

Προτεινόμενα Θέματα εξετάσεων στο Μάθημα Οργανική Χημεία

Τα περισσότερα θέματα που παρουσιάζονται στις επόμενες σελίδες είναι λυμένα. Τα υπόλοιπα επιλύονται κυρίως χωρίς δυσκολία με τη μελέτη των διαφανειών των παραδόσεων του θεωρητικού μαθήματος. Ορισμένα θα απαιτήσουν και τη χρήση του διδακτικού εγχειριδίου που έχετε επιλέξει. Η προσπάθεια επίλυσής και εκμάθησης των θεμάτων θα έχει ως συνέπεια τη καλύτερη αφομοίωση της ύλης.

Ο εμπλουτισμός της σελίδας θα είναι συνεχής μέχρι να καλυφθούν όλα τα Κεφάλαια του μαθήματος. Κάθε υπόδειξη για τυχόν λάθη, παραλείψεις ή για περισσότερες διευκρινήσεις είναι αποδεκτή με ευχαρίστηση. Σας εύχομαι καλή δουλειά.

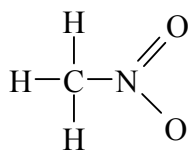
Δρ Χάρης Σεμιδαλάς
Τακτικός Επίκουρος Καθηγητής ΑΤΕΙ Αθηνών
chsemid@teiath.gr

ΘΕΜΑ 1^ο

Το 2005 οι γνωστές οργανικές ενώσεις πλησίαζαν τα 30.000.000. Δώστε μια εξήγηση αυτού του μεγάλου αριθμού.

ΘΕΜΑ 2^ο

- A) Τι ονομάζεται τυπικό φορτίο;
B) Δίδεται ο συντακτικός τύπος του νιτρομεθανίου:



Συμπληρώστε την ηλεκτρονική δομή Lewis του νιτρομεθανίου, υποδεικνύοντας όλα τα μονήρη ζεύγη ηλεκτρονίων.

Γ) Υπολογίστε το τυπικό φορτίο κάθε ατόμου στο νιτρομεθάνιο.

ΘΕΜΑ 3^ο

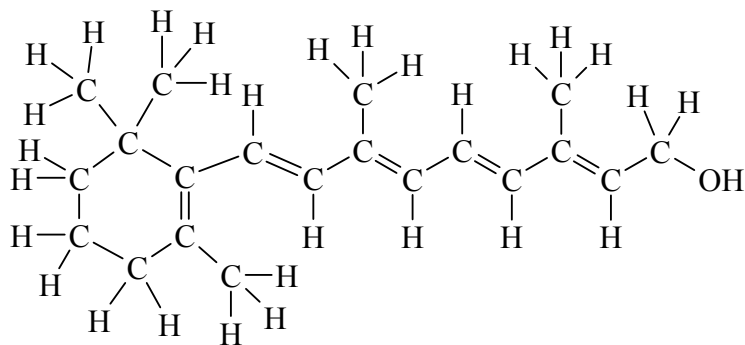
- A) Δώστε τον ορισμό της συντακτικής ισομέρειας και γράψτε ένα παράδειγμα συντακτικής ισομέρειας δικής σας επιλογής.
B) Ορισμός συζυγιακού φαινομένου. Γράψτε τις δομές συντονισμού για το χλωροβενζόλιο και το βενζονιτρίλιο. Τί είδους φαινόμενο και γιατί εμφανίζει η κάθε μια λειτουργική ομάδα των δυο ενώσεων;
Γ) Γιατί γράφουμε τις δομές συντονισμού;

ΘΕΜΑ 4^ο

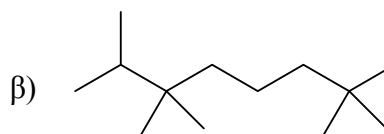
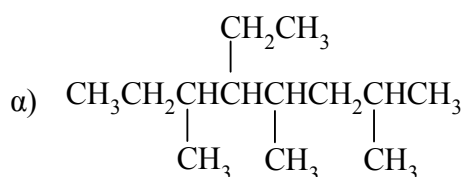
- A) Ορισμός διπολικής ροπής. Ποιά είναι η ικανή και αναγκαία συνθήκη για να εμφανίζει ένα οργανικό μόριο διπολική ροπή;
B) Δίδονται τα μόρια CCl_4 και CH_2Cl_2 . Να τα ονομάσετε, να τα σχεδιάσετε σε τρεις διαστάσεις και να εκτιμήσετε ποιο από αυτά έχει διπολική ροπή μηδέν και ποιο διάφορη του μηδενός. Να αιτιολογήσετε πλήρως την απάντησή σας.
Γ) Πως υπολογίζεται πειραματικά η διπολική ροπή;

ΘΕΜΑ 5^ο

- A) Δώσατε τη σκελετική δομή και τον μοριακό τύπο της Βιταμίνης Α:



B) Δώσατε ένα αποδεκτό όνομα κατά IUPAC για τις ακόλουθες ενώσεις (α) και (β). Αιτιολογήσατε την αρίθμηση των αλυσίδων λαμβάνοντας υπόψη τους κατάλληλους κανόνες.



ΘΕΜΑ 6^ο

A) Γράψατε και ονομάσατε κατά IUPAC τα ισομερή ανοιχτής αλυσίδας του τύπου C_6H_{14} .
 B) Ποιό από αυτά εμφανίζει το υψηλότερο σημείο ζέσεως και ποιό το χαμηλότερο; Αιτιολογήσατε την απάντησή σας.

ΘΕΜΑ 7^ο

A) Πότε μπορεί να αναπτυχθεί ο δεσμός υδρογόνου σε ένα οργανικό μόριο;
 B) Δώστε τους ορισμούς και παραδείγματα του ενδομοριακού και διαμοριακού δεσμού υδρογόνου.
 Γ) Αναφέρετε δυο ιδιότητες των μορίων που επηρεάζονται και πώς από το δεσμό υδρογόνου;

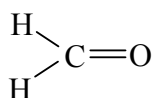
ΘΕΜΑ 8^ο

Γράψατε την πλέον σταθερή δομή Lewis για τις ακόλουθες ενώσεις:

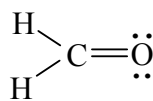
A) Φορμαλδεΐδη
 B) Τετραφθοροαιθυλένιο
 Γ) Ακρυλονιτρίλιο, $\text{C}_3\text{H}_3\text{N}$ (Είναι η πρώτη ύλη για την παραγωγή των ακρυλικών ινών όπως το Orlon και το Acrilan).

Λύση

Η φορμαλδεΐδη έχει μοριακό τύπο CH_2O . Και τα δύο υδρογόνα συνδέονται με τον άνθρακα. Κάθε υδρογόνο συνεισφέρει ένα ηλεκτρόνιο σθένους, ο άνθρακας τέσσερα, και το οξυγόνο έξι, για το σύνολο των δώδεκα ηλεκτρονίων σθένους. Επειδή τα δυο υδρογόνα συνδέονται με τον άνθρακα ο οποίος σχηματίζει τέσσερεις δεσμούς στις σταθερές του ενώσεις, προκύπτει ότι ενώνεται με το οξυγόνο με ένα διπλό δεσμό. Η προκύπτουσα μερική δομή διαθέτει οχτώ από τα δώδεκα ηλεκτρόνια. Προστίθενται δυο μονήρη ζεύγη ηλεκτρονίων πάνω στο οξυγόνο για να συμπληρωθεί η δομή Lewis της φορμαλδεΐδης.

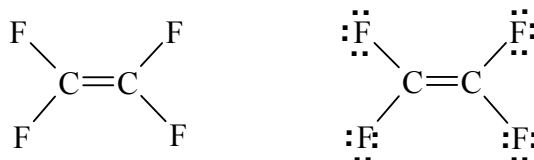


Μερική δομή που δείχνει τους ομοιοπολικούς δεσμούς.



Πλήρης δομή Lewis.

(β) Το τετραφθοροαιθυλένιο έχει μοριακό τύπο C_2F_4 . Κάθε άνθρακας συνεισφέρει τέσσερα ηλεκτρόνια σθένους, και κάθε φθόριο συνεισφέρει επτά. Έτσι, το C_2F_4 έχει 36 ηλεκτρόνια σθένους. Ο κανόνας της οκτάδας ικανοποιείται για τον άνθρακα μόνο όταν οι δύο άνθρακες είναι συνδεδεμένοι με έναν διπλό δεσμό και υπάρχουν δύο φθόρια σε κάθε άνθρακα. Το σχήμα των συνδέσεων που φαίνεται (κάτω αριστερά) αποδίδει τα 12 ηλεκτρόνια. Τα υπόλοιπα 24 ηλεκτρόνια μοιράζονται εξ ίσου μεταξύ των τεσσάρων φθορίων (έξι ανά κάθε άτομο φθορίου). Η πλήρης δομή Lewis φαίνεται κάτω δεξιά.

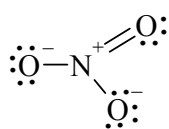


(γ) Επειδή το πρόβλημα σημειώνει ότι τα άτομα στο C_3H_3N συνδέονται με τη σειρά CCCN και όλα τα υδρογόνα ενώνονται με τον άνθρακα, η μόνη σειρά των συνδέσεων μπορεί να δείχτει κάτω αριστερά έτσι ώστε να έχει κάθε άνθρακας τέσσερις δεσμούς. Τρεις άνθρακες συνεισφέρουν 12 ηλεκτρόνια σθένους, τρία υδρογόνα συνεισφέρουν 3, και το άζωτο συνεισφέρει 5, για το σύνολο των 20 ηλεκτρονίων σθένους. Οι εννέα δεσμοί που δείχνονται στη μερική δομή αντιστοιχούν σε 18 ηλεκτρόνια. Επειδή ο κανόνας της οκτάδας ικανοποιείται για τον άνθρακα, προσθέτουμε τα υπόλοιπα δυο ηλεκτρόνια ως ένα αδесμικό ζεύγος στο άζωτο. Επομένως, η πλήρης δομή Lewis είναι κάτω δεξιά.

