

## Οργανική Χημεία II

- α)** Κατατάξτε κατά σειρά αυξανόμενης οξύτητας τα οξέα:  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ ,  $\text{Cl}_2\text{CHCO}_2\text{H}$ ,  $\text{ClCH}_2\text{CO}_2\text{H}$ . Εξήγηση.

**β)** Τρεις ισομερείς αμίνες με Μ.Τ.  $\text{C}_3\text{H}_9\text{N}$  έχουν τα εξής φασματοσκοπικά δεδομένα:

**i)**  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta=47,1$  ( $\text{CH}_3$ ) ppm, IR: Δεν έχει απορρόφηση από  $3200\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ ,

**ii)**  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta=16,0$  ( $\text{CH}_3$ ),  $37,1$  ( $\text{CH}_3$ ),  $47,2$  ( $\text{CH}_2$ ) ppm, IR:  $3330\text{ cm}^{-1}$ ,

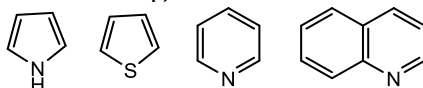
**iii)**  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta=11,4$  ( $\text{CH}_3$ ),  $27,1$  ( $\text{CH}_2$ ),  $44,4$  ( $\text{CH}_2$ ) ppm, IR:  $3291, 3369\text{ cm}^{-1}$ .

Ποιες είναι οι ενώσεις αυτές;
- α)** Να βρεθεί η ένωση που έχει μοριακό ιόν  $\text{M}^+ = 88$  στο MS, στο IR έντονη απορρόφηση στα  $2550\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$  και τα ακόλουθα δεδομένα στο φάσμα  $^1\text{H-NMR}$   $\delta$ :  $1,20$  (d,  $J=7,5\text{ Hz}$ , 6H),  $2,58$  (septet,  $J=7,5\text{ Hz}$ , 1H) ppm και  $^{13}\text{C-NMR}$   $\delta$ :  $18,7, 33,8, 184,0$  ppm.

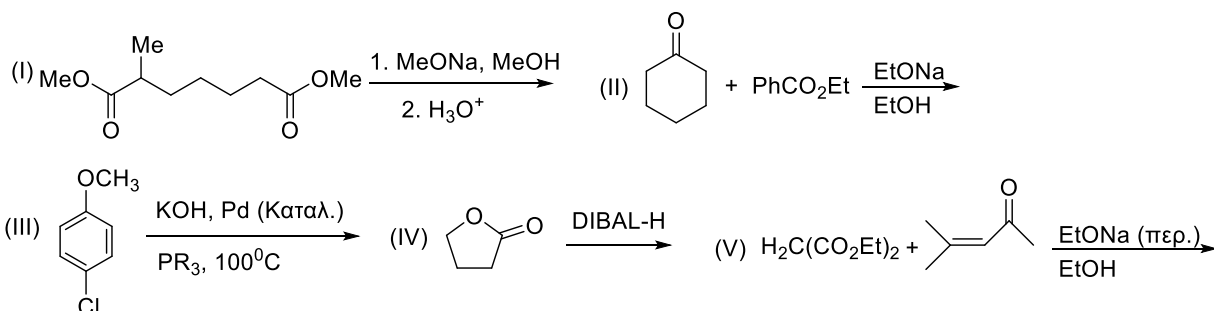
**β)** Με ποια αντιδραστήρια θα γίνουν οι μετασχηματισμοί:  
 (α)  $\gamma$ -βουτυρολακτόνη  $\rightarrow$  4-υδροξυβουτανοϊκός αιθυλεστέρας, (β) βουταναμίδιο  $\rightarrow$  βουταναμίνη,  
 (γ) προπανονιτρίλιο  $\rightarrow$  πεντανόνη-2, (δ) βενζοϊκός αιθυλεστέρας  $\rightarrow$  βενζαλδεΐδη.
- α)** Σύνθεση αμινών με αναγωγική αμίνωση.

**β)** Ποια είναι πιο ισχυρή βάση η ανιλίνη ή η κυκλοεξυλαμίνη; Εξήγηση.
- α)** Από βενζόλιο να παρασκευασθεί: I) 1,2-διυδροξυβενζόλιο, II) 2,6-διβρωμοβενζοϊκό οξύ.

