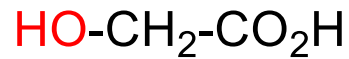
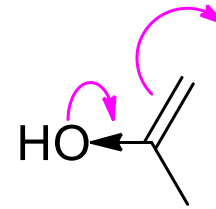
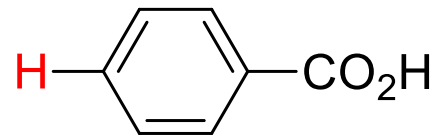
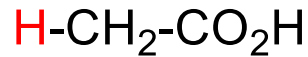
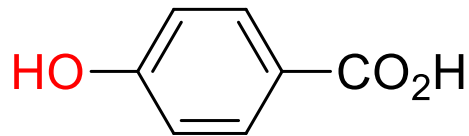


13. Πώς εξηγείτε το γεγονός ότι το υδροξυοξικό οξύ ($pK_a=3,83$) είναι ισχυρότερο από το οξικό οξύ ($pK_a=4,75$), ενώ το 4-υδροξυβενζοϊκό οξύ ($pK_a=4,48$) είναι ασθενέστερο από το βενζοϊκό οξύ ($pK_a=4,19$);

Απάντηση:



λειτουργεί μόνο το επαγωγικό φαινόμενο
(δεν υπάρχει συζυγία)



το O επαγωγικός δέκτης
και συζυγιακός δότης

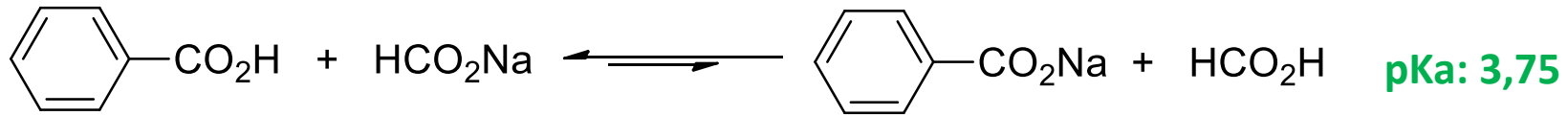
επιδρά κυρίως το συζυγιακό φαινόμενο
(υπάρχει συζυγία μεταξύ OH και C=O)

14. Το HCOOH έχει $K_a=1,77 \times 10^{-4}$, το βενζοϊκό οξύ $K_a=6,3 \times 10^{-5}$ και το 2-χλωρο-βενζοϊκό οξύ $K_a=1,2 \times 10^{-3}$. Υπό το φώς των δεδομένων αυτών, πώς μπορείτε να διαχωρίσετε μίγμα βενζοϊκού και 2-χλωροβενζοϊκού οξέος;

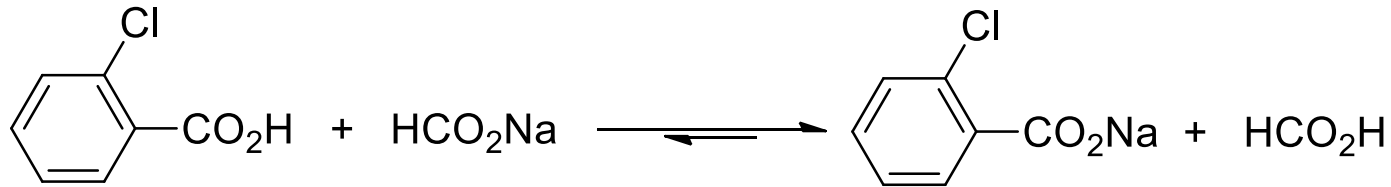
Απάντηση:

Από τις K_a προκύπτει ότι το HCOOH είναι ~ 3 φορές πιο ισχυρό οξύ από το βενζοϊκό οξύ αλλά το 2-χλωροβενζοϊκό οξύ είναι ~ 7 φορές πιο ισχυρό από το HCOOH . Άρα:

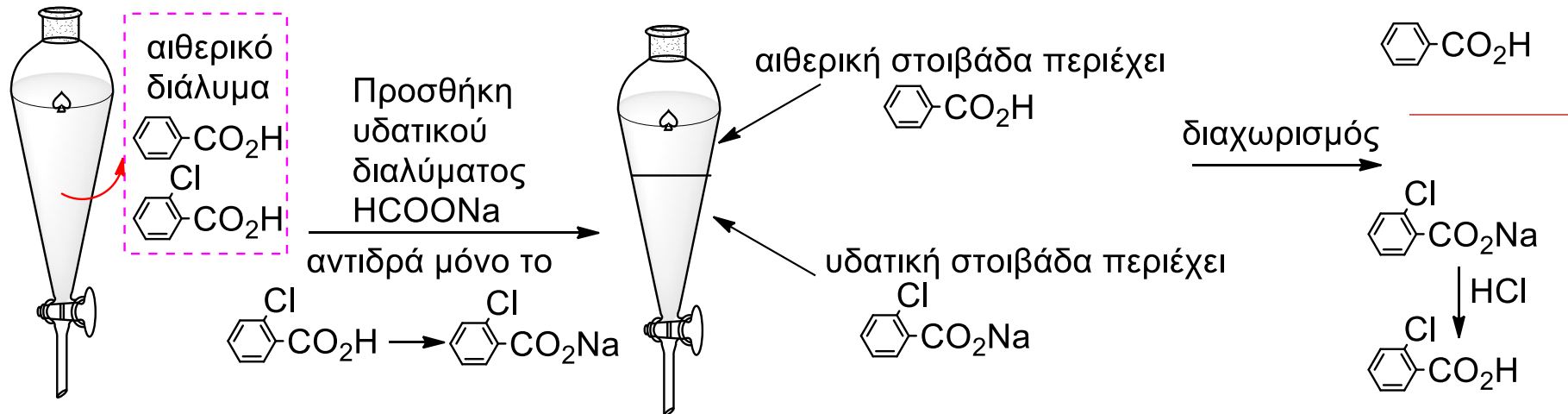
pKa: 4,20



pKa: 2,89

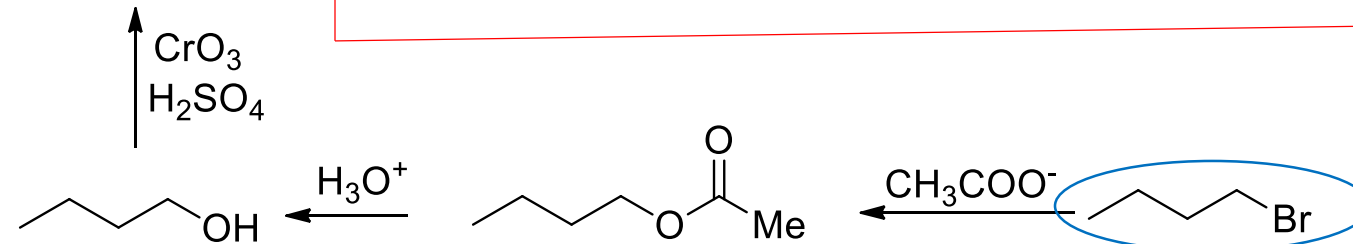
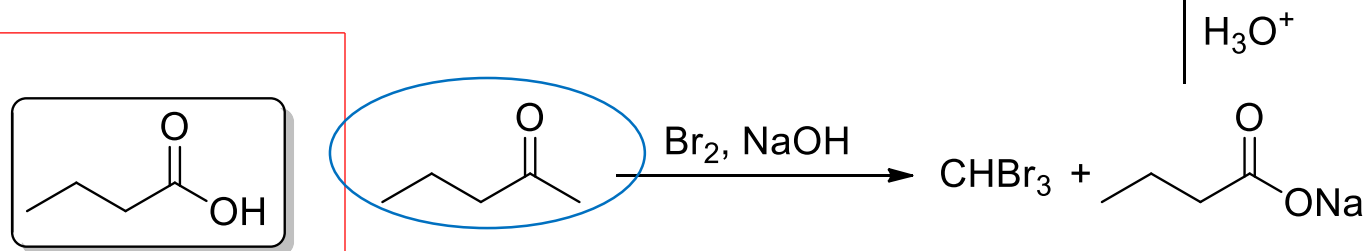
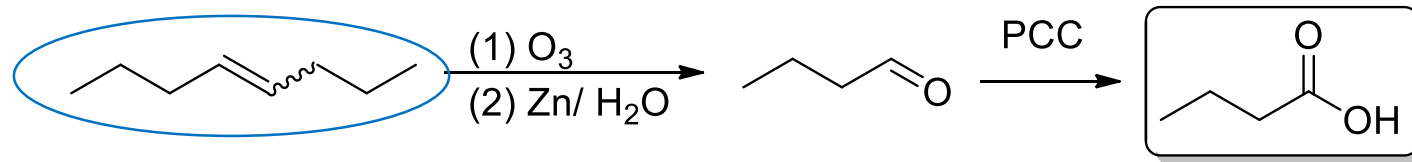
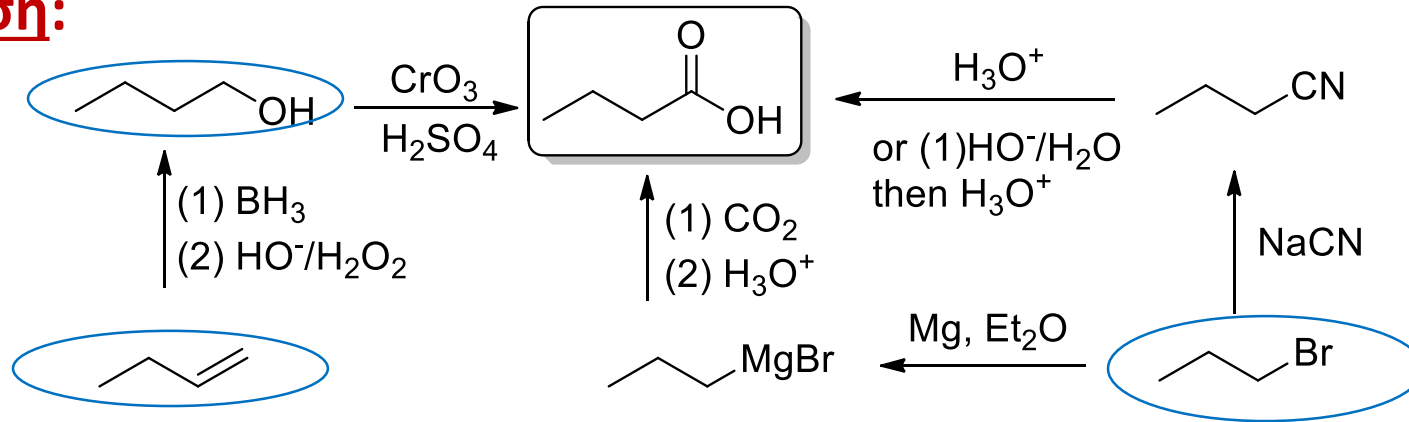


Διαχωρισμός:



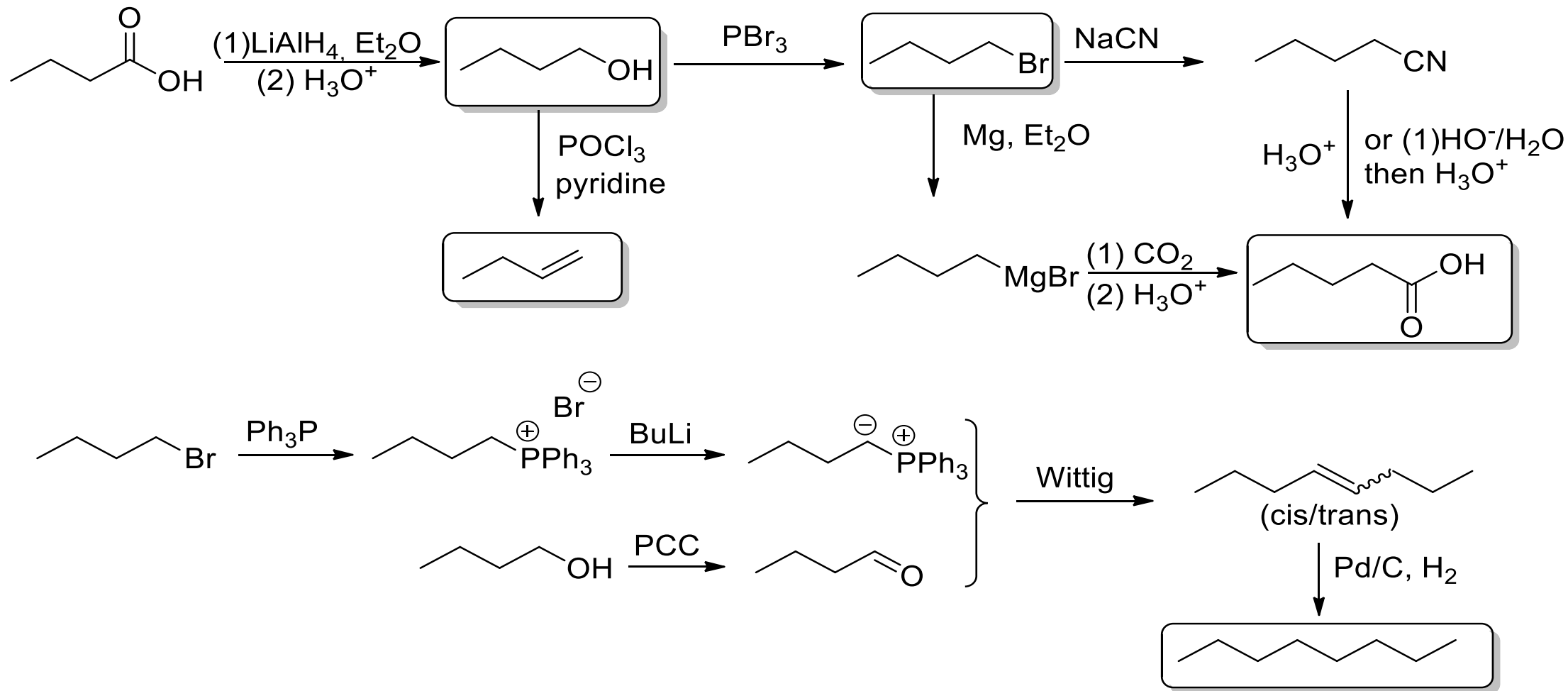
12. Πώς θα μετατρέψετε κάθε μία από τις παρακάτω ενώσεις σε βουτυρικό οξύ: α) 1-βουτανόλη, β) 1-βρωμοβουτάνιο, γ) 1-βρωμοπροπάνιο, δ) 1-βουτένιο, ε) 4-οκτένιο και στ) πεντανόνη-2. Να γραφούν τα αντιδραστήρια που απαιτούνται σε κάθε στάδιο.

Απάντηση:

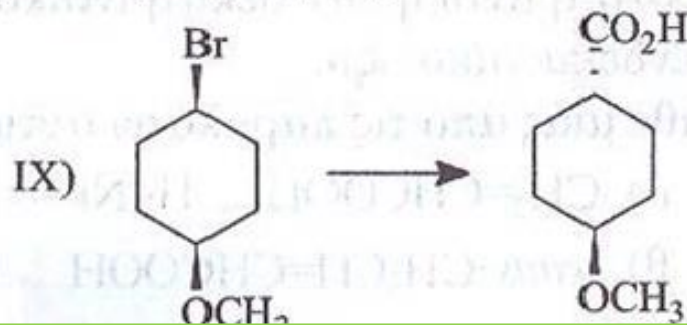
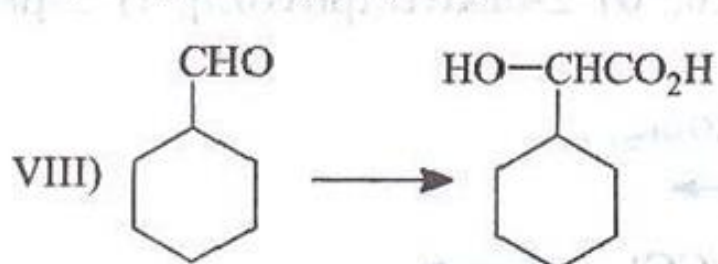
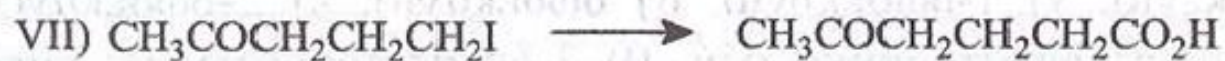
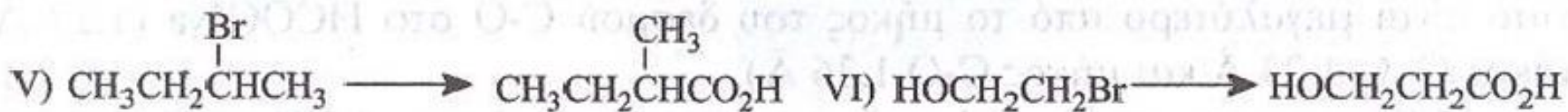
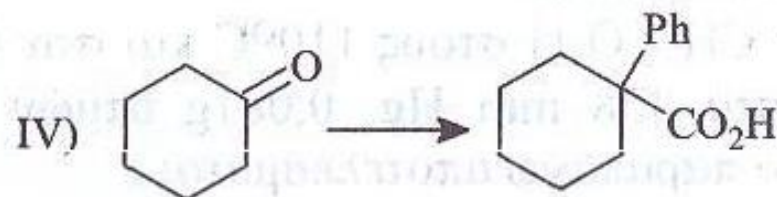
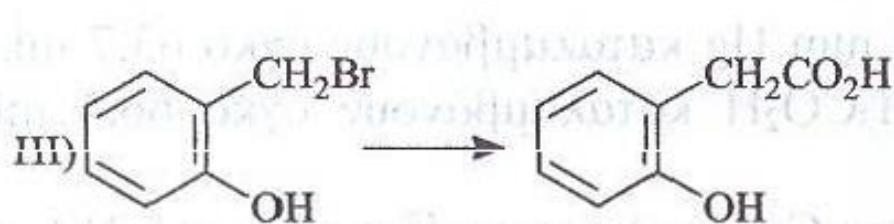
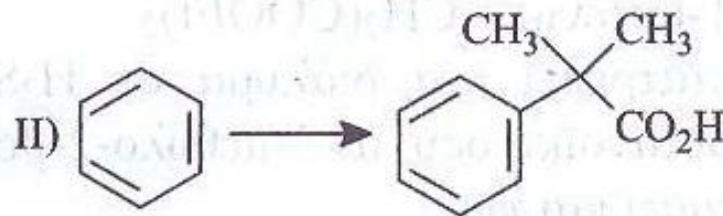
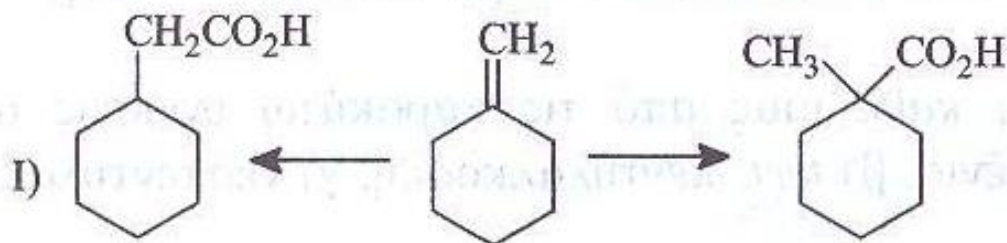


11. Πώς θα μετατρέψετε το βουτυρικό οξύ σε κάθε μία από τις παρακάτω ενώσεις: α) 1-βουτανόλη, β) 1-βρωμοβουτάνιο, γ) πεντανοϊκό οξύ, δ) 1-βουτένιο και (ε) οκτάνιο. Να γραφούν τα αντιδραστήρια που απαιτούνται σε κάθε στάδιο.

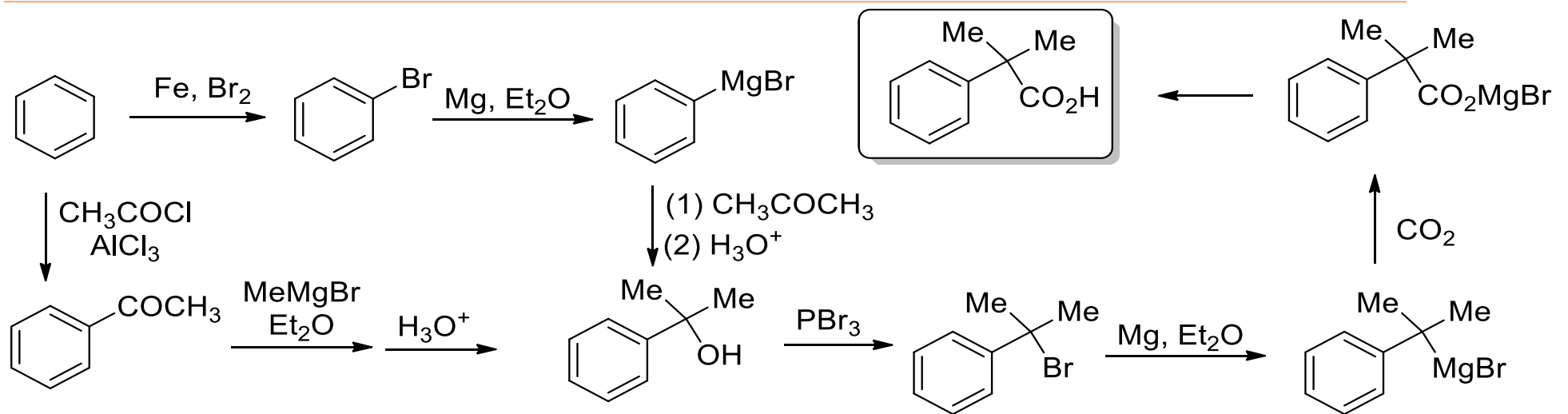
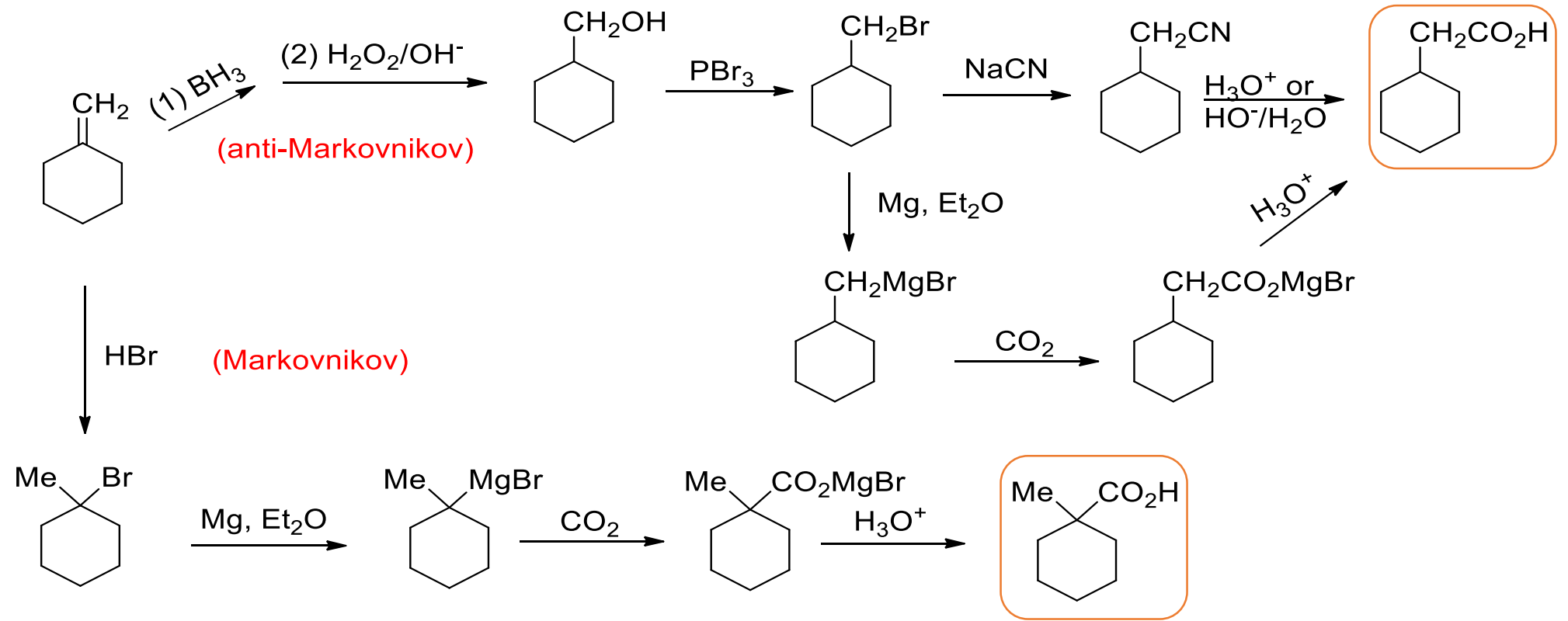
Απάντηση:

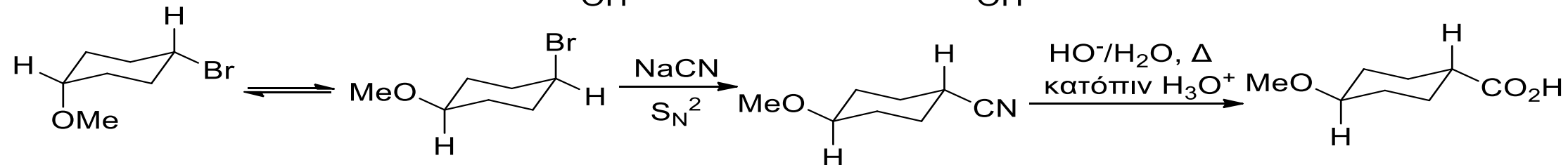
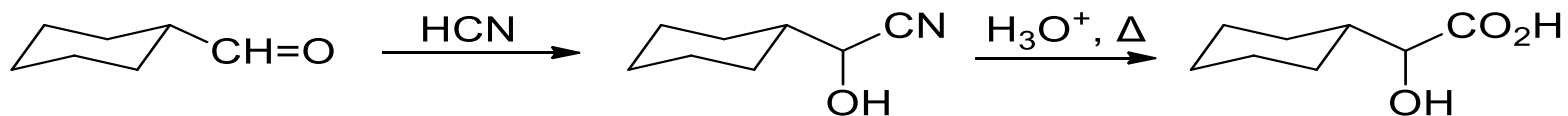
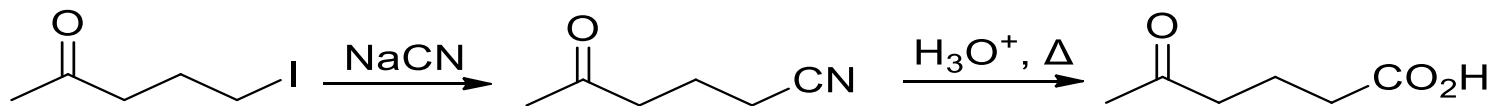
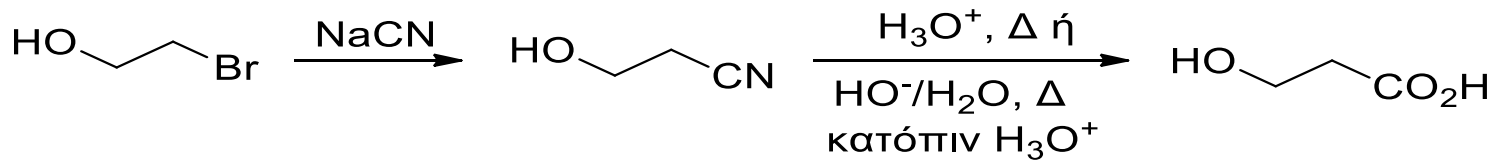
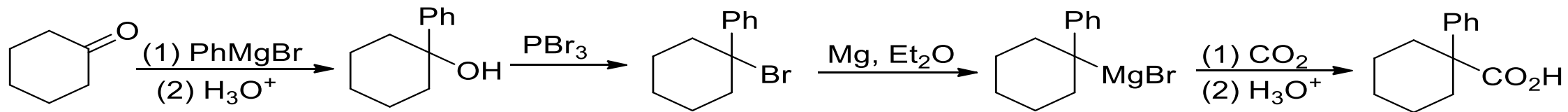
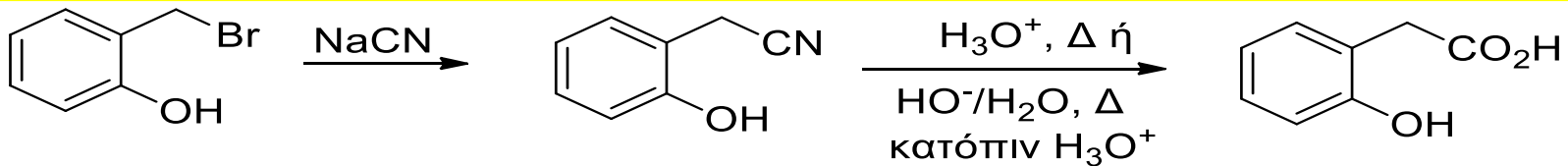


16. Προτείνετε τρόπους για τις παρακάτω μετατροπές:

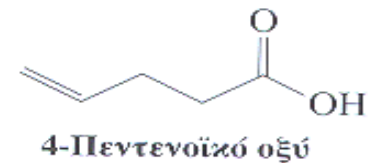


Απάντηση:

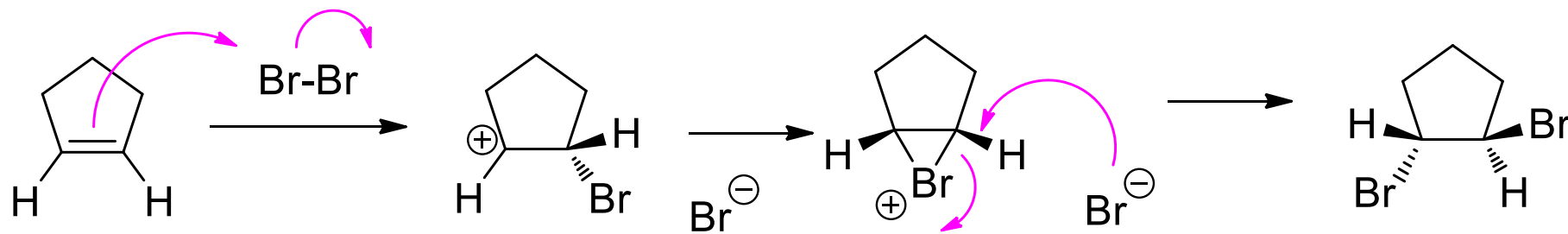




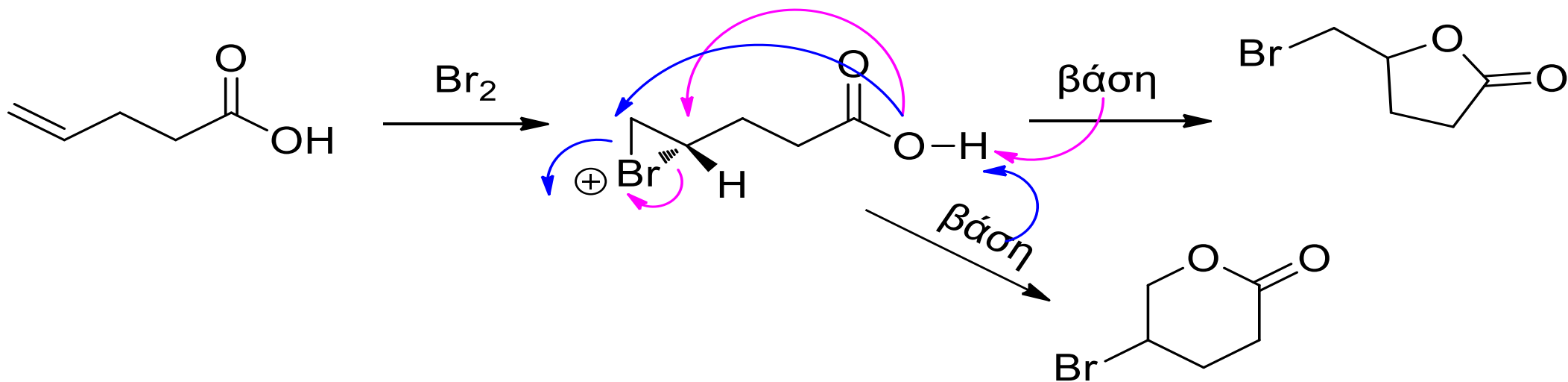
46. Η επίδραση Br_2 παρουσία αραιού υδατικού διαλύματος βάσης στο 4-πεντενοϊκό οξύ (περιθώριο) δίνει μία μη όξινη ένωση με τον τύπο $\text{C}_5\text{H}_7\text{BrO}_2$. (α) Προτείνετε μία δομή για την ένωση αυτή και έναν μηχανισμό για τον σχηματισμό της. (β) Μπορείτε να βρείτε ένα δεύτερο, ισομερές προϊόν ο σχηματισμός του οποίου να είναι επίσης μηχανιστικά λογικός; (γ) Συζητήστε βάσει ποιων αρχών μπορεί να αποφασισθεί ποιο από τα δύο είναι το κυρίως προϊόν στην αντίδραση αυτή. (Υπόδειξη: Ξαναδείτε την Παράγραφο 12-6.)