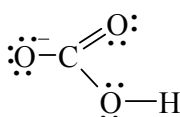


ΘΕΜΑ 9^ο

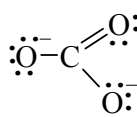
Ο ηλεκτρονικός αποεντοπισμός μπορεί να είναι σημαντικός σε ιόντα καθώς και σε ουδέτερα μόρια. Χρησιμοποιώντας κυρτά βέλη, δείξτε πως μια εξίσου σταθερή δομή συντονισμού μπορεί να παραχθεί για κάθε ένα από τα ακόλουθα ανιόντα:



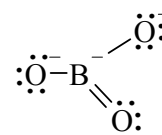
(α)



(β)



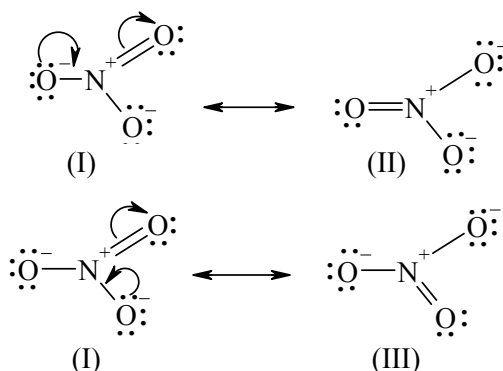
(γ)



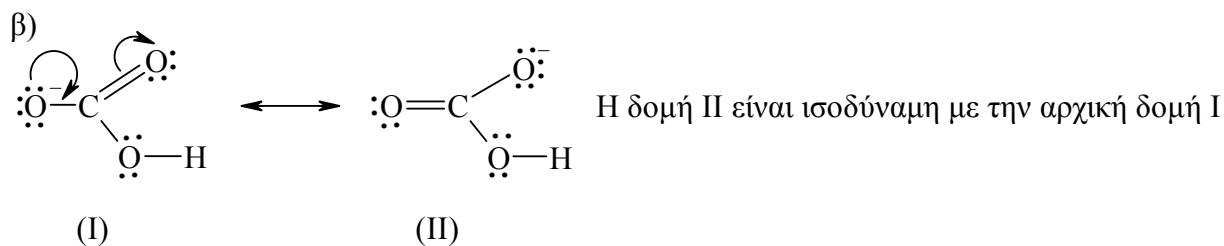
(δ)

Λύση

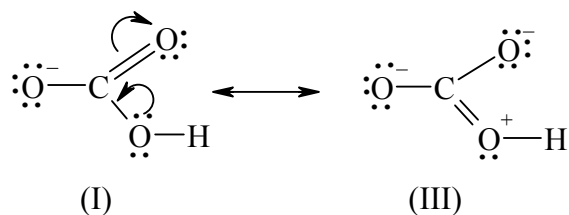
α) Όταν χρησιμοποιούμε κυρτά βέλη για να αναπαραστήσουμε την αναδιοργάνωση των ηλεκτρονίων, αρχίζουμε από μια περιοχή υψηλής ηλεκτρονικής πυκνότητας, κατά προτίμηση από ένα άτομο που είναι αρνητικά φορτισμένο. Μετακινούμε τα ηλεκτρονικά ζεύγη μέχρι να προκύψει ορθή δομή Lewis. Φροντίζουμε να ισχύει ο κανόνας της οκτάδας για κάθε άτομο μόλις γίνει η μετακίνηση των ηλεκτρονικών ζευγών. Για το νιτρικό ιόν αυτό επιτυγχάνεται με δυο τρόπους:



Όπως φαίνεται προκύπτουν τρεις δυνατές δομές Lewis για το νιτρικό ιόν (I, II και III). Το αρνητικό φορτίο μοιράζεται εξίσου και στα τρία οξυγόνα.

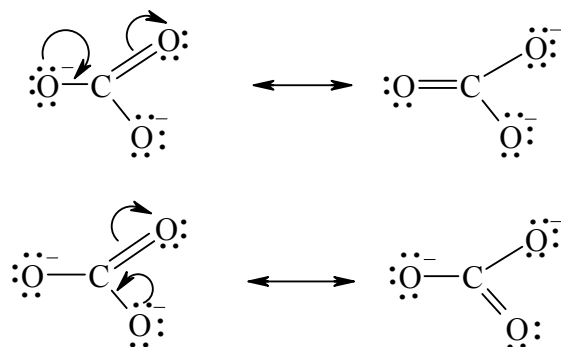


Η αλληλεπίδραση συντονισμού που εμφανίζεται για το όξινο ανθρακικό ιόν είναι σημαντικότερη από εκείνη που περιλαμβάνει αποεντοπισμό του μονήρους ζεύγους ηλεκτρονίων στην ομάδα OH:

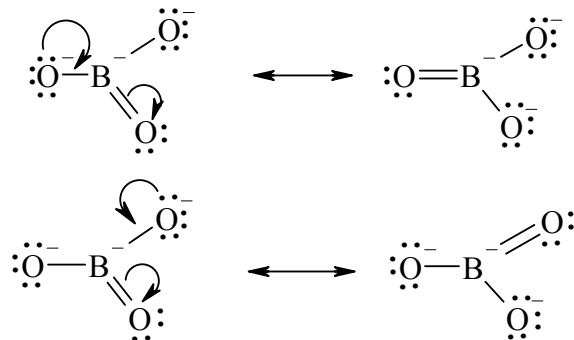


Η δομή III δεν είναι ισοδύναμη με την αρχική δομή I, επειδή εμφανίζει διαχωρισμό θετικού και αρνητικού φορτίου και επομένως δεν είναι τόσο σταθερή.

γ) Τα τρία οξυγόνα είναι ισοδύναμα στο ανθρακικό ιόν. Καθένα αρνητικό οξυγόνο μπορεί να χρησιμεύσει ως δότης ηλεκτρονίων.

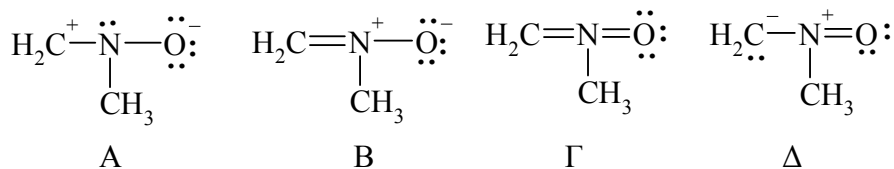


δ) Ο συντονισμός στο βορικό ιόν είναι ανάλογος με εκείνον στο ανθρακικό ιόν:



ΘΕΜΑ 10^ο

Μεταξύ των κατωτέρω δομών υπάρχει κάποια που είναι λανθασμένη. Να την υποδείξετε αφού αιτιολογήσετε την επιλογή σας:



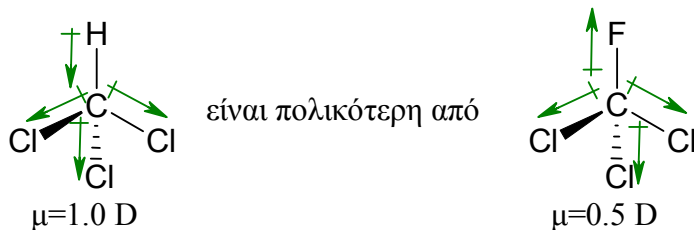
ΘΕΜΑ 11°

Ποιά ένωση σε κάθε ένα ζεύγος που ακολουθεί θα περιμένετε να έχει τη μεγαλύτερη διπολική ροπή μ ; Γιατί; Χρησιμοποιήσατε και ανύσματα για να δείξετε τις επί μέρους διπολικές ροπές κάθε μορίου.

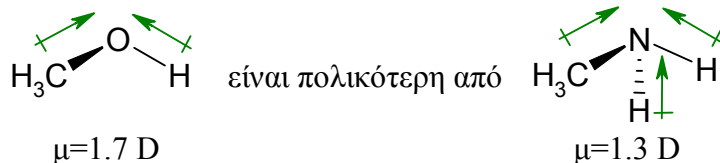
α) CHCl_3 ή CCl_3F β) CH_3NH_2 ή CH_3OH γ) CH_3NH_2 ή CH_3NO_2 δ) $(\text{CH}_3)_3\text{CH}$ ή $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$

Λύση

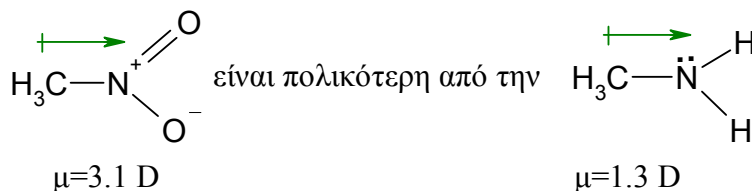
α) Ο δεσμός C-F στο CCl_3F αντιτίθεται στην πόλωση των χλωρίων. Ο δεσμός C-H στο CHCl_3 ενισχύει το φαινόμενο. Επομένως το CHCl_3 έχει τη μεγαλύτερη διπολική ροπή.



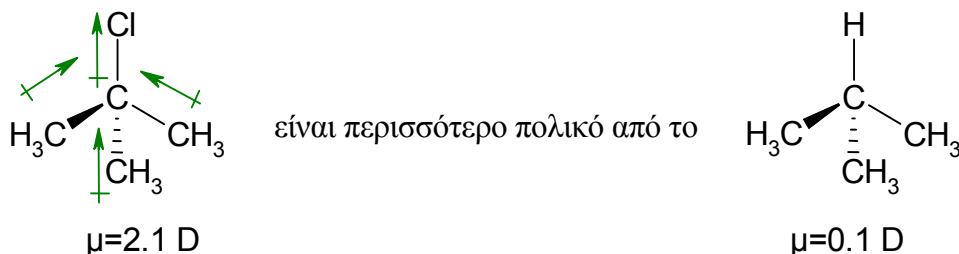
β) Το οξυγόνο είναι περισσότερο ηλεκτραρνητικό από το άζωτο· οι δεσμοί του με τον άνθρακα και το υδρογόνο είναι πολικότεροι από τους αντίστοιχους που σχηματίζει το άζωτο.



γ) Η δομή Lewis για το CH_3NO_2 έχει τυπικό φορτίο +1 στο άζωτο, κάνοντάς το να έχει μεγαλύτερη ικανότητα έλξης ηλεκτρονίων από το αφορτιστο άζωτο της μεθυλαμίνης.



δ) Ο δεσμός άνθρακα-χλωρίου είναι ισχυρά πολικός· οι δεσμοί άνθρακα-υδρογόνου και άνθρακα-άνθρακα είναι μόνο ασθενώς πολικοί.



Θέμα 12°

Για το νιτρώδες μεθύλιο η συνδετικότητα είναι CONO . Να γραφούν δυο δομές Lewis διαφορετικής ενέργειας. Ποια από αυτές είναι η ασταθέστερη; Δικαιολογήστε την απάντησή σας. Οι δομές αυτές αποτελούν δομές συντονισμού; Εξηγήσατε.