**β)** Σε ποια θέση υποκαθίστανται οι παρακάτω ενώσεις στις αντιδράσεις αρωματικής ηλεκτρονιόφιλης υποκατάστασης και σε ποια θέση οι δύο τελευταίες στις αντιδράσεις αρωματικής πυρηνόφιλης υποκατάστασης:

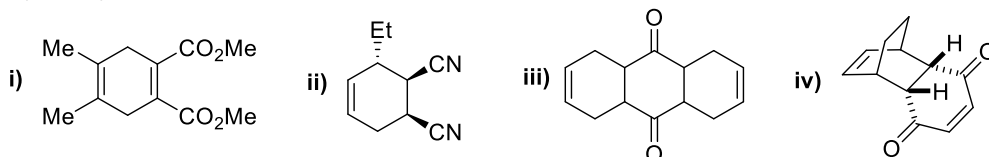


- Να συμπληρωθούν οι αντιδράσεις:



- α)** Γράψτε και εξηγήστε το ενεργειακό διάγραμμα της ηλεκτρονιόφιλης προσθήκης HBr στο 1,3-βουταδιένιο. Πώς η θερμοκρασία επηρεάζει το αποτέλεσμα της αντίδρασης;

**β)** Γράψτε τα αντιδραστήρια που θα χρησιμοποιούσατε για την παρασκευή καθεμιάς από τις ενώσεις μέσω μιας αντίδρασης Diels-Alder.



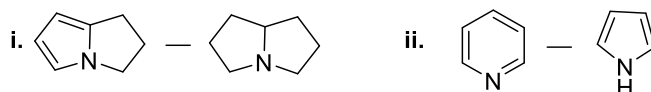
- α)** Σύνθεση της 3-εξανόνης με χρήση του αιθενίου ως μοναδικής πηγής ατόμων άνθρακα. Να γραφούν αναλυτικά οι αντιδράσεις.

**β)** Αναγωγή αλκυνίου σε: **i.** *cis*-αλκένιο και **ii.** *trans*-αλκένιο. Να γραφούν οι αντιδράσεις αναλυτικά.

Με ποια αντιδραστήρια θα πραγματοποιούσατε τις παρακάτω μετατροπές;

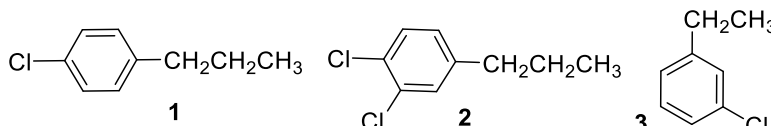


8. α) Σε καθένα από τα παρακάτω ζεύγη ετεροκυκλικών ενώσεων, ποια ένωση αναμένεται να είναι ισχυρότερη βάση; Αιτιολογήστε την απάντησή σας.

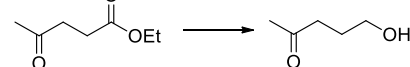


β) Με βάση τα ενεργειακά επίπεδα των μοριακών τροχιακών του, εξηγήστε τον αντιαρωματικό χαρακτήρα του κυκλοβουταδιενίου και αναφέρετε τις φασματοσκοπικές και χημικές ιδιότητές του που το αποδεικνύουν.

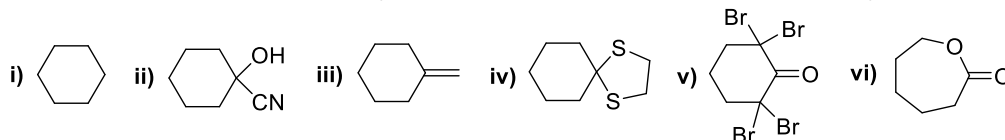
9. α) Ποιοι είναι οι περιορισμοί στην αντίδραση Friedel Crafts; Με πρώτη ύλη βενζόλιο να παρασκευαστούν οι ενώσεις 1-3.