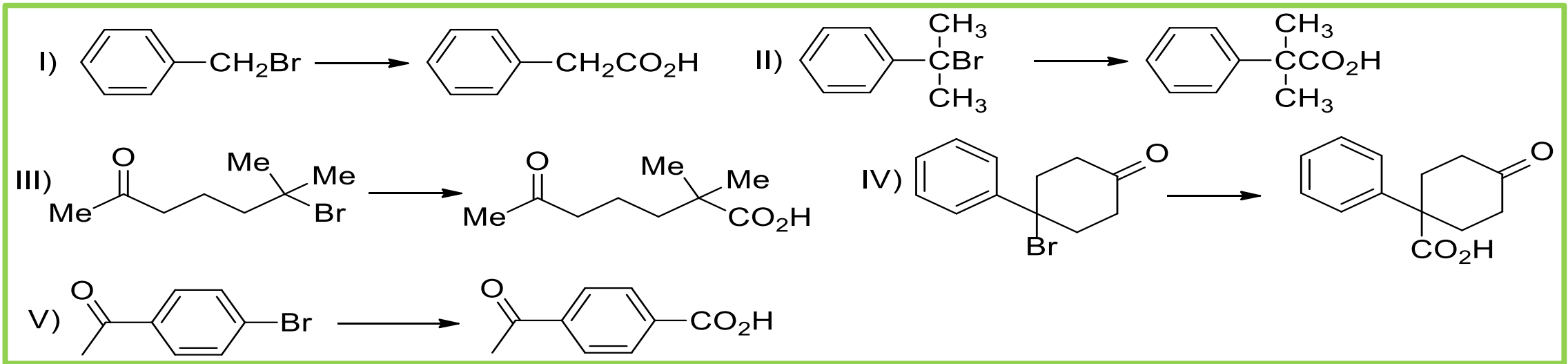
Να θυμηθούμε:



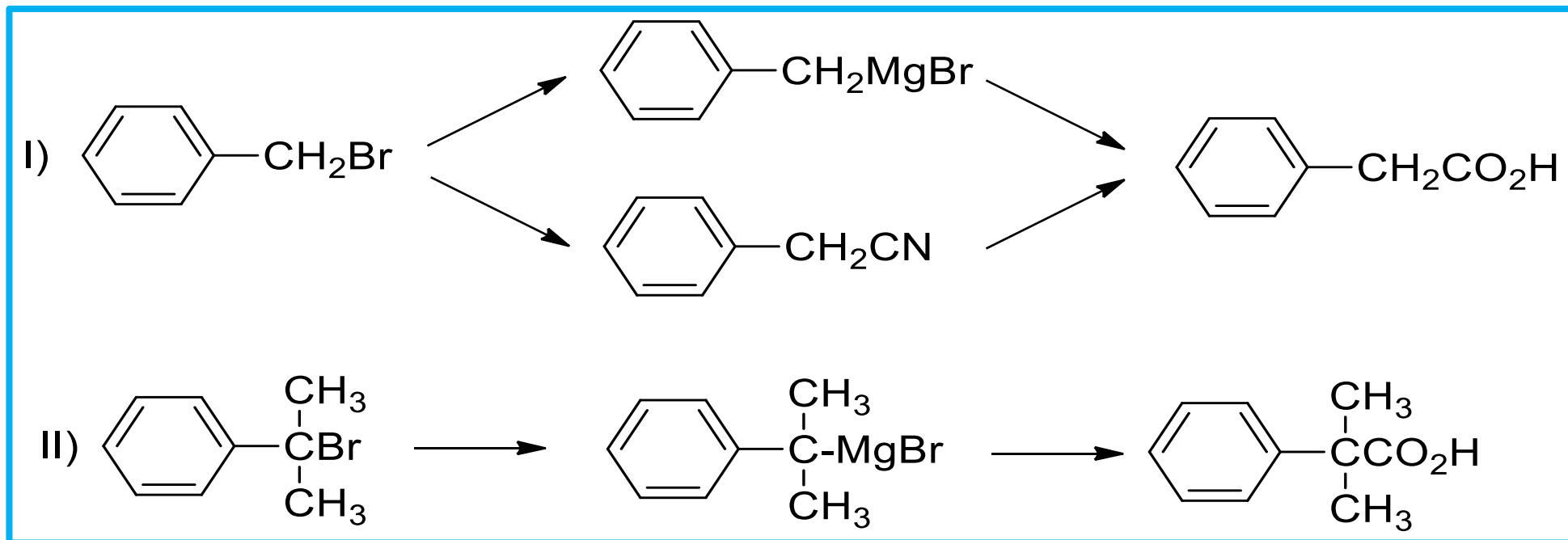
Απάντηση:

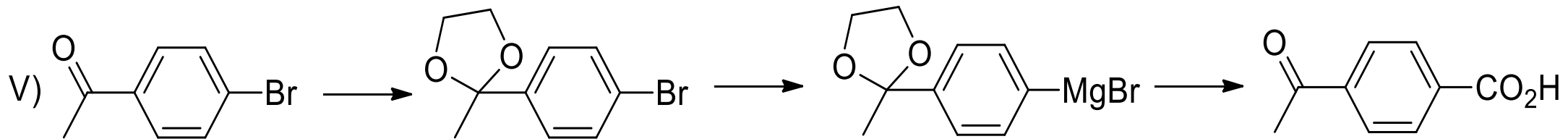
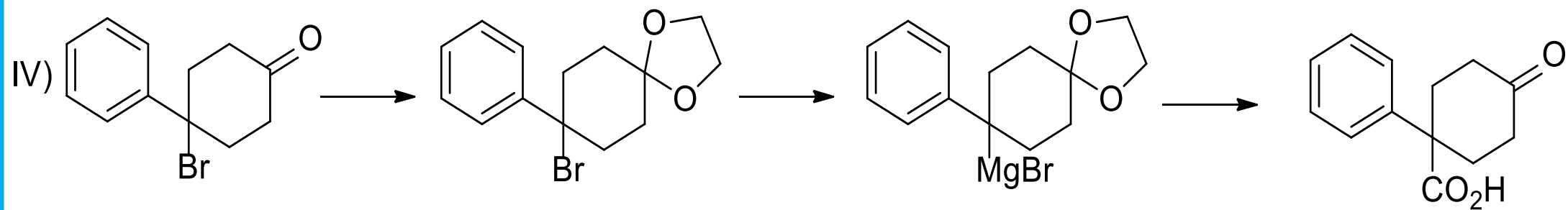
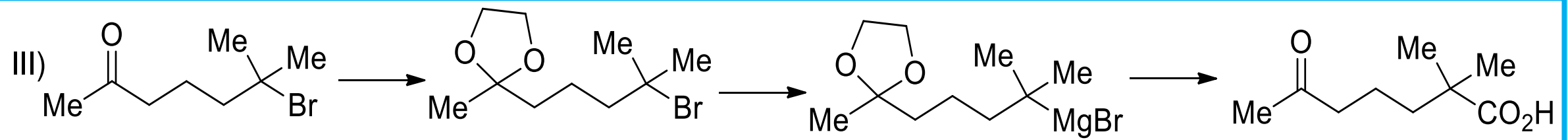


Πως θα πετύχετε τις παρακάτω μετατροπές; (από θέματα εξετάσεων)



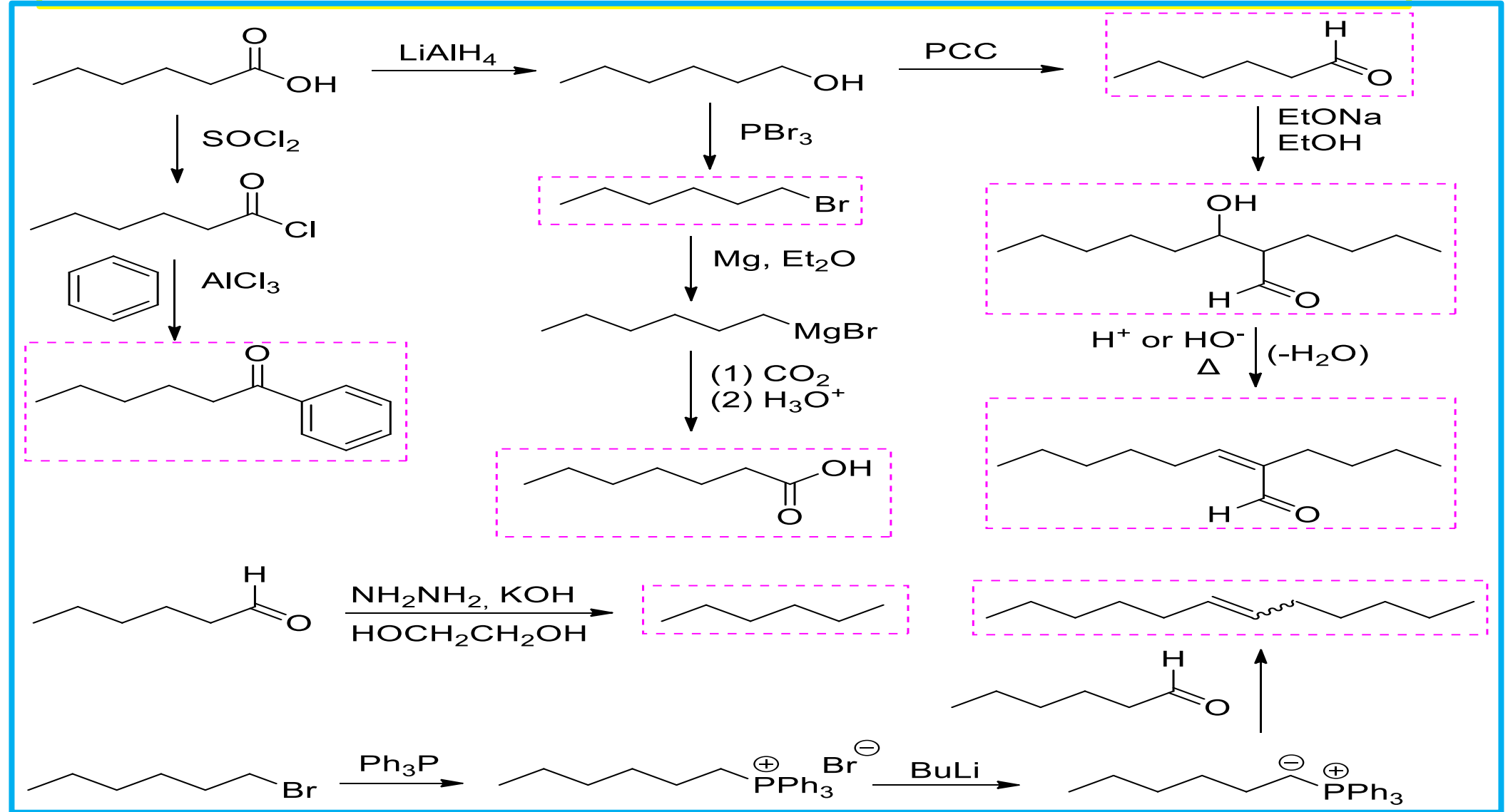
Απαντήσεις:



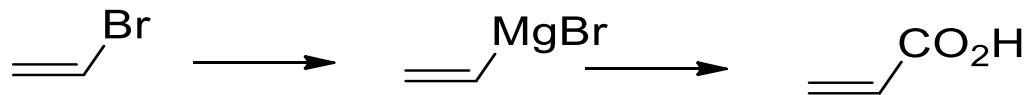
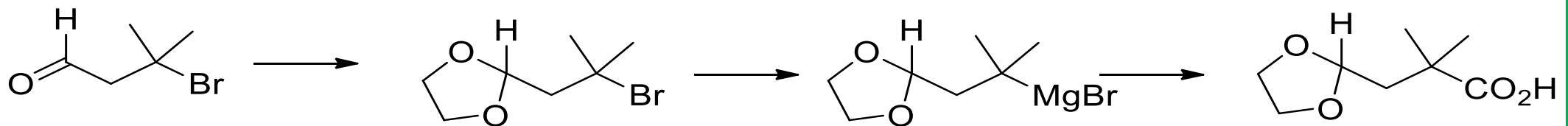
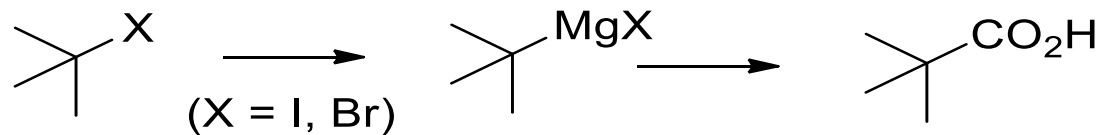
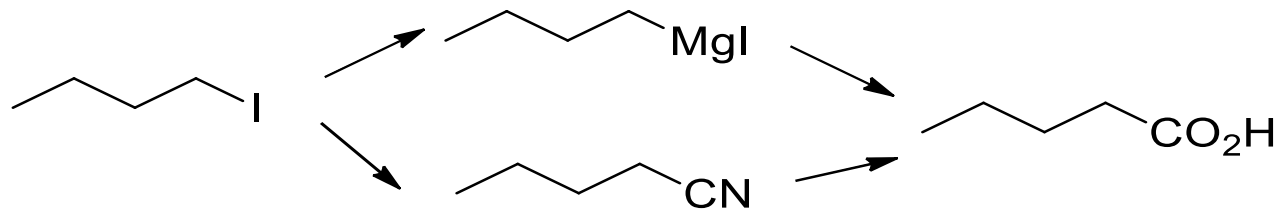
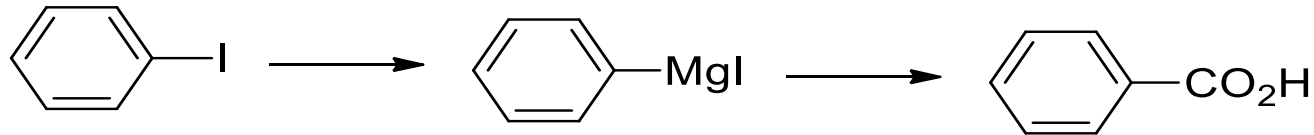