Θέμα 13^ο

α) Αιτιολογήσατε την ακόλουθη πρόταση: Οι δεσμοί που περιλαμβάνουν υβριδικά τροχιακά sp^3 είναι ισχυρότεροι από εκείνους που περιλαμβάνουν αλληλεπικάλυψη $s-s$ ή $p-p$ ατομικών τροχιακών.

β) Τι είδους τροχιακά χρησιμοποιεί κάθε άνθρακας στο μόριο του αιθυλενίου για να σχηματίσει τους δεσμούς C-C και C-H; Πώς ονομάζονται αυτοί οι δεσμοί; Σχεδιάσατε τα τροχιακά που εμπλέκονται στους δεσμούς αυτών.

Θέμα 14^ο

α) Να γραφούν οι σκελετικοί συντακτικοί τύποι των ενώσεων: οκτάνιο, 2-μεθυλοεπτάνιο και 2,2,3,3-τετραμεθυλοβουτάνιο. Ποια ένωση έχει το υψηλότερο και ποια το χαμηλότερο σημείο ζέσεως; Ποιά έχει τη μεγαλύτερη θερμότητα καύσεως και ποια έχει τη μικρότερη; Αιτιολογήσατε τις απαντήσεις σας.

β) Δώστε τη πλαγιογωνιακή αναπαράσταση της διαβαθμισμένης διαμόρφωσης του αιθανίου καθώς και την αντίστοιχη προβολή Newman.

γ) Ποια είναι τα πλεονεκτήματα των προβολών Newman;

Θέμα 15^ο

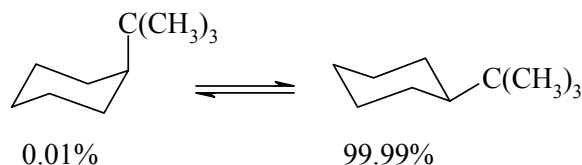
α) Τι σημαίνουν οι όροι *anti* και *gauche*; Δώστε ένα παράδειγμα για τον κάθε όρο.

β) Η εκλειπτική διαμόρφωση του αιθανίου είναι κατά 12 kJ/mole ασταθέστερη από τη διαβαθμισμένη. Γιατί;

γ) Τι σημαίνει ο όρος χωροδιατακτική αναστροφή δακτυλίου στο κυκλοεξάνιο;

Θέμα 16^ο

Δίδεται η ακόλουθη ισορροπία:



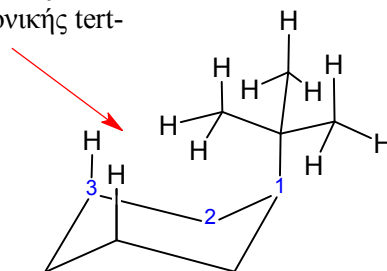
Δώσατε μια ερμηνεία της σχεδόν ποσοτικής μετατροπής του αξονικού μονοϋποκατεστημένου κυκλοεξανίου σε ισημερινό μονοϋποκατεστημένο προϊόν.

Λύση

Είναι γνωστό πως η πλέον σταθερή διαμόρφωση για το κυκλοεξάνιο όσο και για τα παράγωγά του είναι η διαμόρφωση του ανακλίντρου.

Στο συγκεκριμένο μονοϋποκατεστημένο κυκλοεξάνιο η ογκώδης αξονική τριτοταγής βουτυλομάδα φέρει τρία μεθύλια που είναι συνωστισμένα σε μεγάλο βαθμό λόγω της στενής προσέγγισης προς τα δυο αξονικά υδρογόνα που ευρίσκονται από την ίδια πλευρά του δακτυλίου (βλέπε κατωτέρω σχήμα). Πρόκειται για υδρογόνα που ευρίσκονται στη θέση 3 (όπως και να αριθμήσουμε το δακτύλιο).

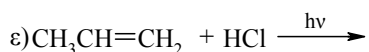
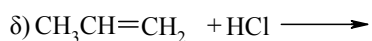
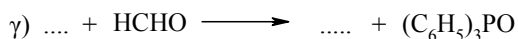
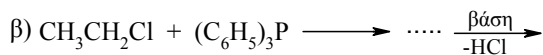
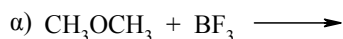
Τάση van der Waals που οφείλεται σε 1,3 διαξονικές απώσεις H και μεθυλομάδων της αξονικής tert-βουτυλομάδας.



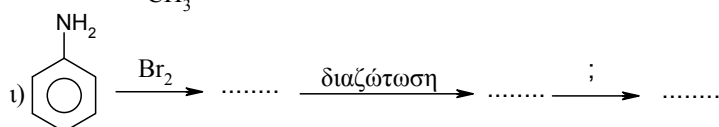
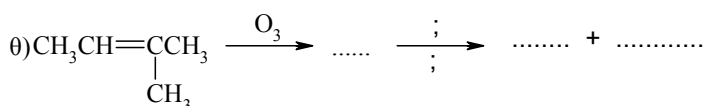
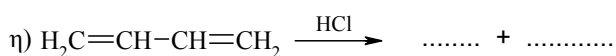
Έτσι, δημιουργείται μια 1,3-διαξονική απώθηση που είναι τάση Van der Waals. Ως εκ τούτου η tert-βουτυλο ομάδα γίνεται ισημερινή όπου ελαχιστοποιούνται οι 1,3-διαξονικές απώσεις.

Θέμα 17°

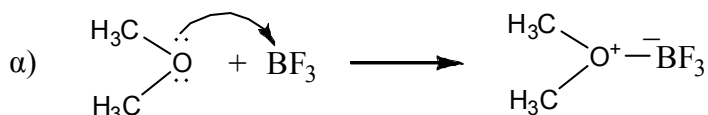
Να συμπληρωθούν οι ακόλουθες αντιδράσεις, να αναγραφούν οι απαραίτητες συνθήκες εκεί που υπάρχουν ερωτηματικά και να ονομαστούν τα προϊόντα:



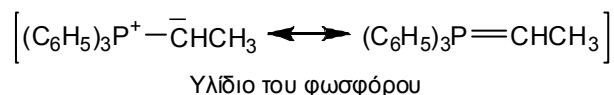
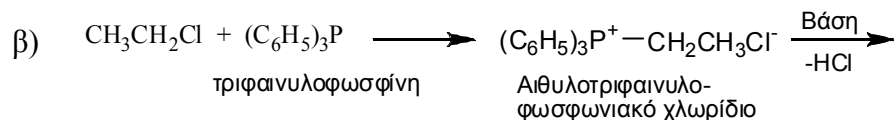
ζ) Γιατί λέμε ότι το προϊόν της αντίδρασης ε είναι αντι-Μαρκόβνικοβ;



Λύση

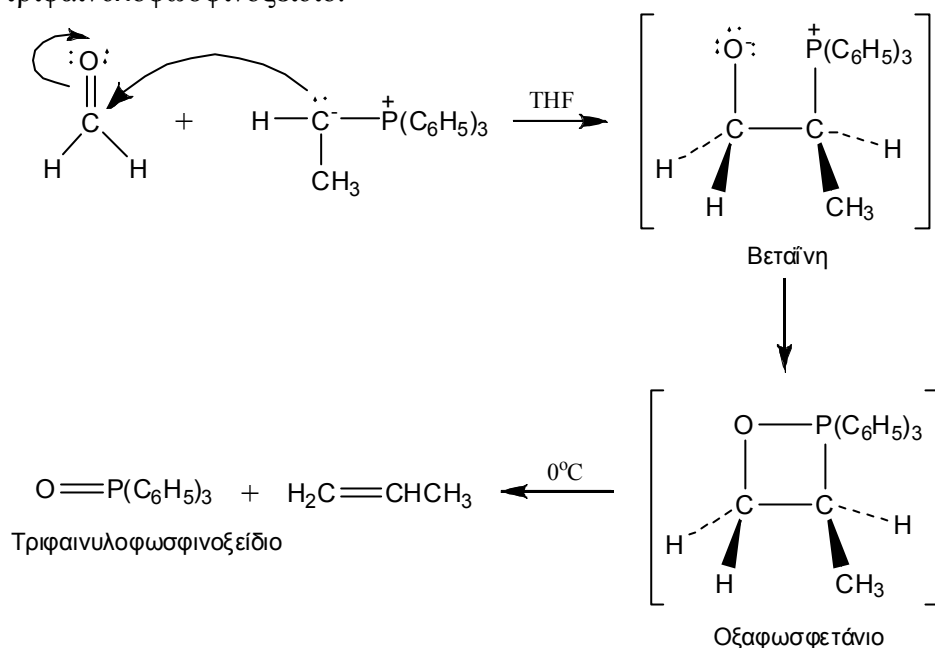


Ο διμεθυλαιθέρας είναι μια βάση Lewis διότι διαθέτει ένα ηλεκτρονικό ζεύγος στο οξύ κατά Lewis τριφθοριούχο βόριο. Δημιουργείται έτσι ένας ομοιοπολικός δεσμός και ένα εσωτερικό άλας.

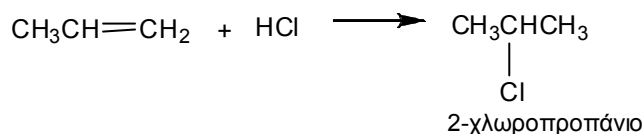


Η ανωτέρω αντίδραση είναι η πρώτη που σχετίζεται με τη μέθοδο δυο συστατικών, γνωστή ως αντίδραση Wittig (Βίτιχ). Παρασκευάζονται αλκένια και άλλες ακόρεστες ενώσεις με τον διπλό δεσμό στη θέση που επιθυμούμε. Χρησιμοποιούνται ως πρώτες ύλες αλκυλαλογονίδια και καρβονυλικές ενώσεις. Το αιθυλοχλωρίδιο αντιδρά πρώτα με την τριφαινυλοφωσφίνη $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$, που είναι άριστο πυρηνόφιλο, και δίνει το σταθερό φωσφωνιακό άλας. Αυτό με την επίδραση βάσεων υφίσταται αφυδραλογόνωση και μετατρέπεται σε παράγωγο του φωσφόρου που ονομάζεται υλίδιο.