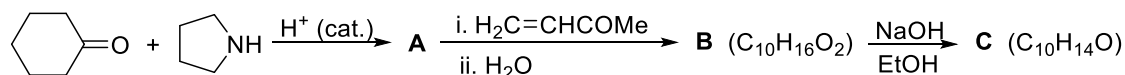
β) Προτείνετε (με αιτιολόγηση) ένα σχήμα για τη μετατροπή:



10. α) Προτείνετε αντιδραστήρια για τη μετατροπή της κυκλοεξανόνης σε καθεμία από τις ενώσεις:



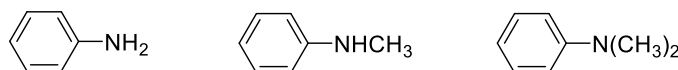
β) Να γραφούν τα προϊόντα στην παρακάτω αλληλουχία αντιδράσεων καθώς και ο μηχανισμός του πρώτου σταδίου. Να ονοματισθούν οι αντιδράσεις κάθε σταδίου.



### Vollhardt (YN09 Νέου προγράμματος)

1. α) Ποιο είναι πιο ισχυρό οξύ στα παρακάτω ζευγάρια οξέων: (i) Το  $\text{HCO}_2\text{H}$  ή το  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ ; (ii) Το  $\text{CH}_3\text{CHClCO}_2\text{H}$  ή το  $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ ; (iii) Το  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$  ή το  $\text{p-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}$ ; Εξήγηση.

β) Να δώσετε τις απορροφήσεις (αν υπάρχουν) στο φάσμα IR των χαρακτηριστικών ομάδων των ενώσεων:



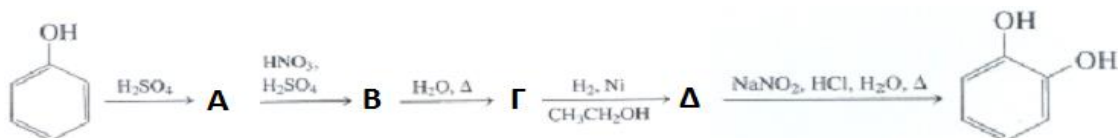
2. α) Σε ποιο από τα οξέα: 4-υδροξυβενζοϊκό οξύ (**A**), 4-μεθυλοβενζοϊκό οξύ (**B**) και 4-νιτροβενζοϊκό οξύ (**Γ**) αντιστοιχούν οι χημικές μετατοπίσεις των αρωματικών τους H: i) 8,30 (d), 8,17 (d), ii) 7,85 (d), 6,83 (d) και iii) 8,0 (d), 7,20 (d); Εξήγηση.

β) Με ποια αντιδραστήρια θα γίνουν οι μετασχηματισμοί: (α) γ-Βουτυρολακτόνη → 4-Υδροξυβουτανάλη, β) Πεντανονιτρίλιο → Πενταναμίνη, (γ) Βενζονιτρίλιο → Ακετοφαινόνη, (δ) Προπανοϊκό οξύ → Προπυλοβενζόλιο.

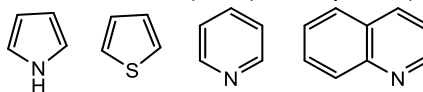
3. α) Αντίδραση Mannich (αντιδραστήρια, μηχανισμός, σημασία).

β) Ποια είναι πιο ισχυρή βάση η ανιλίνη ή η κυκλοεξυλαμίνη; Εξήγηση.

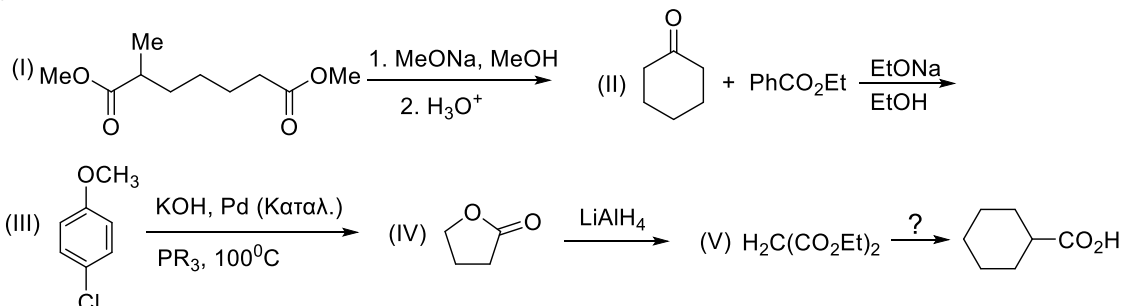
4. α) Να συμπληρωθεί η ακολουθία αντιδράσεων:



**β)** Σε ποια θέση υποκαθίστανται οι παρακάτω ενώσεις στις αντιδράσεις αρωματικής ηλεκτρονιόφιλης υποκατάστασης:



5. Να συμπληρωθούν οι αντιδράσεις:



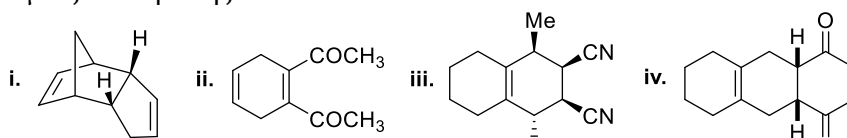
6. **α)** Το 3-χλωροπροπένιο, σε αντίθεση με τα κορεσμένα πρωτοταγή αλογονοαλκάνια, δίσταται σχετικά γρήγορα και υφίσταται ταχύτατη διαλυτόλυση (υποκατάσταση S<sub>N</sub>1). Εξηγήστε το με βάση τα μοριακά τροχιακά του και τη θεωρία του συντονισμού.

**β)** Η υδρόλυση του (*R*)-3-χλωρο-1-βουτενίου δίνει 2-βουτεν-1-όλη καθώς και ρακεμικό μίγμα 3-βουτεν-2-όλης. Ακριβώς τα ίδια προϊόντα λαμβάνονται και από την υδρόλυση του 1-χλωρο-2-βουτενίου. Με έναν μηχανισμό εξηγήστε τον σχηματισμό και τη στερεοχημεία των προϊόντων.

7. **α)** Προτείνετε μία συνθετική πορεία για τη μετατροπή του αιθενυλοβενζολίου (PhCH=CH<sub>2</sub>) σε 1,4-διφαινυλοβουτάνιο (Ph-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-Ph) κάνοντας χρήση και της χημείας των αλκυνίων. Απαιτούνται περισσότερα από ένα στάδια.

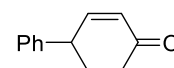
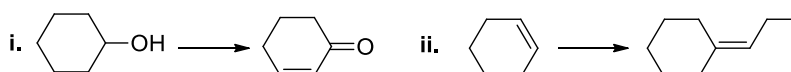
**β)** Σχεδιάστε μία σύνθεση της 3,3-διμεθυλοβουτανάλης, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CCH<sub>2</sub>CHO, από 3,3-διμεθυλο-1-βουτύνιο.

8. **α)** Γράψτε τα αντιδραστήρια που θα χρησιμοποιούσατε για την παρασκευή καθεμιάς από τις ενώσεις μέσω μιας αντίδρασης Diels-Alder.



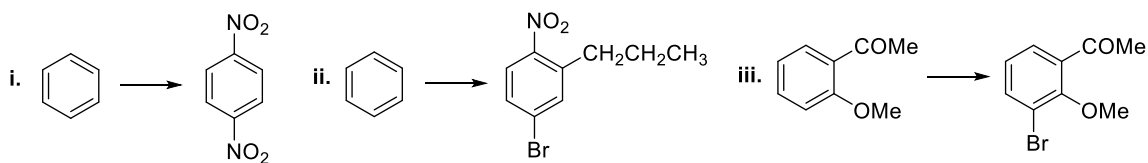
**β)** Εξηγήστε τη διαφορά οξύτητας μεταξύ κυκλοπενταδιενίου (pK<sub>a</sub> = 16) και 1,3,5-κυκλοεπτατριενίου (pK<sub>a</sub> = 39) καθώς επίσης και τον σχηματισμό ενός σταθερού άλατος κατά την αντίδραση του 1,3,5-κυκλοεπτατριενίου με βρώμιο. Γράψτε την αντίδραση.