Πώς θα μετατρέψετε το $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CO}_2\text{H}$ σε (i) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CHO}$, (ii) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2\text{Br}$, (iii) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{CH}=\text{O})(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$, (iv) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$, (v) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COPh}$, (vi) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$, (vii) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{C}(\text{CH}=\text{O})(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$, και (viii) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CO}_2\text{H}$;

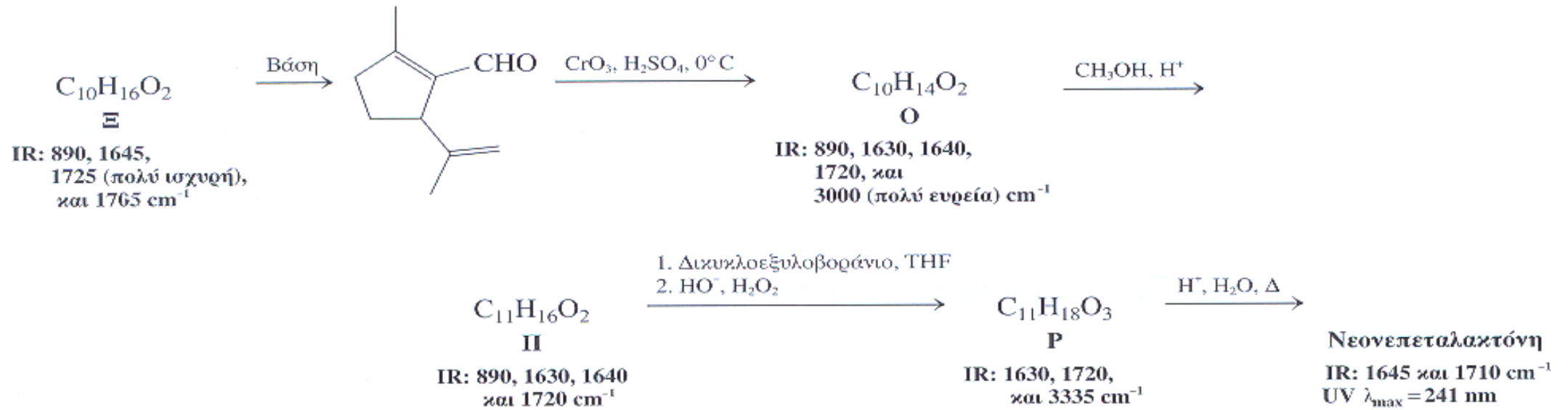
Απάντηση:



(α) Ποιά είναι η καταλληλότερη μέθοδος για να μετατρέψετε το R-I σε RCO₂H, όταν R = Ph, CH₂CH₂CH₂CH₃, C(CH₃)₃ και γιατί;
 (β) Πώς θα παρασκευάσετε (CH₃)₃C-CO₂H από (CH₃)₃C-Br, O=CHCH₂C(CH₃)₂CO₂H από O=CHCH₂C(CH₃)₂Br, CH₂=CH-CO₂H από CH₂=CH-Br;

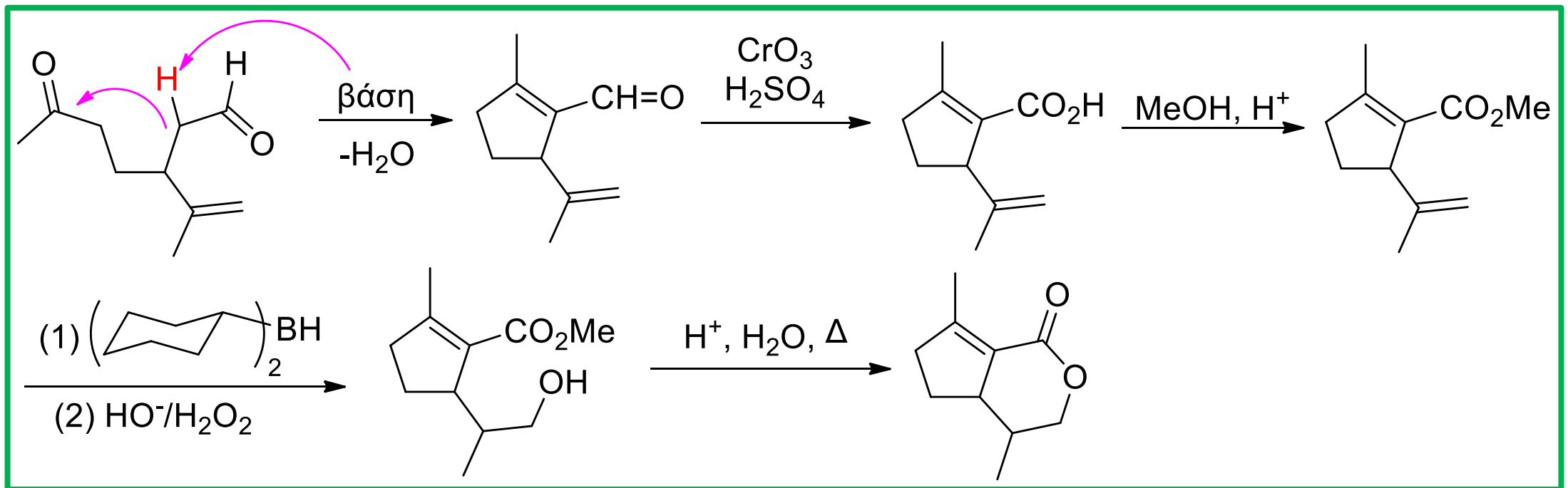


54. **ΠΡΟΚΛΗΣΗ** Τα *ιριδοειδή* είναι μία τάξη μονοτερπενίων με ισχυρές και ποικίλες βιολογικές δράσεις. Στην τάξη περιλαμβάνονται εντομοκτόνα, αμυντικοί παράγοντες κατά των αρπακτικών εντόμων αλλά και ενώσεις που προσελκύουν ζώα. Η ακόλουθη αλληλουχία αντιδράσεων είναι μία σύνθεση της νεονεπεταλακτόνης, μιας από τις νεπεταλακτόνες, που είναι τα κύρια συστατικά της καλαμίνθης, ενός είδους δυόσμου (catnip). Χρησιμοποιήστε τις πληροφορίες που δίνονται για να βρείτε τις δομές που έχουν παραληφθεί, συμπεριλαμβανομένης και της ίδιας της νεονεπεταλακτόνης.

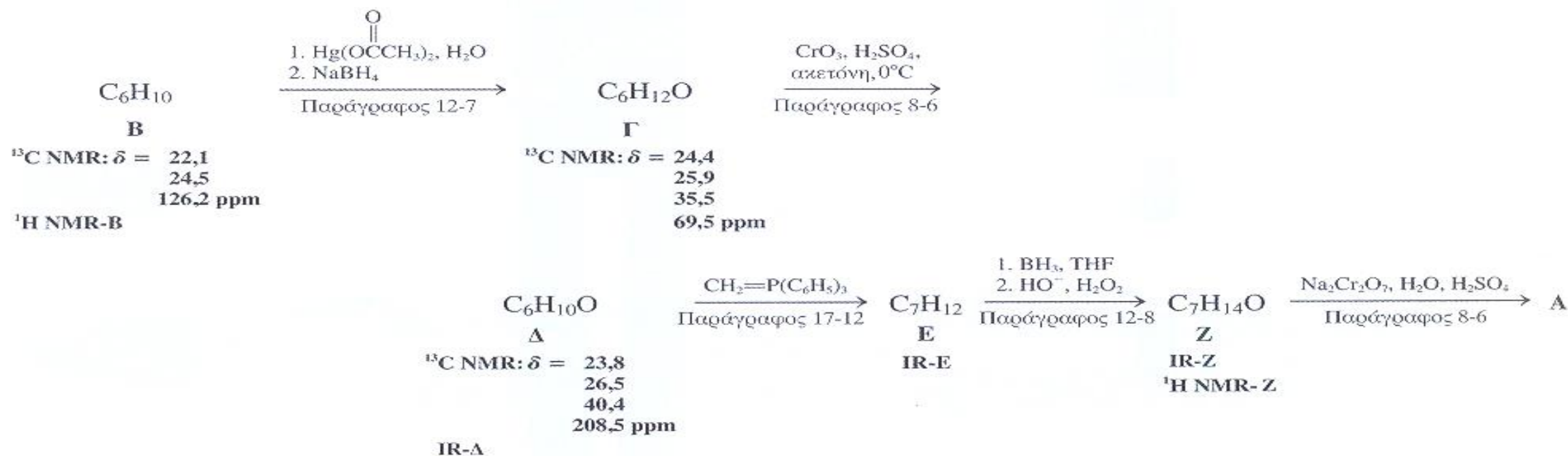


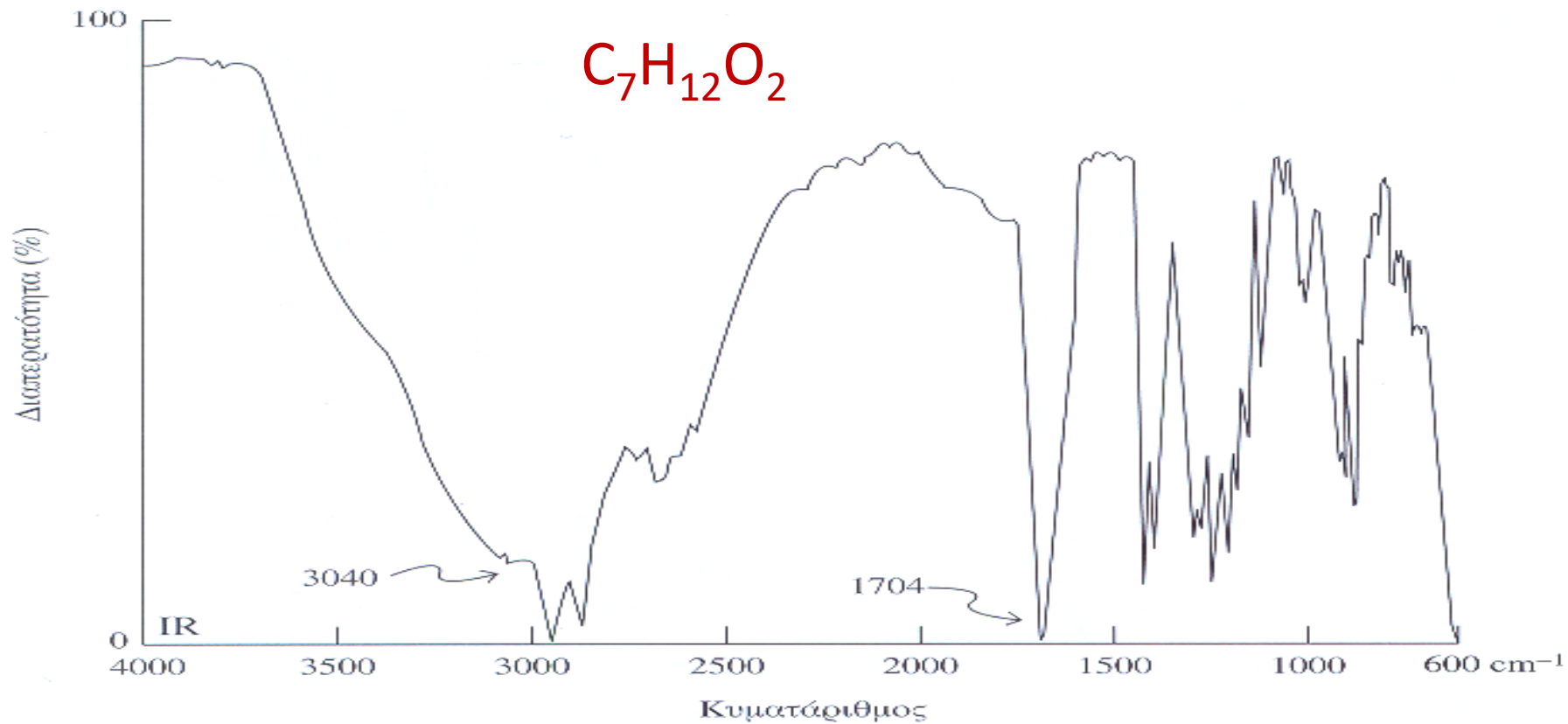
Η ένωση **Ξ** μετατρέπεται στην αλδεΐδη που φαίνεται με αποβολή ενός μορίου H_2O από επίδραση βάσης και καθώς πρόκειται για α,β -ακόρεστη αλδεΐδη θα πρέπει να θεωρήσουμε ότι γίνεται αλδολική συμπύκνωση. Ακολουθεί οξείδωση της αλδεΐδης προς οξύ και κατόπιν εστεροποίηση Fischer. Στη συνέχεια υδροβορίωση του λιγότερο υποκατεστημένου δ.δ. προς πρωτοταγή αλκοόλη και τέλος λακτονοποίηση προς το τελικό προϊόν (νεονεπεταλακτόνη). Άρα:

Απάντηση:



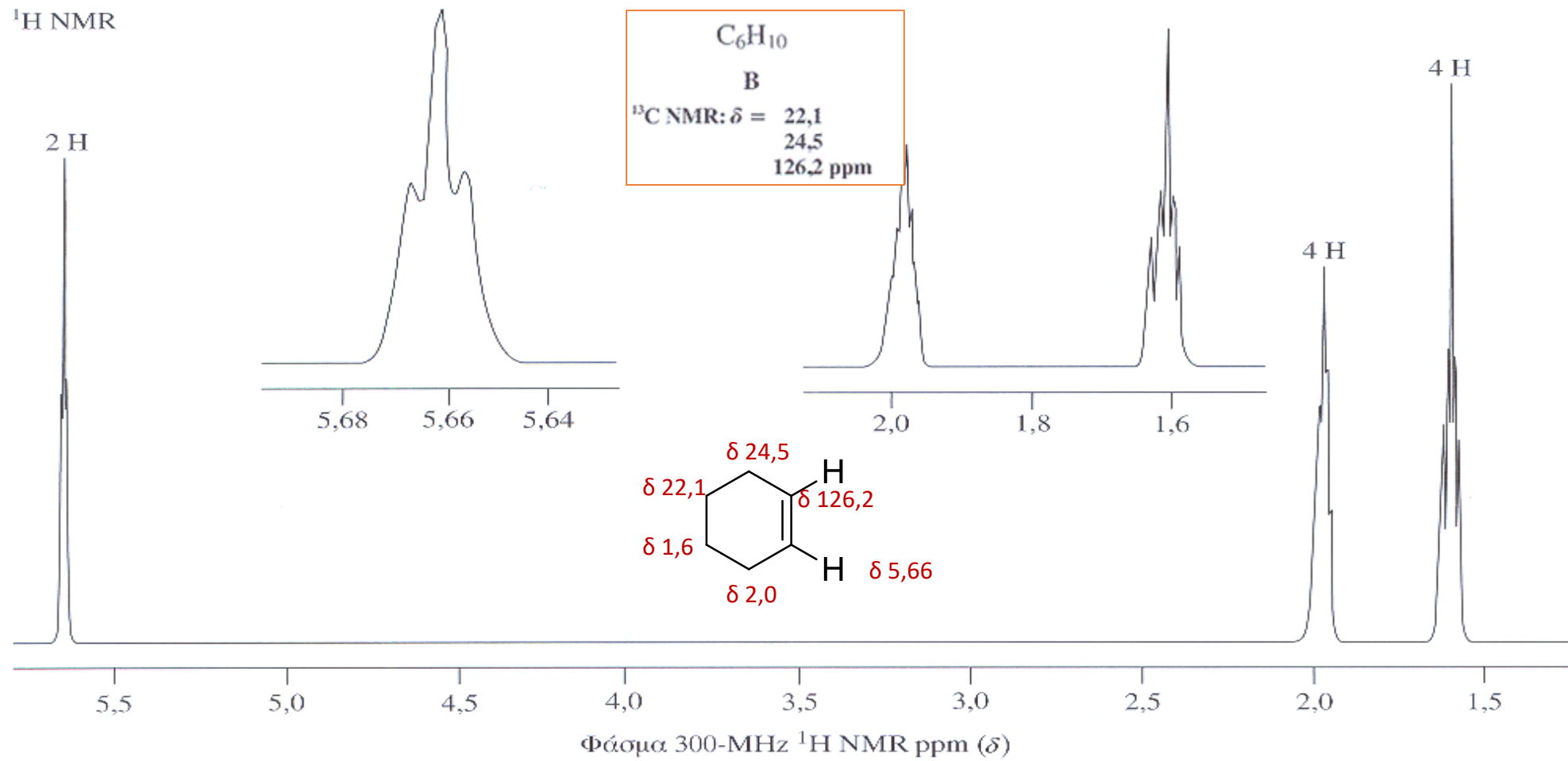
32. (α) Μία άγνωστη ένωση Α έχει τον τύπο $C_7H_{12}O_2$ και φάσμα υπερύθρου Α (σελ. 1023). Σε ποια τάξη ενώσεων ανήκει; **(β)** Χρησιμοποιήστε τα άλλα φάσματα (NMR-B, σελ. 1023 και Z σελ. 1025· IR-Δ, Ε, και Ζ, σελ. 1024-1025), καθώς και τις φασματοσκοπικές και άλλες χημικές πληροφορίες στην αλληλουχία των αντιδράσεων για να προσδιορίσετε τη δομή της ένωσης Α και των άλλων αγνώστων ενώσεων από το Β έως το Ζ. Γίνονται αναφορές σε σχετικές παραγράφους προηγούμενων κεφαλαίων, αλλά μη τις ψάξετε πριν προσπαθήσετε να λύσετε το πρόβλημα χωρίς την πρόσθετη βοήθεια. **(γ)** Μία άλλη άγνωστη ένωση η Η έχει τον τύπο $C_8H_{14}O_4$ και φάσματα NMR και IR χαρακτηρισμένα ως Η (σελ. 1026). Προτείνετε μία δομή για το μόριο αυτό. **(δ)** Η ένωση Η μπορεί να συντεθεί εύκολα από το Β. Προτείνετε μία ακολουθία αντιδράσεων με την οποία πραγματοποιείται αποτελεσματικά αυτή η σύνθεση. **(ε)** Προτείνετε μία τελείως διαφορετική ακολουθία από αυτή που δείχνεται στο (β) για τη μετατροπή του Γ στο Α. **(στ)** Τέλος, δώστε ένα συνθετικό σχήμα της αντίστροφης πορείας από αυτήν που φαίνεται στο (β)· συγκεκριμένα, τη μετατροπή του Α στο Β.





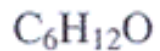
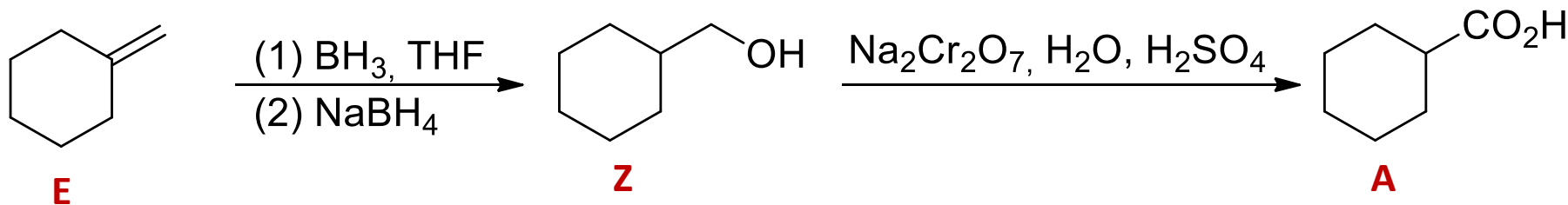
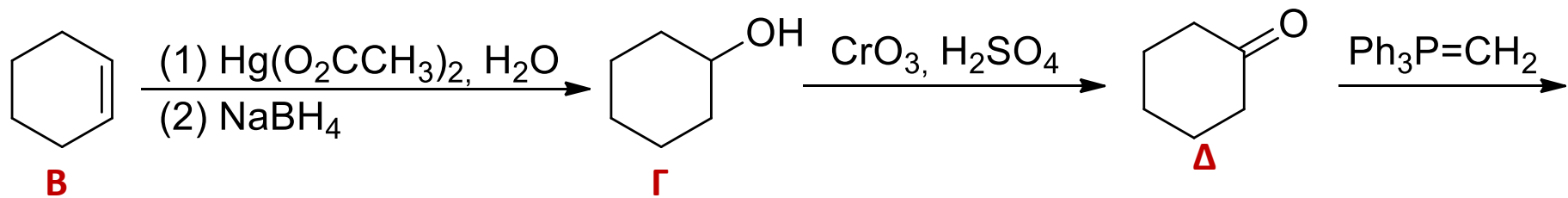
IR-A

Η απορρόφηση στα 1704 cm^{-1} υποδηλώνει την παρουσία $C=O$ που σε συνδυασμό με τη χαρακτηριστική ευρεία απορρόφηση υδροξυλίου οξέος ($2500-3200\text{ cm}^{-1}$) συμπεραίνουμε ότι πρόκειται για καρβοξυλικό οξύ και μάλιστα αλειφατικό, γιατί λείπουν οι απορροφήσεις δ.δ και αρωματικών δακτυλίων στα $1500-1650\text{ cm}^{-1}$



B

Η ένωση B είναι ακόρεστη (δ 5,66) και έχει και αλειφατικά H. Για 6 C έχει 3 σήματα αλλά και 3 είδη H, συμπεραίνουμε ότι είναι συμμετρική και επειδή έχει και ένα δεύτερο βαθμό ακορεστότητας, καταλήγουμε στη δομή του κυκλοεξενίου.