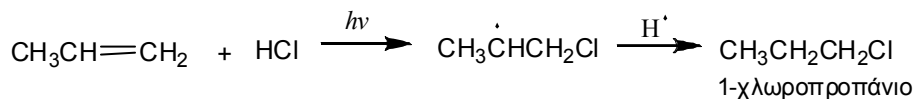
γ) Το υλίδιο του φωσφόρου θα αντιδράσει με τη φορμαλδεύδη και θα σχηματίσει ένα διπολικό ενδιάμεσο που ονομάζεται βεταΐνη. Η τελευταία αντιδρά περαιτέρω για να σχηματίσει το οξαφωσφετάνιο. Στους -80°C το οξαφωσφετάνιο είναι σταθερό σε διάλυμα. Κατά τη θέρμανσή του στους 0°C , αποσυντίθεται για να δώσει προπένιο και τριφαινυλοφωσφινόξείδιο.



δ) Επειδή το αλκένιο δεν είναι συμμετρικό θα ισχύει ο κανόνας Markovnikov. Επομένως το αλογόνο θα προστεθεί στον άνθρακα που έχει τα λιγότερα υδρογόνα ή διαφορετικά στον άνθρακα που είναι περισσότερο υποκατεστημένος:



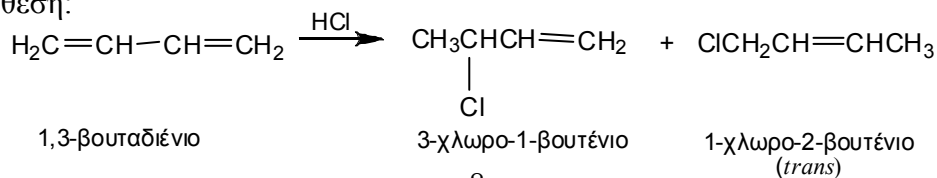
ε) Κατά την προσθήκη αερίου υδροχλωρίου με φωτοχημικές συνθήκες ακολουθείται μηχανισμός ελευθέρων ριζών. Αρχικά, αφού προηγηθεί η ομόλυση του υδροχλωρίου, γίνεται πρόσληψη ατομικού χλωρίου και σχηματίζεται μια ενδιάμεση ρίζα αλκυλοχλωριδίου:

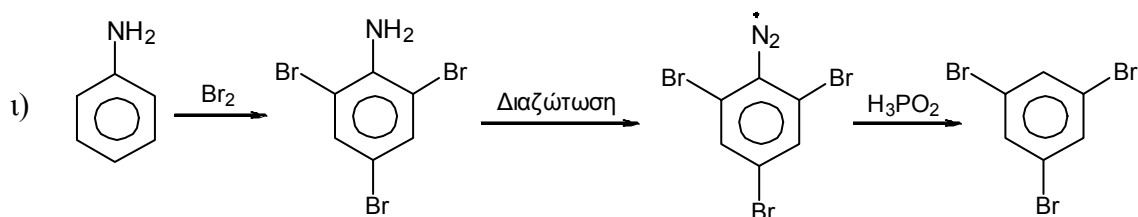
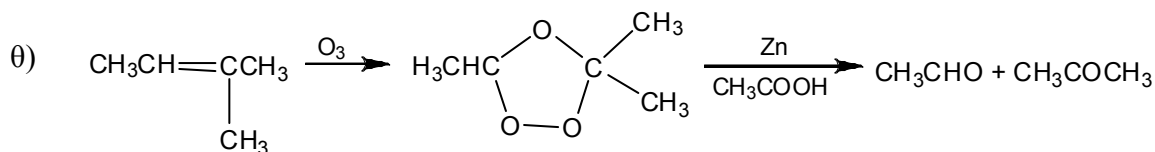


ζ) Στο τελικό προϊόν του ερωτήματος ε δεν ισχύει ο κανόνας του Markovnikov, αφού προκύπτει το αλκυλοχλωρίδιο στο οποίο το χλώριο έχει συνδεθεί με τον C που φέρει τα περισσότερα υδρογόνα (τον λιγότερο υποκατεστημένο), δηλαδή προϊόν αντι-Markovnikov.

Η προσθήκη υδραλογόνων κατά αντι-Markovnikov δίνει προϊόντα στα οποία σχηματίζεται η σταθερότερη ελεύθερη ρίζα. Ακολουθείται η σειρά όπως και στα καρβοκατιόντα: $\text{R}_3\text{C} > \text{R}_2\text{CH} > \text{RCH}_2$

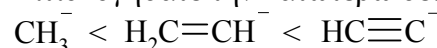
η) Το 1,3 βουταδιένιο είναι ένα συζυγιακό διένιο στο οποίο εκτός από την 1,2-προσθήκη γίνεται και 1,4-προσθήκη, με αποτέλεσμα τον σχηματισμό και ενός δεύτερου, ισομερούς προϊόντος. Στο προϊόν αυτό η προσθήκη λαμβάνει χώρα στα άτομα C1 και C4 του διενικού σκελετού, ενώ παράλληλα ο ένας π δεσμός ανορθώνεται και ο άλλος μετατοπίζεται σε γειτονική θέση:





Θέμα 18^ο

Αιτιολογήσατε την κατωτέρω σειρά όξινο χαρακτήρα των καρβανιόντων:



Λύση

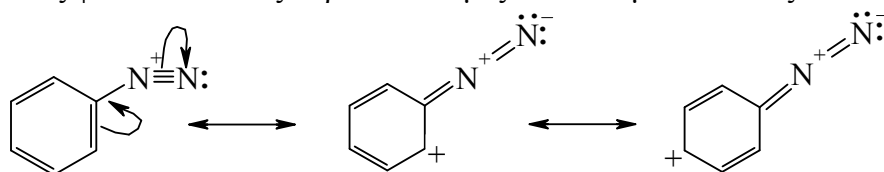
Το ακετυλενικό ανιόν είναι το πιο όξινο επειδή το ηλεκτρονικό του ζεύγος ευρίσκεται σε τροχιακό sp , δηλαδή με μεγαλύτερο χαρακτήρα s (50%) από τα άλλα ανιόντα (CH_3^- με sp^3 και $\text{CH}=\text{CH}^-$ με sp^2). Η επιφάνεια των sp τροχιακών, καθώς και η ενέργειά τους, είναι οι μικρότερες από τα τροχιακά sp^2 και sp^3 , με συνέπεια τα ηλεκτρόνια να βρίσκονται πλησιέστερα στον θετικά φορτισμένο πυρήνα και να υφίστανται μεγαλύτερη σταθεροποίηση λόγω μεγαλύτερης ηλεκτροστατικής έλξης. Όσο σταθερότερο είναι ένα καρβανιόν τόσο ευκολότερα σχηματίζεται και τόσο πιο όξινη είναι η ένωση από την οποία αποσπάται το πρωτόνιο.

Θέμα 19^ο

Η πρόταση που ακολουθεί είναι ορθή ή λανθασμένη; Αιτιολογείστε την απάντησή σας. «Τα αρωματικά διαζωνιακά άλατα είναι σταθερότερα από τα αντίστοιχα αλειφατικά τους ανάλογα».

Λύση

Η πρόταση είναι ορθή. Ο λόγος της σχετικής σταθερότητας των ArN_2^+X^- ως προς τα αλειφατικά, είναι ότι το εντοπισμένο θετικό φορτίο του αζώτου διασπείρεται και στα δυο άτομα του αζώτου, και επιπλέον μπορεί να εμφανιστεί και σε θέσεις ορθο- και παρα- του δακτυλίου, όπως φαίνεται από τις παρακάτω δομές συντονισμού του διαζωνιακού κατιόντος:



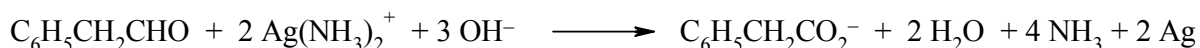
Θέμα 20^ο

Περιγράψτε μια απλή χημική εξέταση με την οποία μπορεί να γίνει διάκριση μεταξύ:

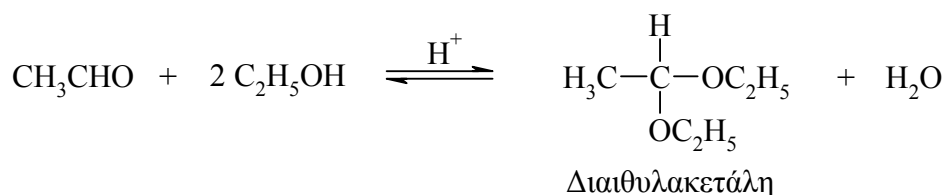
- φαινυλακεταλδεΰδης και βενζυλικής αλκοόλης
- διαιθυλ ακετάλης και n-προπυλαιθέρα

Λύση

(α) Η φαινυλακεταλδεΰδη ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CHO}$) και η βενζυλική αλκοόλη ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$) έχουν διαφορετικές λειτουργικές ομάδες, το καρβονύλιο και το υδροξύλιο, αντιστοίχως. Διακρίνονται εύκολα με το αντιδραστήριο Tollen. Ο σχηματισμός κατόπτρου αργύρου σημαίνει θετική αντίδραση για αλδεΰδες.



(β) Ο n-προπυλαιθέρας και η διαιθυλακετάλη είναι αιθέρες. Για να διακριθούν, πρέπει να γίνει τροποποίηση της μιας σε κάποια άλλη ένωση που θα έχει διαφορετική λειτουργική ομάδα. Η διαιθυλακετάλη είναι παράγωγο της ακεταλδεΐδης και σχηματίζεται με όξινη αλκοόλυση με την ακόλουθη αντίδραση:



Θέμα 21^ο

Σε βουτυλική αλκοόλη προστέθηκε μεταλλικό νάτριο και αφέθηκε ν' αντιδράσει. Μόλις καταναλώθηκε το μέταλλο, προστέθηκε στο μείγμα αιθυλοβρωμίδιο. Η κατεργασία του μείγματος έδωσε μια ένωση με τύπο C₆H₁₄O.

Σε παρόμοιο πείραμα, μεταλλικό νάτριο αντέδρασε με αιθανόλη. Όταν προστέθηκε το tert-βουτυλοβρωμίδιο, εκλύθηκε αέριο, και η κατεργασία του απομένοντος έδωσε αιθανόλη ως το μόνο οργανικό υλικό.

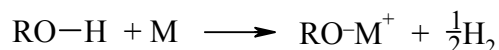
(α) Γράψτε τις εξισώσεις για όλες τις αντιδράσεις.

(β) Ποιός γνωστός τύπος αντίδρασης περιλαμβάνεται σε κάθε περίπτωση;

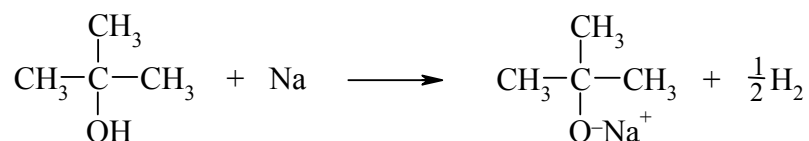
(γ) Γιατί οι αντιδράσεις ακολούθησαν διαφορετικές κατευθύνσεις;

Λύση

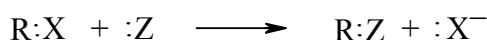
(α) και (β) Είναι γνωστό ότι οι αλκοόλες αντιδρούν με οξέα. Οι αλκοόλες μπορούν να αντιδράσουν με δραστικά μέταλλα για να σχηματίσουν ιόν αλκοξειδίου, RO⁻, και αέριο υδρογόνο. Η αντίδραση μπορεί να γραφεί ως:



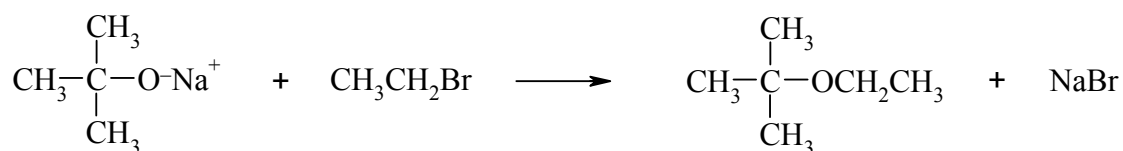
όπου M= Na, K, Mg, Al, κλπ και η δραστηριότητα της ROH είναι CH₃OH > 1^ο > 2^ο > 3^ο. Επομένως, όταν το μεταλλικό νάτριο προστίθεται στην tert-βουτυλική αλκόλη και αφήνεται να αντιδράσει, σχηματίζεται tert-βουτοξείδιο του νατρίου:



Τα αλκοξείδια είναι χρήσιμα αντιδραστήρια, επειδή χρησιμοποιούνται ως ισχυρές βάσεις (ισχυρότερες από το υδροξείδιο). Το tert-βουτοξείδιο του νατρίου και το αιθυλοβρωμίδιο (CH₃CH₂Br) αναμειγνύονται δίνοντας C₆H₁₄O. Αυτή η αντίδραση αντιστοιχεί σε πυρηνόφιλη υποκατάσταση. Το αιθυλοβρωμίδιο είναι αλκυλαλογονίδιο και η πυρηνόφιλη υποκατάσταση είναι τυπική τέτοιων οργανικών ενώσεων. Η πυρηνόφιλη υποκατάσταση γενικεύεται ως εξής

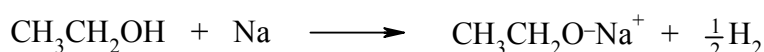


Όπως αναφέρθηκε, το βουτοξείδιο του νατρίου είναι ισχυρή βάση. Φέρει πλούσιο ηλεκτρονικό φορτίο και επομένως περιγράφεται ως πυρηνόφιλο. Συνεπώς, η εξίσωση για την αντίδραση με το αιθυλοβρωμίδιο γίνεται:

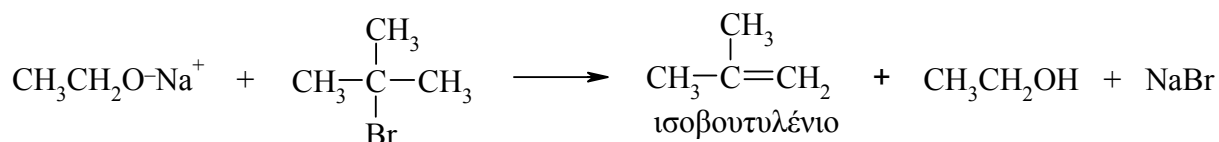


αιθυλο t-βουτυλο αιθέρας (C₆H₁₄O)

Κατά ένα παρόμοιο τρόπο λαμβάνεται, ένα άλλο αλκοξείδιο, το αιθοξείδιο του νατρίου, όταν μεταλλικό νάτριο αντιδρά με αιθανόλη:



Εξ αιτίας του γεγονότος ότι η μόνη οργανική ένωση που υπάρχει μετά την προσθήκη του *tert*-βουτυλοβρωμιδίου στο αιθοξείδιο του νατρίου είναι η αιθανόλη, αυτή η αντίδραση δεν είναι ίδια με τη συζητηθείσα ανωτέρω (προσθήκη αιθυλοβρωμιδίου σε *tert*-βουτοξείδιο νατρίου). Στη πραγματικότητα, αυτή είναι μια αντίδραση απόσπασης. Πρέπει να θυμηθούμε ότι στην αφυδραλογόνωση για την παραγωγή αλκενίων, η βάση (OH⁻) απωθεί ένα ιόν υδρογόνου μακριά από τον άνθρακα, και ταυτοχρόνως διαχωρίζεται ένα αλογονοϊόν. Αυτό ακριβώς συμβαίνει όταν αναμειγνύονται το αιθοξείδιο και το *tert*-βουτυλοβρωμίδιο, με τη διαφορά ότι ως βάση είναι το αιθοξείδιο του νατρίου αντί το OH⁻. Η αντίδραση γράφεται ως:



Το παραγόμενο ισοβουτυλένιο είναι αέριο και απομακρύνεται. Έτσι απομένει μόνο το NaBr που είναι ανόργανη ένωση και η αιθανόλη.

(γ) Πως μπορούν να εξηγηθούν οι διαφορετικές κατευθύνσεις των δυο αντιδράσεων; Εξετάζεται σε κάθε περίπτωση η φύση των περιλαμβανομένων αλκυλαλογονιδίων. Στη πρώτη περίπτωση χρησιμοποιήθηκε το πρωτοταγές αιθυλοβρωμίδιο ενώ στη δεύτερη το τριτοταγές *tert*-βουτυλοβρωμίδιο. Η πυρηνόφιλη υποκατάσταση και η απόσπαση είναι τυπικές αντιδράσεις των αλκυλαλογονιδίων, οι οποίες ανταγωνίζονται η μια την άλλη. Σημειώνεται η σειρά δραστηριότητας για κάθε μια:

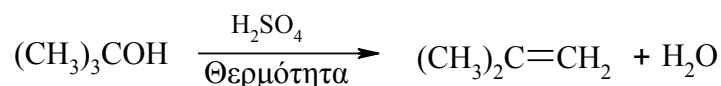
E₁ ή E₂ απόσπαση: 3° > 2° > 1°

S_N² (Διμοριακή πυρηνόφιλη υποκατάσταση): CH₃X > 1° > 2° > 3°

Επομένως, όταν χρησιμοποιείται πρωτοταγές αλκυλαλογονίδιο, ευνοείται ο S_N² ως προς την απόσπαση. Δηλαδή στην αντίδραση του αιθυλοβρωμιδίου με το *tert*-βουτοξείδιο του νατρίου λαμβάνει χώρα πυρηνόφιλη προσθήκη ενώ όταν χρησιμοποιείται τριτοταγές αλκυλαλογονίδιο επικρατεί αντίδραση απόσπασης, όπως φαίνεται όταν το *tert*-βουτυλοβρωμίδιο προστίθεται στο αιθοξείδιο του νατρίου.

Θέμα 22°

Δίδεται η κατωτέρω αντίδραση:



(α) Να προταθεί ο μηχανισμός.

(β) Ποιό στάδιο του μηχανισμού καθορίζει τη ταχύτητα της αντίδρασης;

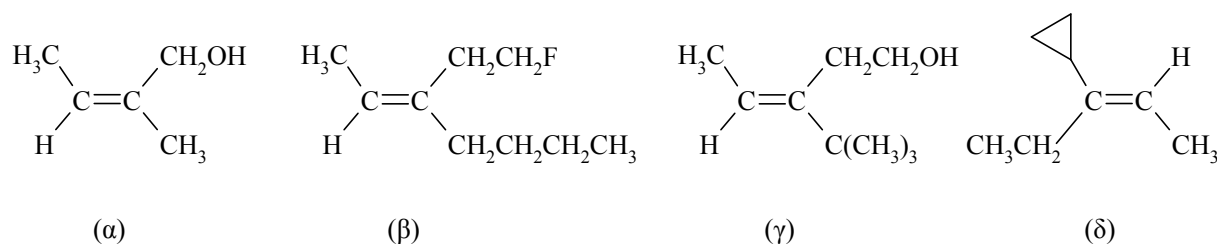
Θέμα 23°

(α) Τι σημαίνει ο όρος μετεστεροποίηση;

(β) Πώς εφαρμόζεται η μετεστεροποίηση στην εξέταση του ελαιολάδου;

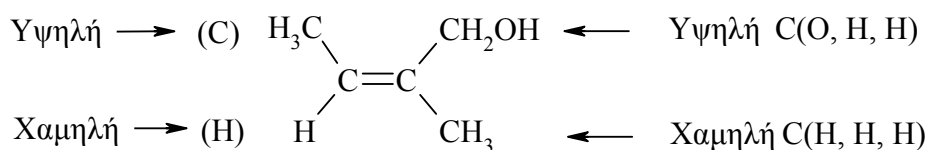
Θέμα 24°

Προσδιορίστε αν η διάταξη του καθενός από τα ακόλουθα αλκένια είναι *Z* ή *E* αιτιολογώντας την επιλογή σας:



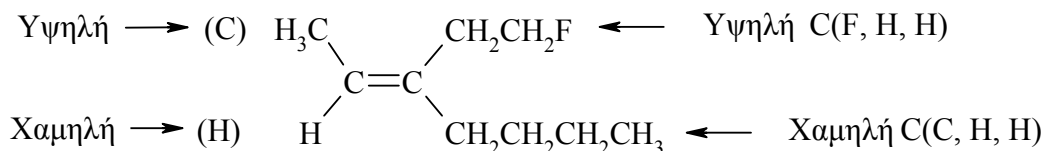
Λύση

(α) Ένας από τους άνθρακες που ενώνονται με διπλό δεσμό φέρει μια μεθυλομάδα και ένα υδρογόνο. Σύμφωνα με τους κανόνες προτεραιότητας, το μεθύλιο προηγείται του υδρογόνου. Το άλλο άτομο άνθρακα του διπλού δεσμού φέρει μια μεθυλομάδα και μια υδροξυμεθυλομάδα $-\text{CH}_2\text{OH}$. Η ομάδα $-\text{CH}_2\text{OH}$ έχει υψηλότερη προτεραιότητα από το μεθύλιο.



Οι υποκαταστάτες υψηλότερης προτεραιότητας ευρίσκονται στην ίδια πλευρά του διπλού δεσμού· η διάταξη είναι *Z*. **Όνομα: (2Z)-2-μεθυλοβουτ-2-εν-1-όλη**

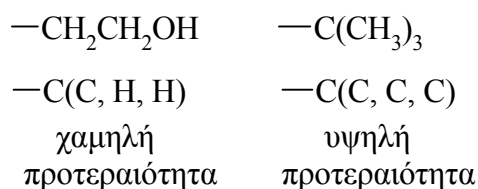
(β) Ένας από τους άνθρακες του διπλού δεσμού φέρει μια μεθυλομάδα και ένα υδρογόνο· το μεθύλιο έχει υψηλότερη κατάταξη από το υδρογόνο. Ο άλλος άνθρακας του διπλού δεσμού φέρει τις ομάδες $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{F}$ και $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$. Στο πρώτο σημείο της διαφοράς μεταξύ αυτών των δυο, το φθόριο έχει μεγαλύτερο ατομικό αριθμό από τον άνθρακα, και επομένως η ομάδα $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{F}$ έχει υψηλότερη προτεραιότητα.



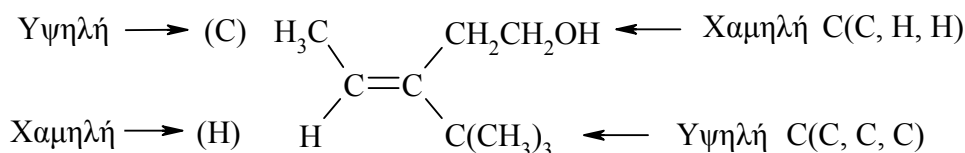
Οι υποκαταστάτες υψηλότερης προτεραιότητας ευρίσκονται από την ίδια πλευρά του διπλού δεσμού· το αλκένιο έχει την *Z* απεικόνιση. **Όνομα: (2Z)-3-(2-Φθοροαιθυλο)επτε-2-ένιο**

(γ) Ένας από τους άνθρακες του διπλού δεσμού φέρει μια μεθυλομάδα και ένα υδρογόνο· όπως έχουμε δει, η μεθυλομάδα έχει υψηλότερη κατάταξη. Ο άλλος άνθρακας του διπλού δεσμού φέρει $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ και $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$.

Ας αναλύσουμε αυτές τις δυο ομάδες για να προσδιορίσουμε τη σειρά προτεραιότητάς τους.



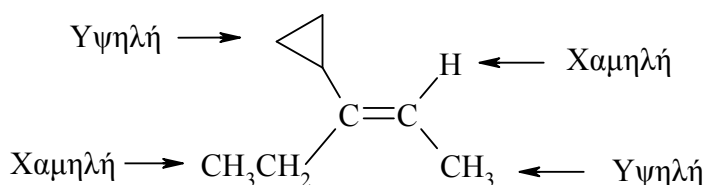
Εξετάζουμε τα άτομα ένα προς ένα στο σημείο σύνδεσης προτού προχωρήσουμε στην αλυσίδα. Επομένως, η —C(CH₃) προηγείται της —CH₂CH₂OH.



Οι ομάδες υψηλής προτεραιότητας ευρίσκονται σε αντίθετες πλευρές· η διάταξη είναι L.

Όνομα: (3E)-3-tert-βουτυλοπεντ-3-εν-1-όλη

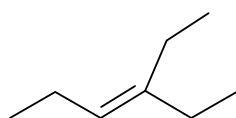
(δ) Ο κυκλοπροπυλικός δακτύλιος συνδέεται με το διπλό δεσμό με ένα άνθρακα ο οποίος φέρει τα άτομα (C, C, H) και είναι επομένως υψηλότερης προτεραιότητας από την αιθυλομάδα —(C, H, H).



Οι ομάδες υψηλότερης κατάταξης ευρίσκονται σε αντίθετες πλευρές· η διάταξη του αλκενίου είναι E. **Όνομα: (2E)-πεντ-2-εν-3-υλοκυκλοπροπάνιο**

Θέμα 25^ο

Μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε τύπους με γραμμικούς δεσμούς για να παραστήσουμε τα αλκένια σχεδόν το ίδιο με τα αλκάνια. Θεωρείστε το ακόλουθο αλκένιο:

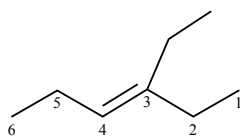


- (α) Ποιός είναι ο μοριακός τύπος αυτού του αλκενίου;
- (β) Ποιό είναι το όνομά του κατά IUPAC;
- (γ) Πόσα άτομα άνθρακα είναι υβριδισμένα sp^2 σε αυτό το αλκένιο; Πόσα είναι υβριδισμένα sp^3 ;
- (δ) Πόσοι δεσμοί είναι τύπου sp^2-sp^3 ; Πόσοι είναι τύπου sp^3-sp^3 ;

Λύση

(α) Θυμηθείτε όταν γράφονται δεσμοί με γραμμές στους υδρογονάνθρακες ότι υπάρχει ένας άνθρακας σε κάθε άκρο και σε κάθε κάμψη στην ανθρακική αλυσίδα. Συνδέονται τα αναγκαία υδρογόνα έτσι ώστε ο κάθε άνθρακας να έχει τέσσερις δεσμούς. Έτσι η ένωση που εμφανίζεται ανωτέρω έχει τύπο: CH₃CH₂CH=C(CH₂CH₃)₂.

(β) Το αλκένιο είναι ένα παράγωγο του 3-εξενίου ανεξάρτητα αν η αλυσίδα αριθμείται από τα αριστερά προς τα δεξιά ή από τα δεξιά στα αριστερά. Αριθμείται η αλυσίδα προς την κατεύθυνση που δίνει το μικρότερο αριθμό στον υποκαταστάτη.



3-αιθυλο-3-εξένιο

(γ) Υπάρχουν μόνο δυο υβριδισμένοι sp^2 άνθρακες, οι συνδεόμενοι με το διπλό δεσμό. Όλοι οι άλλοι άνθρακες (έξι) είναι υβριδισμένοι sp^3 .

(δ) Υπάρχουν τρεις δεσμοί sp^2-sp^3 και τρεις δεσμοί sp^3-sp^3 .

Θέμα 26^ο

Γράψτε τον συντακτικό τύπο και ονομάστε το αλκένιο που λαμβάνεται κατά την αφυδάτωση καθεμιάς από τις ακόλουθες αλκοόλες:

(α) 3-Αιθυλο-3-πεντανόλη

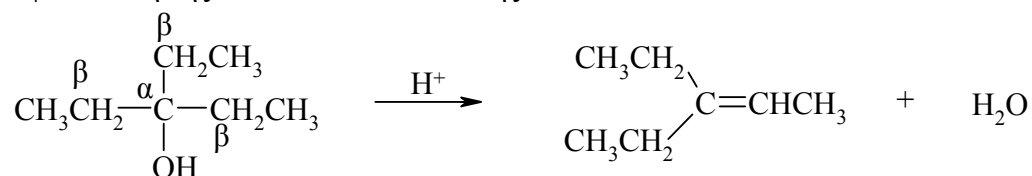
(γ) 2-Προπανόλη

(β) 1-Προπανόλη

(δ) 2,3,3-Τριμεθυλο-2-βουτανόλη

Λύση

(α) Το υδρογόνο και το υδροξύλιο αποσπώνται από γειτονικούς άνθρακες κατά την αφυδάτωση της 3-αιθυλο-3-πεντανόλης.

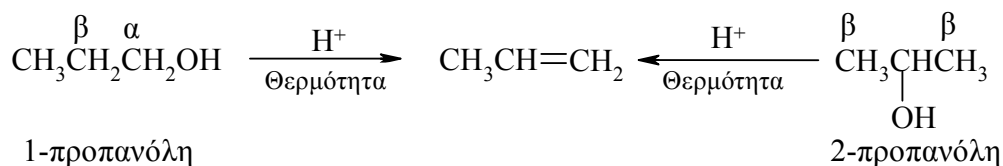


3-Αιθυλο-3-πεντανόλη

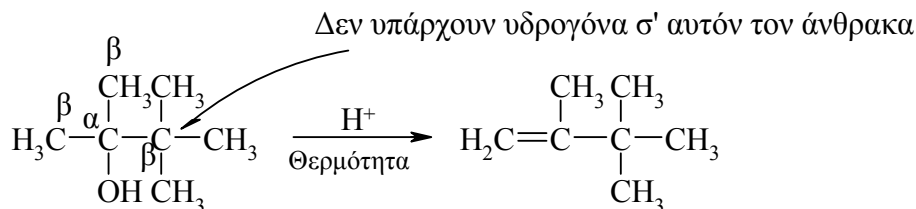
3-Αιθυλο-2-πεντένιο

Η υδροξυλομάδα αποσπάται από τον άνθρακα ο οποίος φέρει τρεις ισοδύναμους υποκαταστάτες. Η β-απόσπαση μπορεί να πραγματοποιηθεί σε οποιαδήποτε από τις τρεις κατευθύνσεις για να ληφθεί το ίδιο αλκένιο, το 3-αιθυλο-2-πεντένιο.

(β), (γ) Η 1-προπανόλη και η 2-προπανόλη δίνουν προπένιο κατά την αφυδάτωσή τους με όξινη κατάλυση.



(δ) Ο άνθρακας-3 δεν διαθέτει υδρογόνα στη 2,3,3-τριμεθυλο-2-βουτανόλη. Η απόσπαση περιλαμβάνει μόνο την υδροξύλο ομάδα στον C-2 και ένα υδρογόνο στον C-1.