9. **α)** Με εφαρμογή της χημείας των καρβονυλικών ενώσεων να γίνουν οι μετατροπές:



**β)** Υπάρχουν δύο πιθανές πορείες για τη σύνθεση της 4-φαινυλο-2-κυκλοεξενόνης, μέσω των αντιδράσεων Michael και Robinson. Δείξτε αυτές τις πορείες χρησιμοποιώντας τη ρετροσυνθετική ανάλυση. Ποια από τις δύο είναι αποτελεσματικότερη και γιατί; Γράψτε τις αντιδράσεις της αποτελεσματικότερης σύνθεσης.

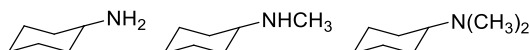
**10. α)** Προτείνετε αποτελεσματικές συνθετικές πορείες για τις ακόλουθες μετατροπές:



### Vollhardt (YN09 Νέου προγράμματος)

**1. α)** Σύγκριση της οξύτητας των α-υδρογόνων των ενώσεων: ακετόνη, οξικός μεθυλεστέρας, ακετυλοχλωρίδιο, *N,N*-διμεθυλακεταμίδιο. Εξήγηση.

**β)** Να δώσετε τις απορροφήσεις (αν υπάρχουν) στο φάσμα IR των χαρακτηριστικών ομάδων των ενώσεων:



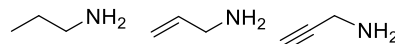
**2. α)** Να βρεθεί η ένωση που παρουσιάζει τα ακόλουθα φασματοσκοπικά δεδομένα. Φάσμα MS,  $m/z$  ( $M^+$  116), IR: απορροφήσεις στα 1710 και 2550-3300  $cm^{-1}$ ,  $^1H$  NMR:  $\delta$ = 0.94 (t,  $J=7,0$  Hz, 6H), 1,59 (m, 4H), 2,36 (quin,  $J=7,0$  Hz, 1H), 12,04 (br s, 1H) ppm,  $^{13}C$ -NMR:  $\delta$ = 11,7, 24,7, 48,7, 183,0 ppm.

**β)** Με ποια αντιδραστήρια θα γίνουν οι μετασχηματισμοί:

(α)  $\gamma$ -βουτυρολακτόνη  $\rightarrow$  1,4-διυδροξυβουτάνιο, (β) βουτανονιτρίλιο  $\rightarrow$  βουτανάλη,

(γ) προπανοϊκό οξύ  $\rightarrow$  προπυλοβενζόλιο, (δ) ακετονιτρίλιο  $\rightarrow$  εξαν-2-όνη

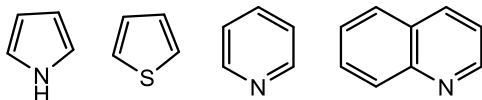
**3. α)** Σύνθεση αμινών με αναγωγική αμίνωση (στάδια αντίδρασης, παραδείγματα, αντιδραστήρια).



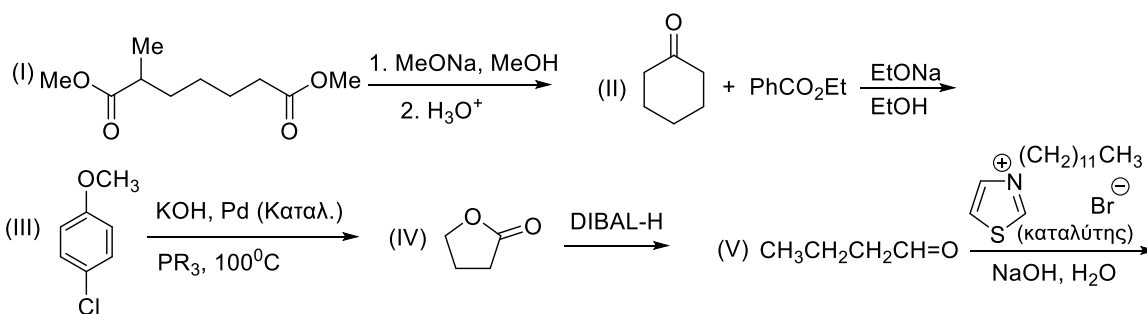
**β)** Ποια από τις τρεις αμίνες είναι πιο ισχυρή βάση; Εξήγηση.