Γ

$^{13}\text{C NMR: } \delta = 24,4$

25,9

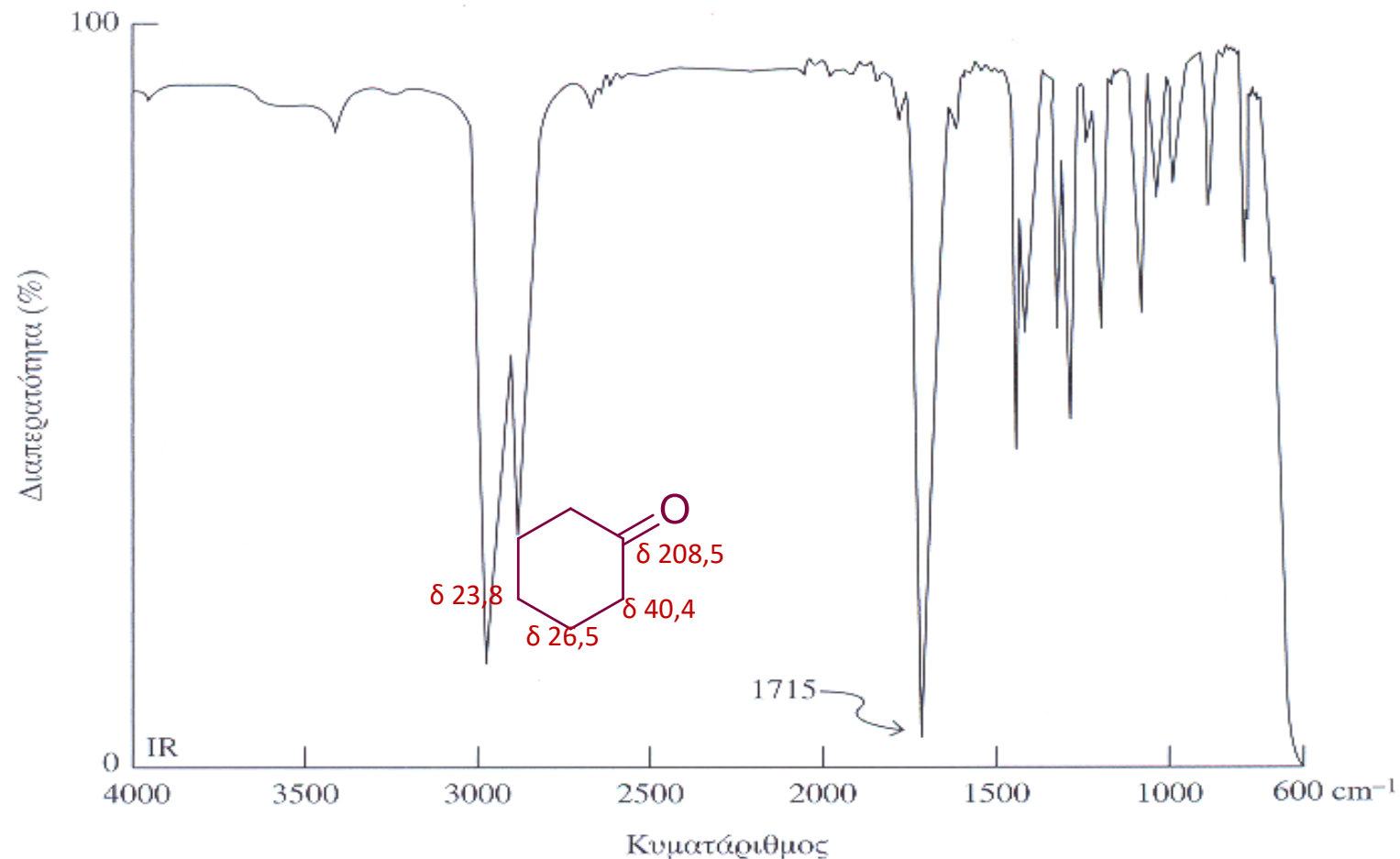
35,5

69,5 ppm

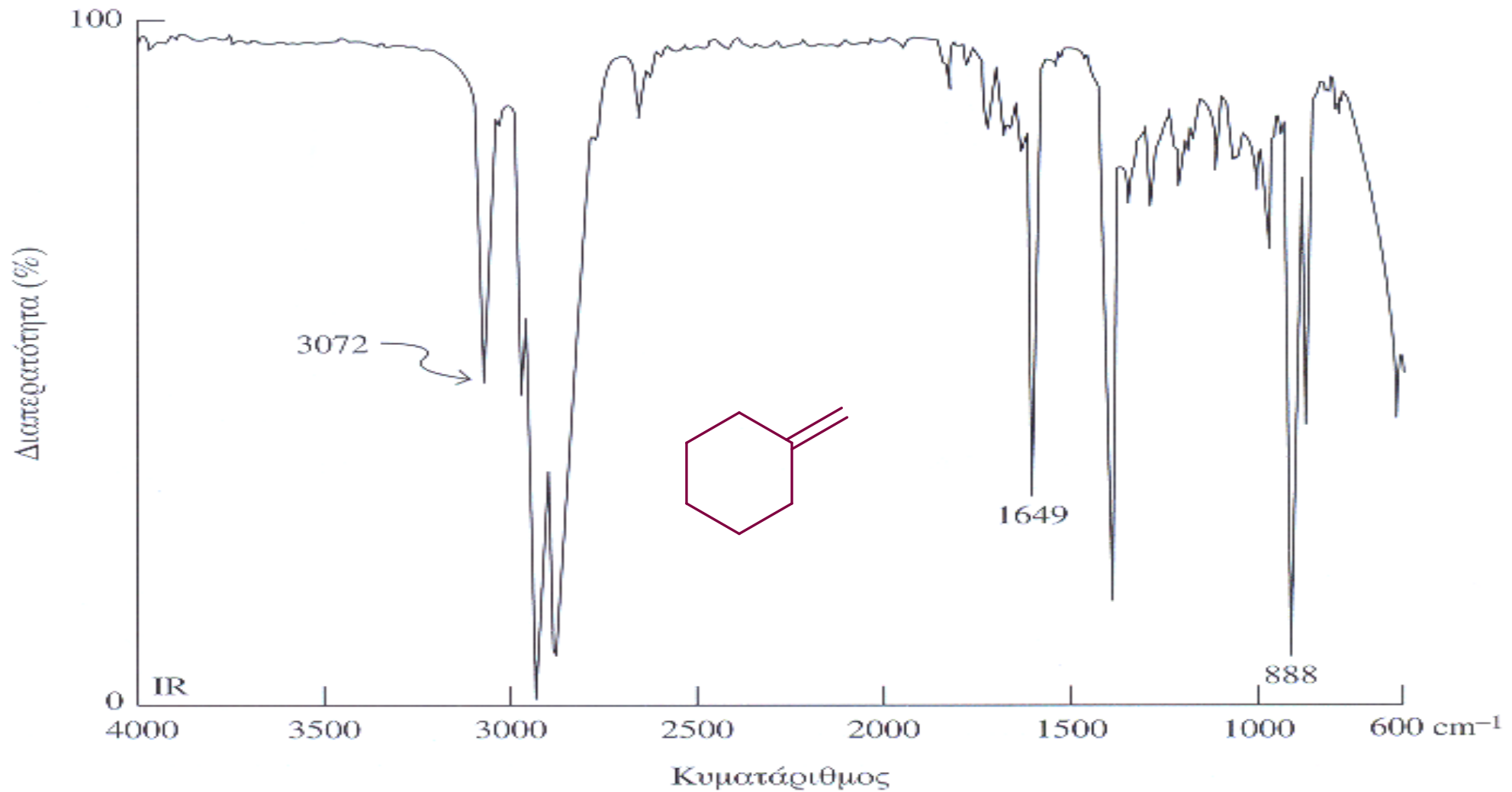
Τα δεδομένα για την ένωση Γ (Μοριακός τύπος και $^{13}\text{C-NMR}$) συμφωνούν απολύτως με τη δομή της κυκλοεξανόλης (C-1, 69,5).

$C_6H_{10}O$
 Δ
 ^{13}C NMR: $\delta =$ 23,8
26,5
40,4
208,5 ppm

Το σήμα στα δ 208,5 υποδηλώνει την παρουσία C=O κετόνης. Οι υπόλοιποι C είναι κεκορεσμένοι.



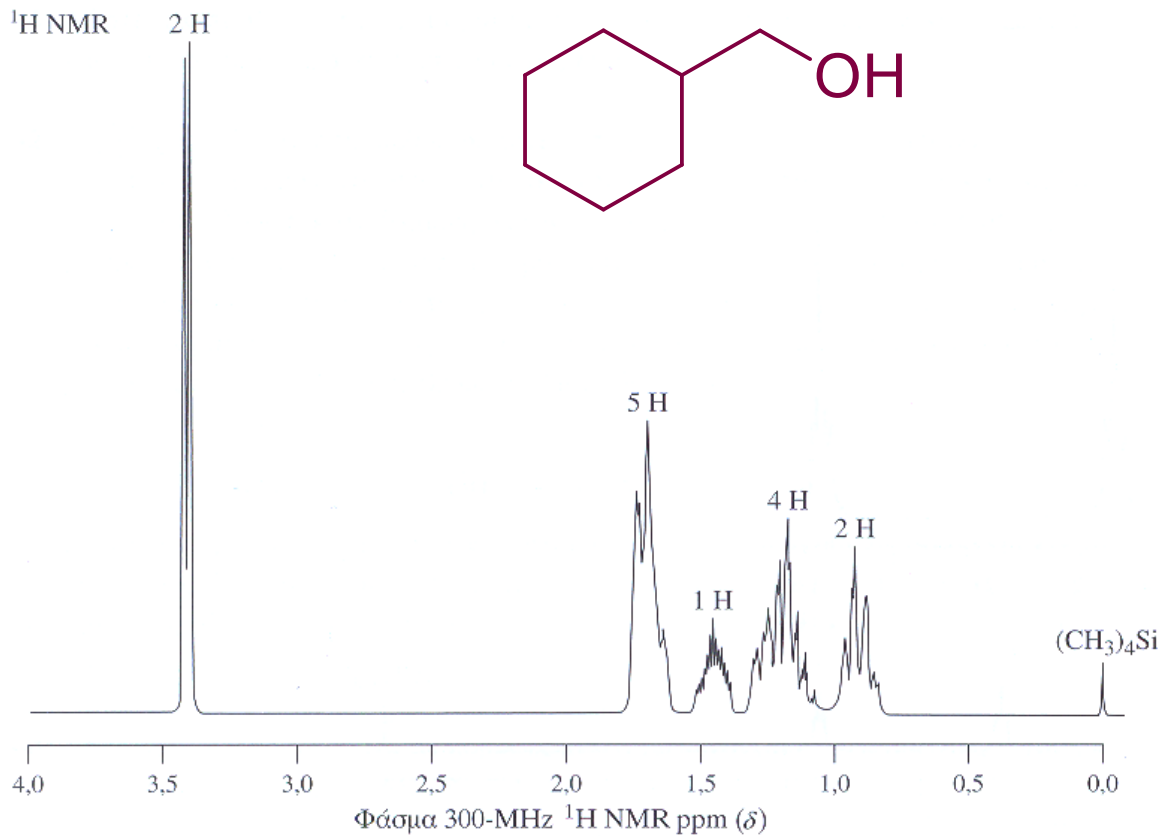
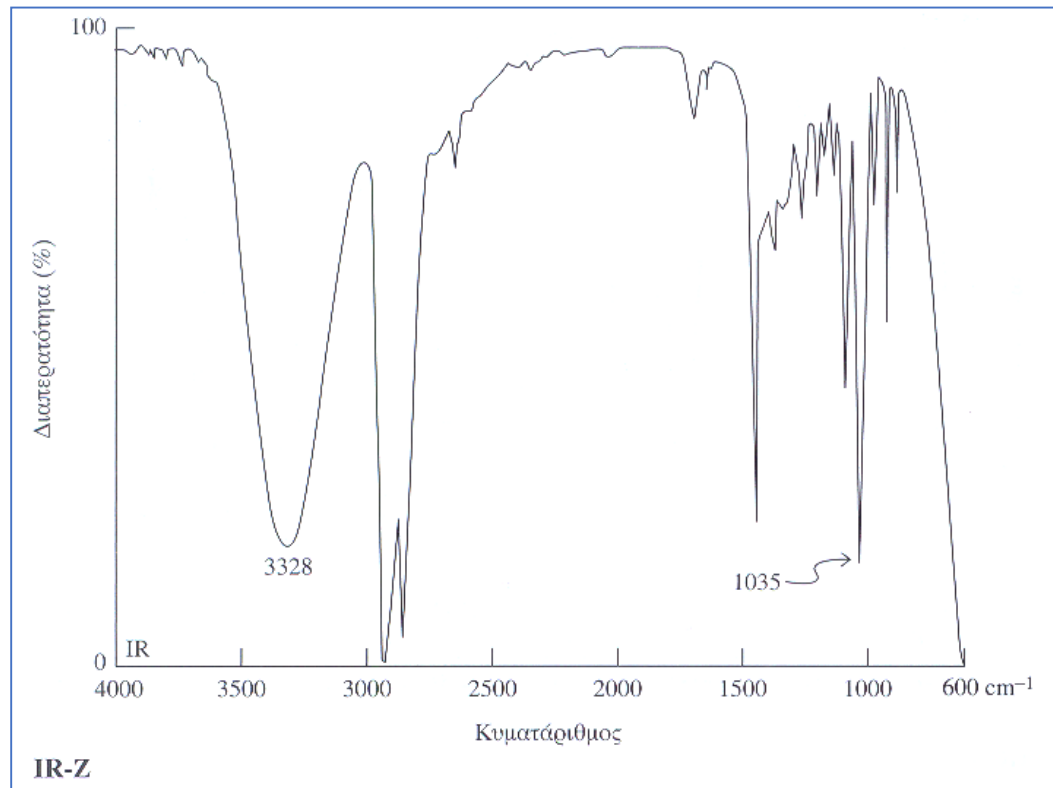
Η απορρόφηση στα 1715 cm^{-1} υποδηλώνει την παρουσία C=O. Δεν έχει OH ούτε δ.δ. καθώς γιατί λείπουν οι απορροφήσεις δ.δ και αρωματικών δακτυλίων στα 3500 και $1500-1650\text{ cm}^{-1}$, αντιστοίχως. Έχει τις απορροφήσεις των δεσμών $C_{sp^3}-H$ ($2900-3000\text{ cm}^{-1}$). Τα φάσματα συμφωνούν απολύτως με τη δομή της κυκλοεξανόνης.