2,3,3-Τριμεθυλο-2-βουτανόλη

2,3,3-Τριμεθυλο-1-βουτένιο

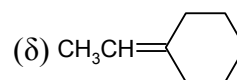
Θέμα 27^ο

Γράψτε τη δομή του κύριου οργανικού προϊόντος που σχηματίζεται κατά την αντίδραση του υδροχλωρίου με κάθε ένα από τα ακόλουθα μόρια:

(α) 2-Μέθυλο-2-βουτένιο

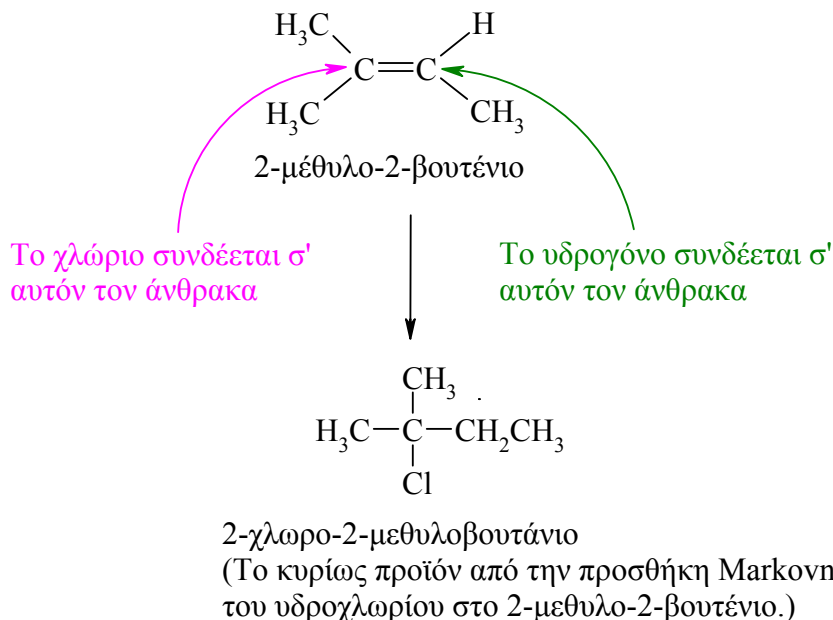
(γ) *cis*-2-Βουτένιο

(β) 2-Μέθυλο-1-βουτένιο

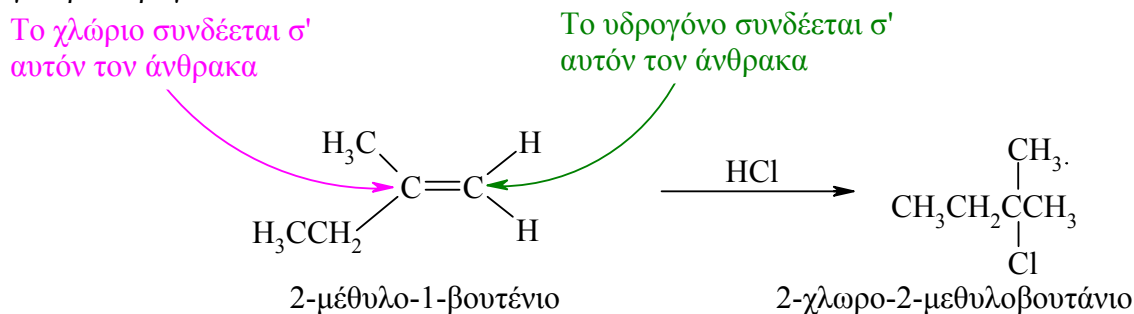


Λύση

(α) Το υδροχλώριο προστίθεται στο διπλό δεσμό του 2-μέθυλο-2-βουτένιου σύμφωνα με τον κανόνα του Μαρκοννίκον. Το πρωτόνιο προστίθεται στον άνθρακα που έχει συνδεδεμένο ένα υδρογόνο, το χλώριο στον άνθρακα που δεν έχει κανένα.

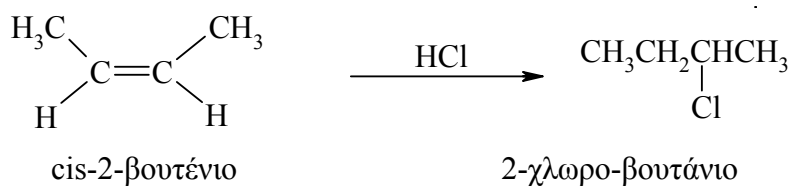


(β) Γράψατε πρώτα τη δομή του αντιδρώντος αλκενίου. Εντοπίσατε τον άνθρακα του διπλού δεσμού, ο οποίος συνδέεται με τα περισσότερα υδρογόνα· αυτός θα συνδεθεί με το πρωτόνιο του υδροχλωρίου. Το χλώριο ενώνεται με τον άνθρακα του διπλού δεσμού που έχει τα λιγότερα υδρογόνα.



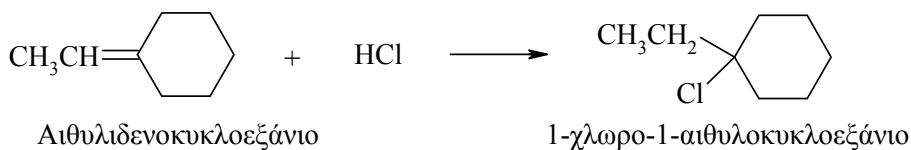
Εφαρμόζοντας τον κανόνα του Μαρκοννίκον, βλέπουμε ότι το κύριο προϊόν είναι το 2-χλωρο-2-μεθυλοβουτάνιο.

(γ) Η τοποεκλεκτικότητα της προσθήκης δεν είναι εδώ πρόβλημα, επειδή οι δυο άνθρακες του διπλού δεσμού είναι ισοδύναμοι στο *cis*-2-βουτένιο. Το υδροχλώριο προστίθεται στο *cis*-2-βουτένιο για να δώσει το 2-χλωροβουτάνιο.



(δ) Το ένα άκρο του διπλού δεσμού δεν έχει συνδεδεμένα υδρογόνα, αλλά το άλλο άκρο έχει ένα. Σύμφωνα με τον κανόνα του Μαρκοννίκον, το πρωτόνιο του υδροχλωρίου συνδέεται

στον άνθρακα που φέρει ήδη ένα υδρογόνο. Το προϊόν είναι το 1-χλωρο-1-αιθυλοκυκλοεξάνιο.

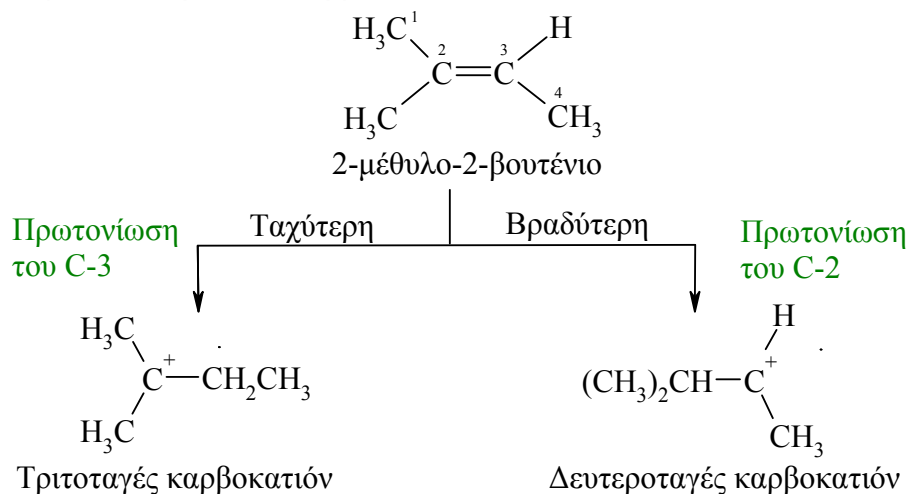


Θέμα 28°

Δώσατε τον συντακτικό τύπο για το ενδιάμεσο καρβοκατιόν το οποίο οδηγεί στο κύριο προϊόν σε κάθε αντίδραση του προβλήματος 27.

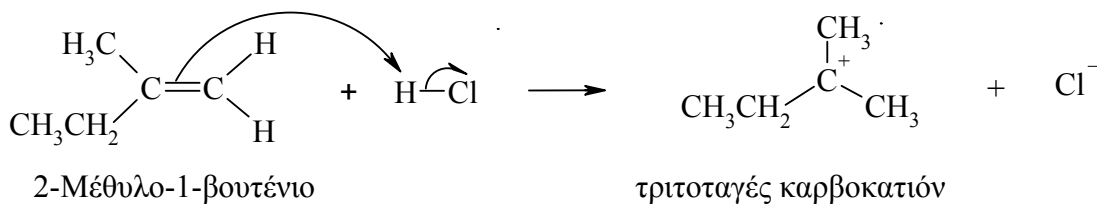
Λύση

(α) Η πρωτονίωση του διπλού δεσμού του 2-μέθυλο-2-βουτένιου μπορεί να δώσει ένα τριτοταγές ή ένα δευτεροταγές καρβοκατιόν.



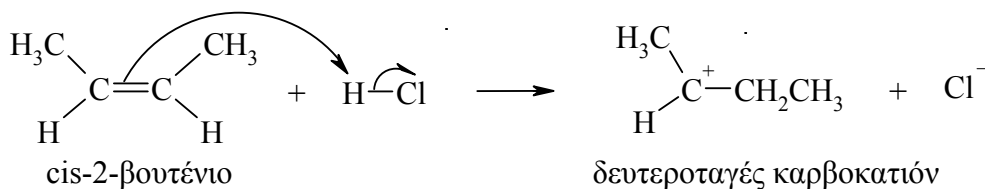
Το προϊόν της αντίδρασης παράγεται από το πλέον σταθερό καρβοκατιόν—σ' αυτή περίπτωση, είναι το τριτοταγές καρβοκατιόν το οποίο σχηματίζεται ταχύτερα από το δευτεροταγές.

(β) Ένα πρωτόνιο μεταφέρεται στο τελικό άτομο άνθρακα του 2-μέθυλο-1-βουτένιου έτσι ώστε να παραχθεί ένα τριτοταγές καρβοκατιόν.



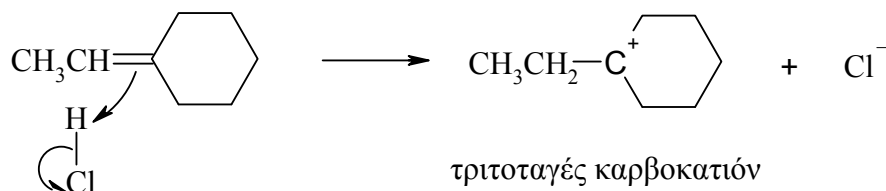
Αυτό είναι το καρβοκατιόν που οδηγεί στο παρατηρούμενο προϊόν, το 2-χλωρο-2-μεθυλοβουτάνιο.

(γ) Ένα δευτεροταγές καρβοκατιόν είναι το ενδιάμεσο στην αντίδραση του *cis*-2-βουτένιου με το υδροχλώριο.