**4. α)** Να παρασκευασθεί: ι) Από φαινόλη :1,2-διυδροξυβενζόλιο, ΙΙ) Από βενζόλιο: 3-ιωδο-1-βρωμοβενζόλιο.

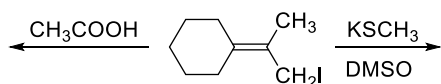
**β)** Σε ποια θέση υποκαθίστανται οι παρακάτω ενώσεις στις αντιδράσεις αρωματικής ηλεκτρονιόφιλης υποκατάστασης:



**5.** Να συμπληρωθούν οι αντιδράσεις:

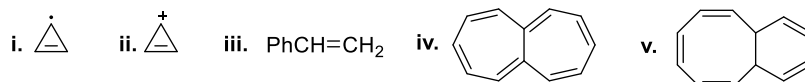


6. Κάνοντας χρήση της χημείας των αλκυνίων να μετατρέψετε το 1-βουτένιο σε α) trans-3-εξένιο, β) βουτανάλη, γ) βουτανόνη, δ) 3-εξυν-1-όλη και ε) 3-εξυν-2-όλη, στ) 1-δευτεριο-1-βουτύλιο. Να γραφούν αναλυτικά οι αντιδράσεις.
7. α) Συμπληρώστε τις αντιδράσεις και αιτιολογήστε το αποτέλεσμα σε κάθε περίπτωση.

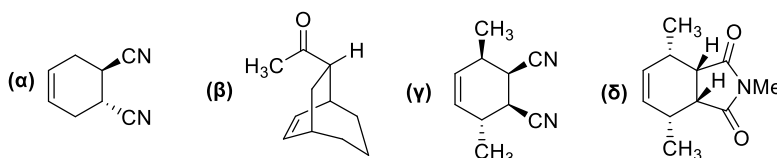


β) Με όρους της θεωρίας των μοριακών τροχιακών εξηγήστε τη μεγαλύτερη οξύτητα του προπενίου ( $pK_a = 40$ ) σε σχέση με το προπάνιο ( $pK_a = 50$ ).

8. α) Τι είναι «π-ρεύμα» δακτυλίου και πώς επηρεάζει τις χημικές μετατοπίσεις στα φάσματα  $^1\text{H}$  NMR και  $^{13}\text{C}$  NMR;
- β) Διατυπώστε τον κανόνα του Hückel για την αρωματικότητα. Ποιες από τις παρακάτω δομές χαρακτηρίζονται ως αρωματικές σύμφωνα με αυτόν τον κανόνα. Αιτιολογήστε τις απαντήσεις.

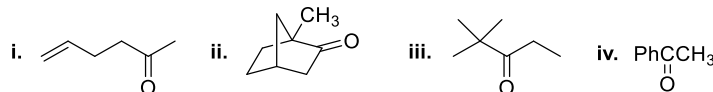


9. α) Προτείνετε μία σύνθεση μέσω αντίδρασης Diels-Alder για καθένα από τα μόρια:



β) Διάκριση μεταξύ της 3-μεθυλο-2-πεντανόνης και της 4-μεθυλο-2-πεντανόνης με φασματοσκοπία μαζών (MS). Εξηγήστε αναλυτικά.

10. α) Δώστε τα δύο θεωρητικώς πιθανά προϊόντα Baeyer-Villiger για καθεμία από τις ακόλουθες ενώσεις. Υποδείξτε ποιο και αιτιολογήστε γιατί σχηματίζεται κατά προτίμηση.



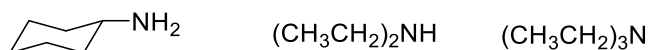
β) Γράψτε το αναμενόμενο κύριο προϊόν της αντίδρασης της 2-κυκλοεξενόνης με καθένα από τα αντιδραστήρια (a)-(e).