IR-E

Η ένωση είναι αλκένιο ($\text{C}=\text{C}$, 1649 cm^{-1} , $=\text{C}-\text{H}$, 3072 cm^{-1}). Δεν έχει $\text{C}=\text{O}$, OH ούτε άλλη λειτουργική ομάδα. Το φάσμα συμφωνεί απολύτως με την αναμενόμενη δομή του μεθυλενοκυκλοεξανίου.

Η ένωση είναι αλκοόλη (OH, 3328 cm^{-1}). Δεν έχει C=O, C=C ούτε άλλη λειτουργική ομάδα.



Z

^1H -NMR:

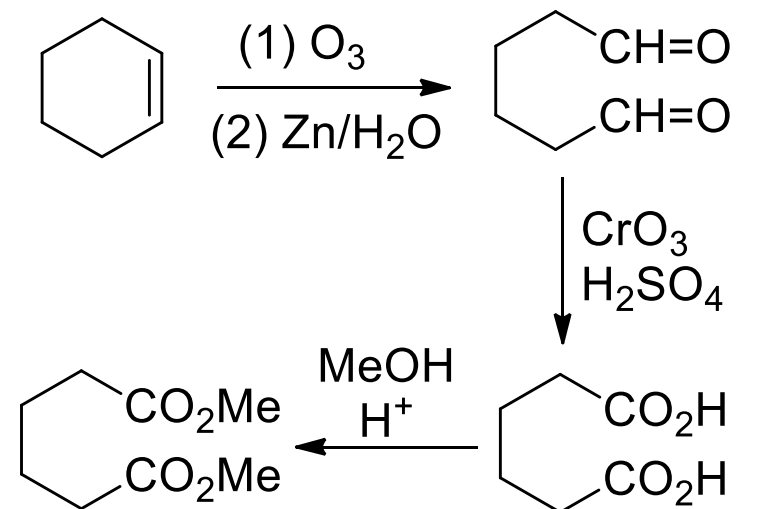
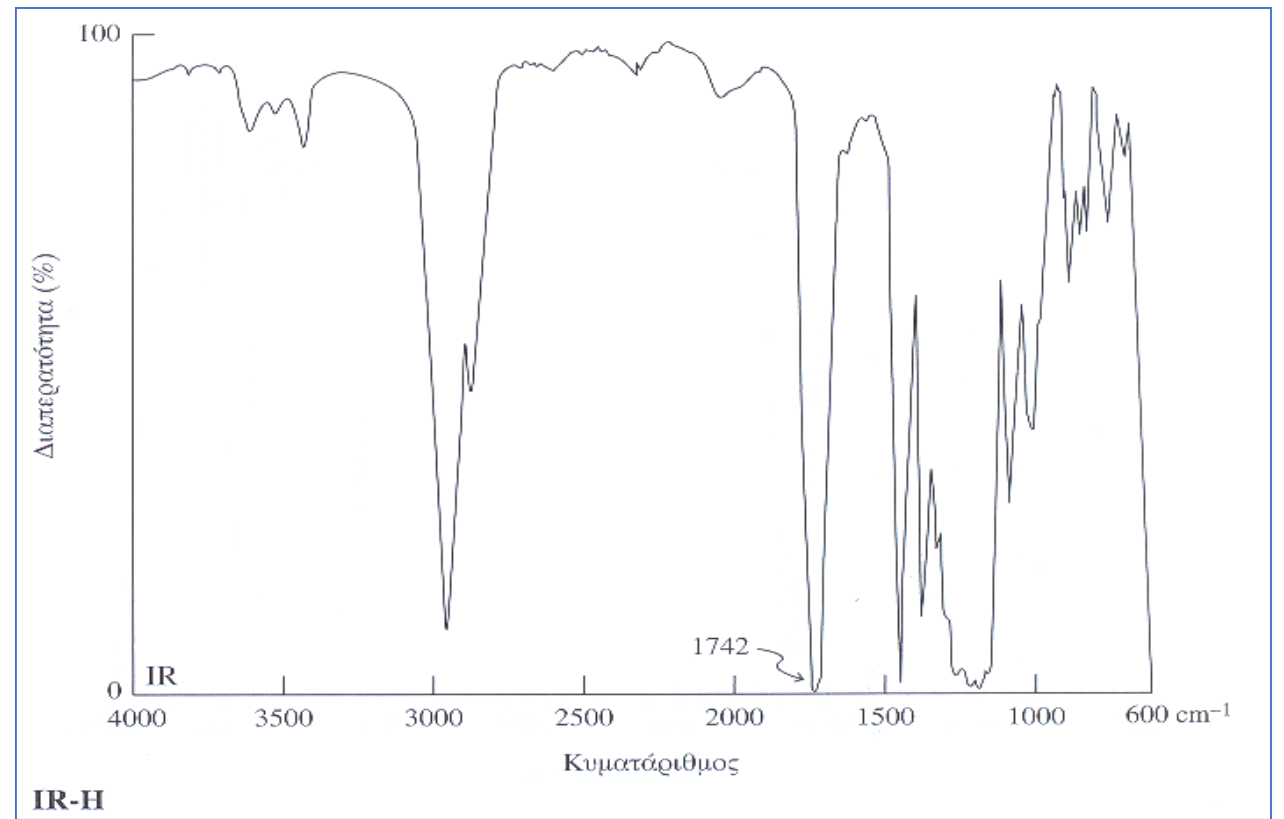
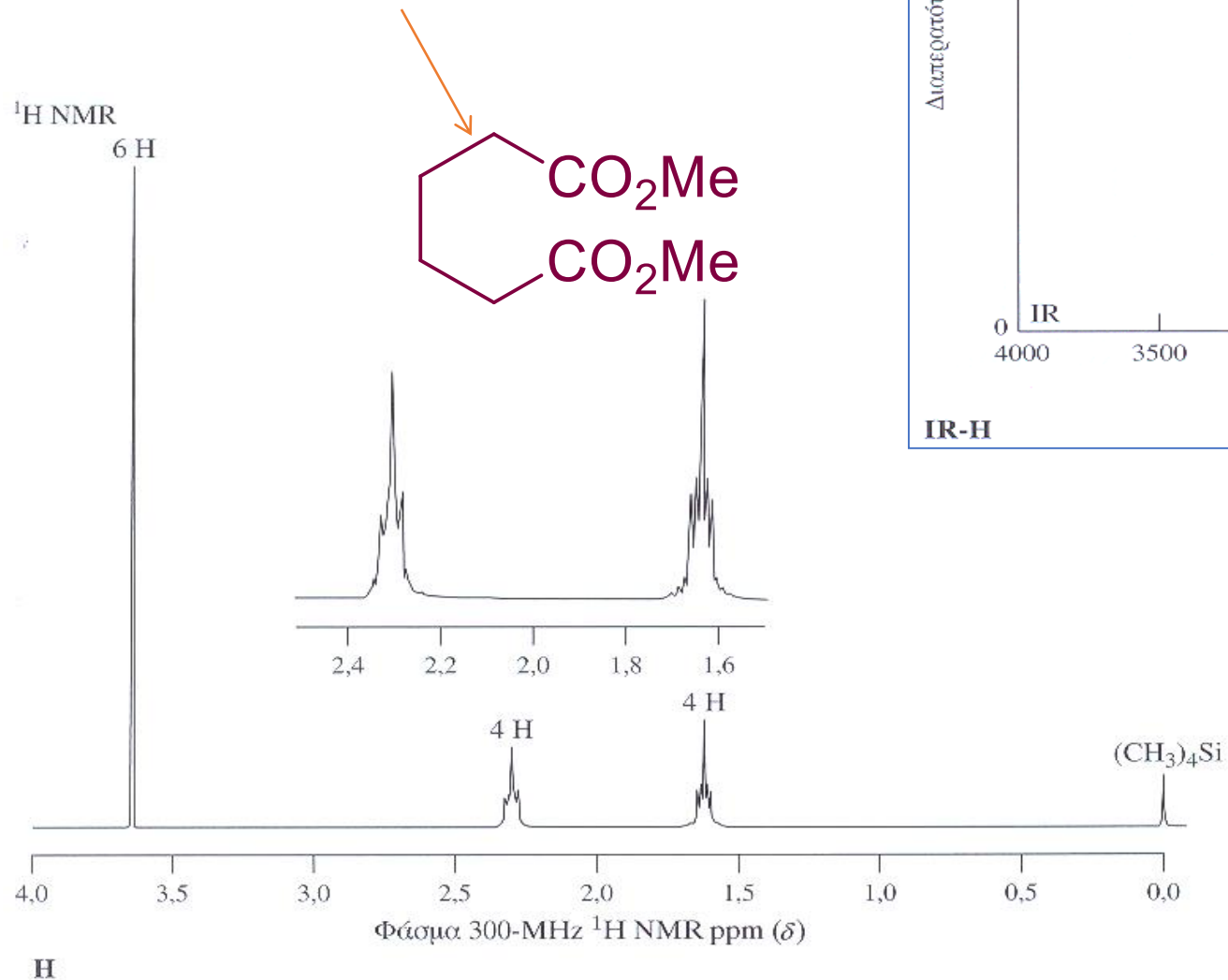
Τα 2H της CH_2OH στα δ 3,4 (διπλή) λόγω του ενός H του γειτονικού C. Τα υπόλοιπα H του δακτυλίου και του OH στην περιοχή 0,9-1,6 δ .

Τα φάσματα συμφωνούν απολύτως με την προτεινόμενη δομή.

Η ένωση αυτή έχει:

IR: 1742 cm^{-1} , πιθανότητα C=O
εστέρα.

$^1\text{H-NMR}$: δ 3.53, 6H (2 MeO), δ 2,23,
4H (2 CH₂) και δ 1,6, 4H (2 CH₂). Άρα:



(ε) Προτείνετε μία τελείως διαφορετική ακολουθία από αυτή που δείχνεται στο (β) για τη μετατροπή του Γ στο Α. (στ) Τέλος, δώστε ένα συνθετικό σχήμα της αντίστροφης πορείας από αυτήν που φαίνεται στο (β)· συγκεκριμένα, τη μετατροπή του Α στο Β.

Απάντηση:

