οταγές αλκυλαλογονίδιο με πυρηνόφιλο θα μας δώσει μηχανισμό  $\text{S}_\text{N}2$ . Σε διαλύτη DMF η ισχυρότερη βάση θα είναι και το ισχυρότερο πυρηνόφιλο. Με βάση της  $\text{pK}_a$  που μας δίνονται η ταχύτητα θα μειώνεται με τη σειρά  $\text{OH}^- > \text{SH}^- > \text{F}^- > \text{Cl}^-$

13. Χρησιμοποιώντας τη μέθοδο της αφυδραλογόνωσης αλκυλαλογονιδίων να παρασκευάσετε το 2,3-διμέθυλ 2-βουτένιο χρησιμοποιώντας όποια αντιδραστήρια κρίνεται εσείς απαραίτητα. Για όποια αντίδραση επιλέξετε να κατασκευάσετε το διάγραμμα μεταβολής της δυναμικής της ενέργειας με την πρόοδο της αντίδρασης. Στο διάγραμμα να φαίνονται τα ενεργά ενδιάμεσα και οι μεταβατικές καταστάσεις

### ΑΠΑΝΤΗΣΗ

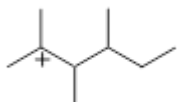


14. Ποιο(α) νέο(α) και πιο σταθερό(α) καρβοκατιόν(τα) μπορεί να σχηματισθεί όταν το παρακάτω καρβοκατιόν επαναδιευθετείται

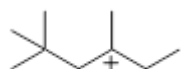


**ΑΠΑΝΤΗΣΗ**

Υπάρχουν δύο σταθερότερα τριτοταγή καρβοκατιόντα που μπορούν να προκύψουν με επαναδιευθέτηση του δευτεροταγούς καρβοκατιόντος



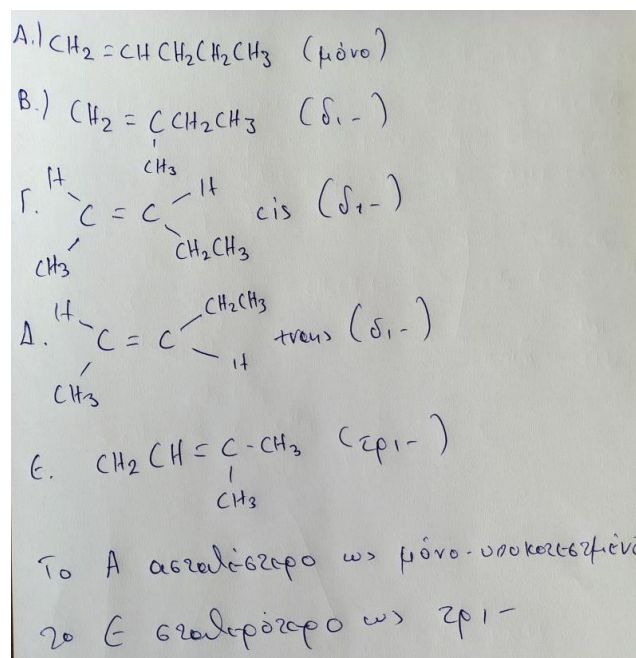
Το (α) προκύπτει με 1-2 μετακίνηση μεθυλομάδας που βρίσκεται αριστερά του C που φέρει το θετικό φορτίο στην αρχική μας ένωση και



(β) που προκύπτει με 1-2 μετακίνηση H από τον άνθρακα που βρίσκεται δεξιά του C που φέρει το θετικό φορτίο στην αρχική μας ένωση

15. Ποιο από τα ισομερή αλκένια με μοριακό τύπο  $C_5H_{10}$  θα είναι το σταθερότερο και ποιο το πιο ασταθές?

**ΑΠΑΝΤΗΣΗ**



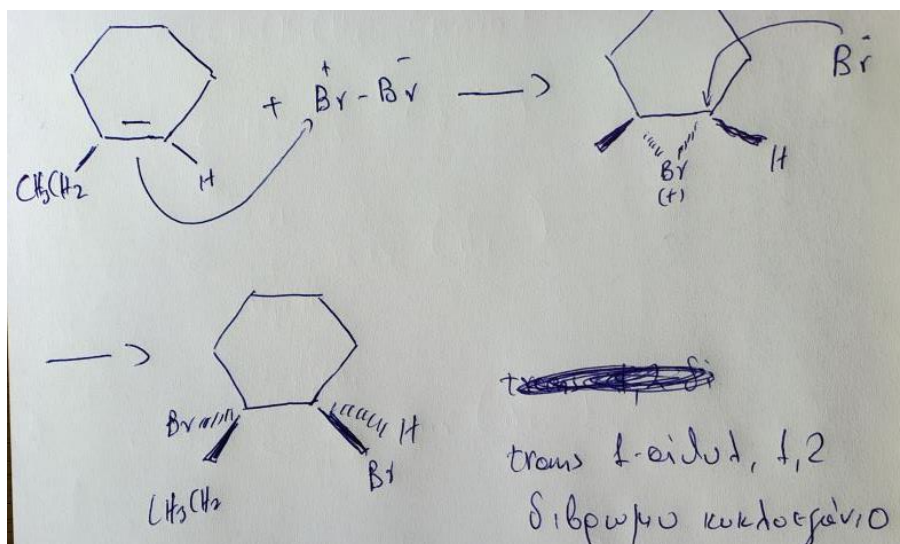
16. Ποιο θα είναι το σημαντικότερο προϊόν της αντίδρασης IBr με 2-μέθυλ-2-πεντένιο?

(α) 2-βρώμο-3-ιώδο-2-μέθυλπεντάνιο (β) 3-βρώμο-2-ιώδο-2-μέθυλπεντάνιο (γ) 1-βρώμο-2-ιώδο-2-μέθυλπεντάνιο (δ) 2-βρώμο-1-ιώδο-2-μέθυλπεντάνιο (ε) Κανένα

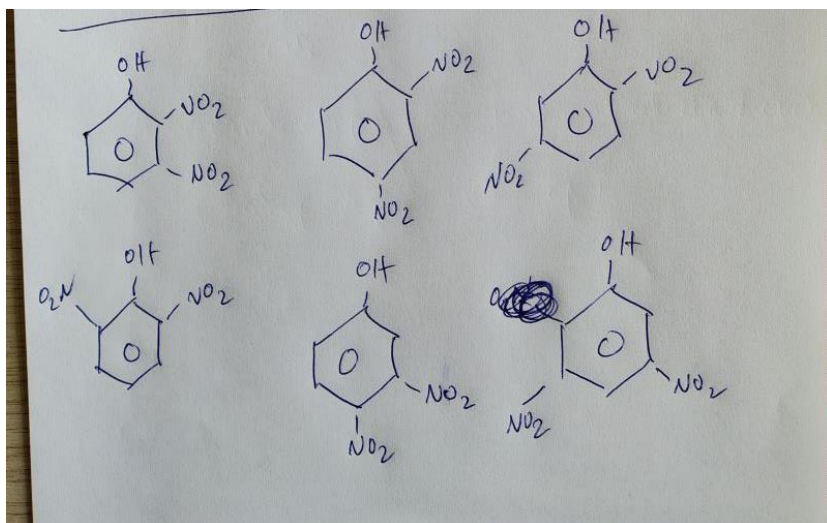
ΑΠΑΝΤΗΣΗ

Η αντίδραση είναι κλασσική προσθήκη Markovnikov και στο αντιδραστήριο IBr, το I δρα ως ηλεκτρονιόφιλο και το Br πυρηνόφιλο μιας που το I είναι λιγότερο ηλεκτραρνητικό από το Br. Άρα το I θα προστεθεί στον άνθρακα με το μεγαλύτερο αριθμό υδρογόνων και το τελικό προϊόν θα είναι το (α) 2-βρώμο-3-ιώδο-2-μέθυλπεντάνιο.

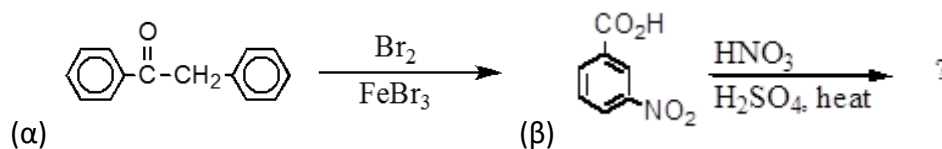
17. Ποιο(α) θα είναι το(α) προϊόν(τα) της προσθήκης Br<sub>2</sub> σε αίθυλ-κυκλοεξένιο με διαλύτη DMF? Γράψτε το μηχανισμό της αντίδρασης



18. Πόσα είναι τα ισομέρη της δι-νίτρο -φαινόλης

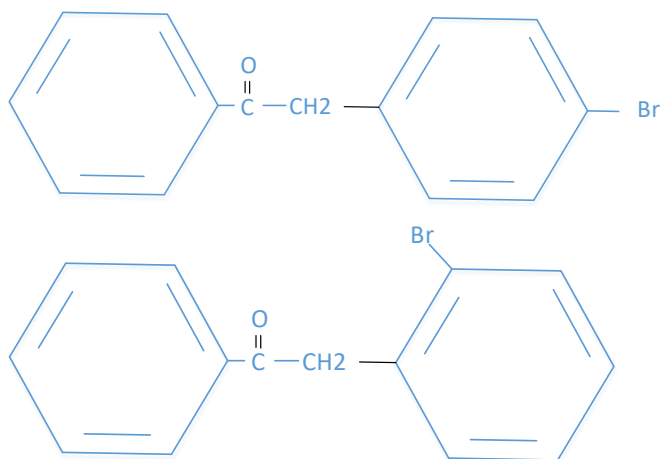


19. Ποιό είναι το κύριο προϊόν των παρακάτω αντιδράσεων

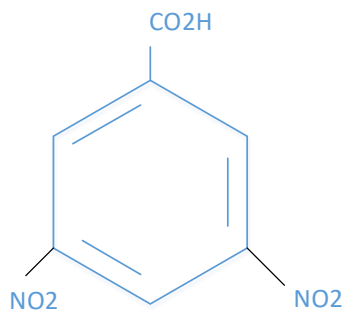


### ΑΠΑΝΤΗΣΗ

Στην (α) αντίδραση ο αριστερός δακτύλιος είναι συνδεδεμένος με την καρβονυλομάδα 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



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



20. Εξηγείστε γιατί ενώ οι υποκαταστάτες αλογόνα στον αρωματικό δακτύλιο είναι απενεργοποιητές στην ηλεκτρονιόφιλη αρωματική υποκατάσταση είναι ταυτόχρονα ο- ή p- κατευθυντές