(a)  $\text{H}_2$ , Pd,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  (b)  $\text{LiAlH}_4$ ,  $\text{Et}_2\text{O}$  (c)  $\text{KCN}$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  (d)  $\text{CH}_3\text{Li}$ ,  $\text{Et}_2\text{O}$  (e)  $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{CuLi}$ , THF

### Vollhardt (YN09 Νέου προγράμματος)

1. α) Ποιο είναι πιο ισχυρό οξύ στα παρακάτω ζευγάρια οξέων: (i) Το  $\text{HCO}_2\text{H}$  ή το  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ ; (ii) Το  $\text{CH}_3\text{CHClCO}_2\text{H}$  ή το  $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ ; (iii) Το  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$  ή το  $\pi\text{-HOC}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}$ ; Εξήγηση.

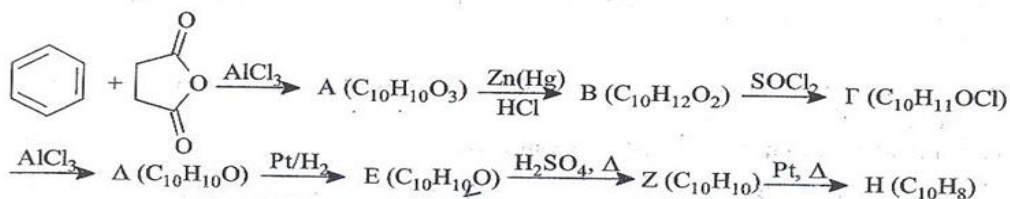
β) Να δώσετε τις απορροφήσεις (αν υπάρχουν) στο φάσμα IR των χαρακτηριστικών ομάδων των ενώσεων:



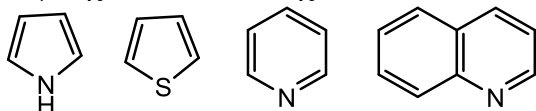
2. α) Σε ποιο από τα οξέα: 4-υδροξυβενζοϊκό οξύ (A), 4-μεθυλοβενζοϊκό οξύ (B) και 4-νιτροβενζοϊκό οξύ (Γ) αντιστοιχούν οι χημικές μετατοπίσεις των αρωματικών τους H: i) 8,30 (d), 8,17 (d), ii) 7,85 (d), 6,83 (d) και iii) 8,0 (d), 7,20 (d); Εξήγηση.

β) Με ποια αντιδραστήρια θα γίνουν οι μετασχηματισμοί: (α)  $\gamma$ -Βουτυρολακτόνη  $\rightarrow$  4-Υδροξυβουτανάλη, β) Βουτανονιτρίλιο  $\rightarrow$  Βουταναμίνη, (γ) Βενζονιτρίλιο  $\rightarrow$  Ακετοφαινόνη, (δ) Δεκανοϊκός αιθυλεστέρας  $\rightarrow$  δεκανοϊκός μεθυλεστέρας.

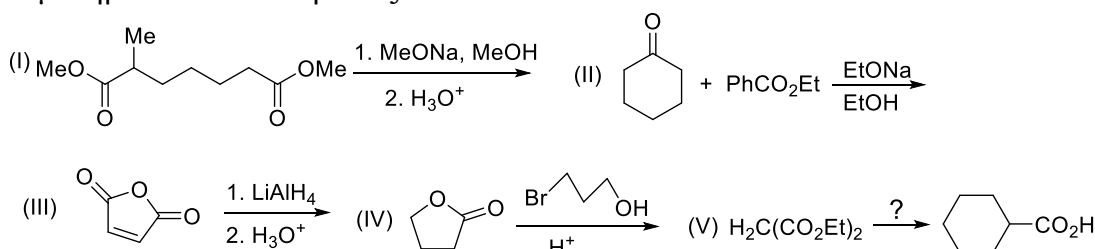
3. α) Σύνθεση αμινών με αναγωγική αμίνωση.  
 β) Ποια είναι πιο ισχυρή βάση η ανιλίνη ή η κυκλοεξυλαμίνη; Εξήγηση.
4. α) Να συμπληρωθεί η ακολουθία αντιδράσεων:



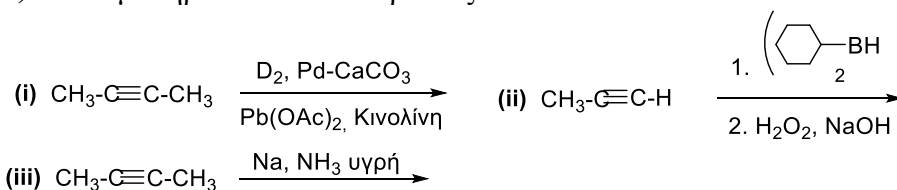
β) Σε ποια θέση υποκαθίστανται οι παρακάτω ενώσεις στις αντιδράσεις αρωματικής ηλεκτρονιόφιλης υποκατάστασης:



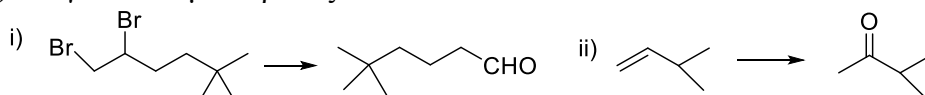
5. Να συμπληρωθούν οι αντιδράσεις:



6. α) Να συμπληρωθούν οι αντιδράσεις:

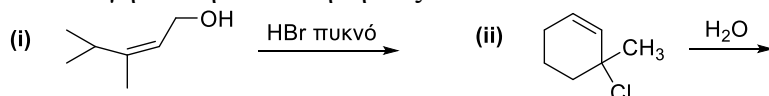


β) Να γίνουν οι μετατροπές:

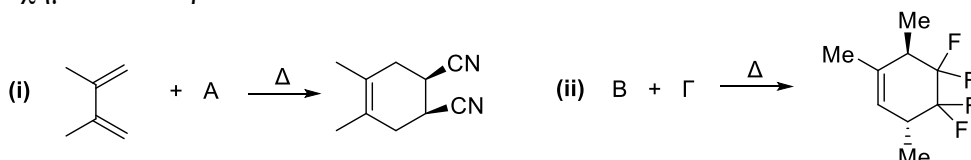


7. α) Επίδραση της θερμοκρασίας στην κατανομή των προϊόντων προσθήκης HBr στο 1,3-βουταδιένιο. Δώστε την ερμηνεία χρησιμοποιώντας ενεργειακό διάγραμμα.

β) Γράψτε το κύριο προϊόν (ή προϊόντα) για καθεμία από τις ακόλουθες αντιδράσεις. Αιτιολογήστε την απάντησή σας.



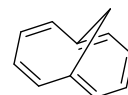
8. α) Να συμπληρωθούν οι δομές των προϊόντων ή των πρώτων υλών που λείπουν στα ακόλουθα σχήματα αντιδράσεων Diels-Alder.



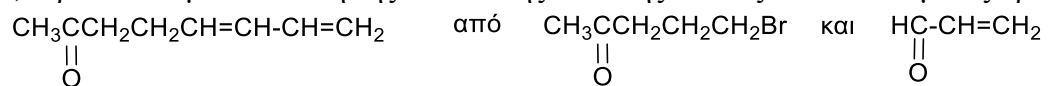
β) Από τολουόλιο να συντεθεί η 2-μεθυλο-5-χλωρο-1,3-βενζολοδιαμίνη. Γράψτε αναλυτικά τις αντιδράσεις και σχολιάστε συνοπτικά την προτεινόμενη πορεία.

9. α) Τι είναι «π-ρεύμα» δακτυλίου και πώς επηρεάζει τις χημικές μετατοπίσεις στα φάσματα  $^1\text{H}$  NMR και  $^{13}\text{C}$  NMR;

β) Το 1,6-μεθανο[10]αννουλένιο (σχήμα παραπλεύρως) εμφανίζει στο  $^1\text{H}$  NMR κορυφές σε  $\delta = 7,10$  (8 H) και  $-0,50$  (2 H) ppm. Να αποτιμηθεί το φάσμα. Είναι αυτό το φάσμα ενδεικτικό αρωματικού χαρακτήρα; Εξηγήστε.



10. α) Προτείνετε μία σύνθεση της ακόλουθης διενόνης από τις υποδεικνυόμενες πρώτες ύλες.



β) Γράψτε τα προϊόντα της καταλυόμενης (i) από οξύ και (ii) από βάση βρωμίωσης της κυκλοεξανόνης. Εξηγήστε το αποτέλεσμα των δύο αντιδράσεων.

Vollhardt (YN09 Νέου προγράμματος)