Η σύλληψη αυτού του καρβοκατιόντος από το ιόν του χλωρίου δίνει το 2-χλωροβουτάνιο.

(δ) Σχηματίζεται ένα τριτοταγές καρβοκατιόν από την πρωτονίωση του διπλού δεσμού.



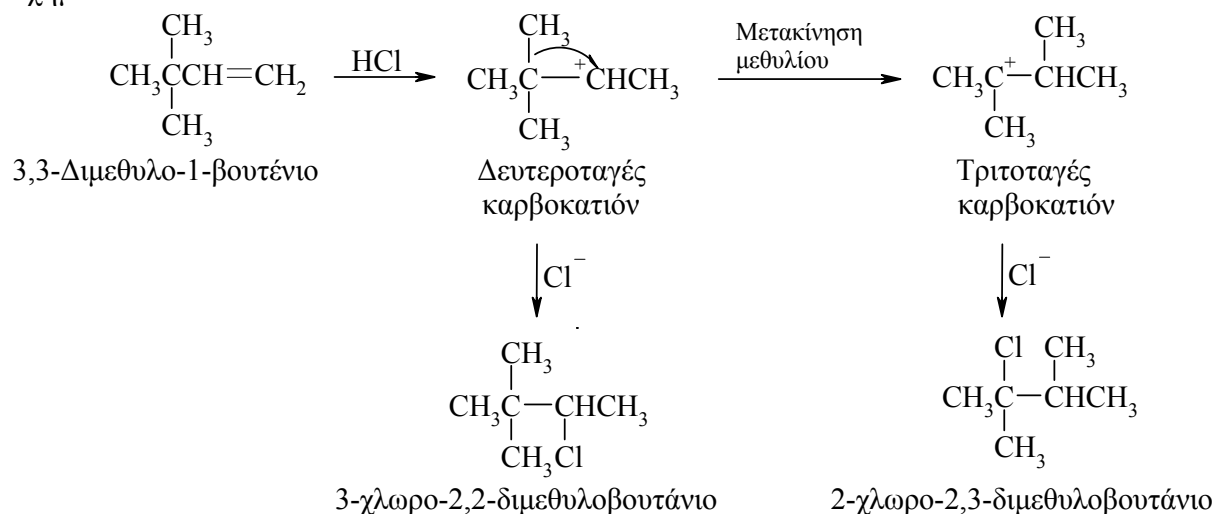
Αυτό το καρβοκατιόν δεσμεύεται από το ιόν χλωρίου για να δώσει το παρατηρούμενο προϊόν, το 1-χλωρο-1-αιθυλοκυκλοεξάνιο.

Θέμα 29^ο

Η προσθήκη του υδροχλωρίου στο 3,3-διμεθυλο-1-βουτένιο δίνει μείγμα δυο ισομερών χλωριδίων σε περίπου ίσες ποσότητες. Προτείνετε λογικές δομές για τις δυο αυτές ενώσεις, και δώσατε μια μηχανιστική εξήγηση του σχηματισμού τους.

Λύση

Το σχηματισμένο καρβοκατιόν από την πρωτονίωση του διπλού δεσμού του 3,3-διμεθυλο-1-βουτενίου είναι δευτεροταγές. Η μετακίνηση του μεθυλίου μπορεί να συμβεί ώστε να ληφθεί το σταθερότερο τριτοταγές καρβοκατιόν. Επομένως θα προκύψουν δυο καρβοκατιόντα, τα οποία θα δώσουν τα δυο ζητούμενα προϊόντα. Η όλη πορεία εμφανίζεται στο κατωτέρω σχήμα.



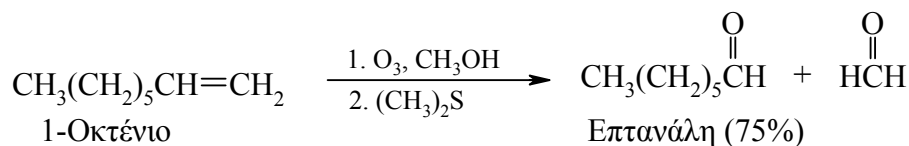
Τα δυο χλωρίδια είναι το 3-χλωρο-2,2-διμεθυλοβουτάνιο και το 2-χλωρο-2,3-διμεθυλοβουτάνιο.

Θέμα 30^ο

Ποιές είναι οι εφαρμογές της οζονόλυσης; Δώσατε παραδείγματα για κάθε εφαρμογή που γνωρίζετε.

Λύση

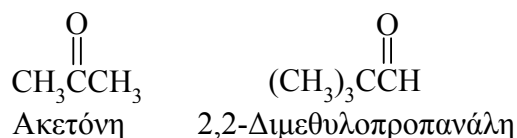
Η οζονόλυση έχει συνθετικές και αναλυτικές εφαρμογές στην οργανική χημεία. Στη σύνθεση, η οζονόλυση των αλκενίων παρέχει μια μέθοδο παρασκευής αλδευδών και κετονών.



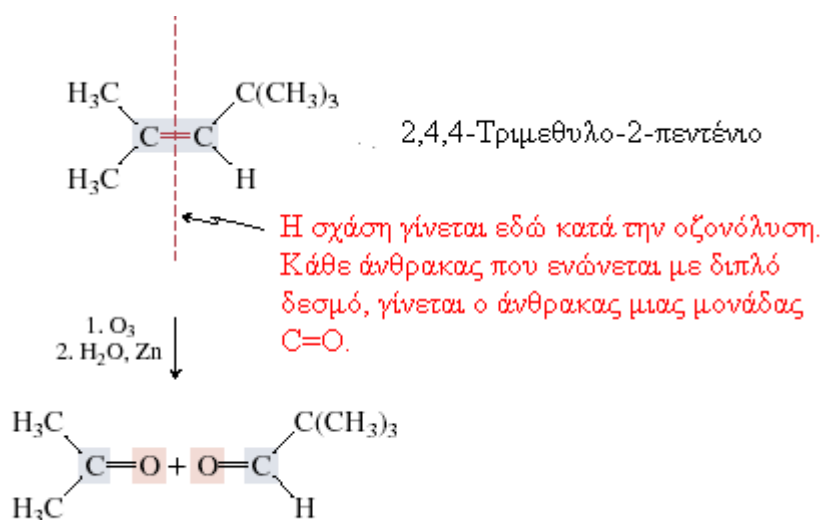
Όταν ο σκοπός είναι αναλυτικός, τα προϊόντα της οζονόλυσης απομονώνονται και ταυτοποιούνται, δίνοντας έτσι τη δυνατότητα να αποκαλυφθεί η δομή του αλκενίου.

Παράδειγμα

Ένα αλκένιο με μοριακό τύπο C_8H_{16} απομονώθηκε από μια χημική αντίδραση και εν συνεχεία υπέστη οζονόλυση δίνοντας ως προϊόντα ακετόνη και 2,2-διμεθυλοπροπανάλη,



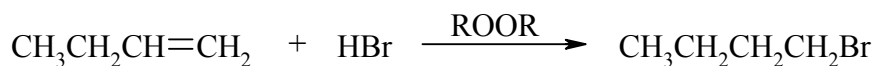
Τα δυο προϊόντα, μαζί, περιέχουν τους οχτώ άνθρακες του αρχικού αλκενίου. Οι δυο καρβονυλικοί άνθρακες αντιστοιχούν σε εκείνους που ενώνονται με διπλό δεσμό στο αλκένιο. Επομένως, ο ένας άνθρακας του διπλού δεσμού φέρει δυο μεθύλια ως υποκαταστάτες· ο άλλος ένα υδρογόνο και τη tert-βουτυλο ομάδα. Το αλκένιο ταυτοποιείται ως 2,4,4-τριμεθυλο-2-πεντένιο, $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHC}(\text{CH}_3)_3$, όπως φαίνεται κατωτέρω.



ΘΕΜΑ 31°

A. Να διατυπώσετε τον κανόνα του Μαρκοβνίκον. Γράψατε μια αντίδραση η οποία είναι σύμφωνη με τον κανόνα αυτό.

B. Δίδεται η ακόλουθη αντίδραση:



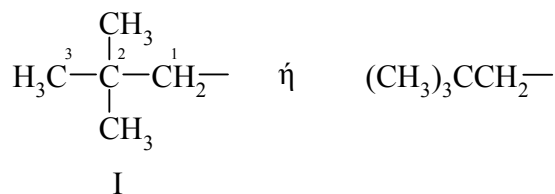
Να ονομασθούν και να γραφούν τα στάδια του μηχανισμού. Να ονομασθούν επίσης τα ενδιάμεσα προϊόντα και το τελικό προϊόν.

ΘΕΜΑ 32°

Δώσατε τις δομές και τα ονόματα IUPAC όλων των αλκυλομάδων του τύπου C_5H_{11} και ταυτοποιήσατε αυτές κατάλληλα σε πρωτοταγείς, δευτεροταγείς ή τριτοταγείς.

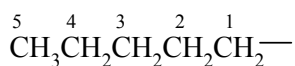
Λύση

Θεωρήσατε την αλκυλομάδα που έχει τον ίδιο ανθρακικό σκελετό με την ομάδα $(\text{CH}_3)_4\text{C}$. Όλα τα υδρογόνα είναι ισοδύναμα, έτσι ώστε η αντικατάσταση κάποιου από αυτά με σημείο σύνδεσης είναι ίδια με την αντικατάσταση οποιουδήποτε από τα άλλα.



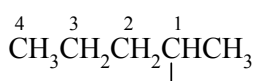
Η αρίθμηση αρχίζει πάντα στο σημείο της σύνδεσης και συνεχίζεται κατά μήκος της μακρύτερης συνεχούς αλυσίδας. Στη δομή I η αλυσίδα διαθέτει τρεις άνθρακες και υπάρχουν δυο μεθυλομάδες στον C-2. Το όνομα IUPAC αυτής της αλκυλομάδας είναι 2,2-διμεθυλοπρότυλο. (Η κοινή ονομασία αυτής της ομάδας είναι νεοπέντυλο) Είναι μια πρωτοταγής αλκυλομάδα επειδή ο άνθρακας που φέρει το σημείο σύνδεσης (C-1) συνδέεται απ' ευθείας με έναν άλλο άνθρακα.

Υπάρχουν τρεις αλκυλομάδες του τύπου C₅H₁₁ με μη διακλαδισμένες ανθρακικές αλυσίδες. Η μια είναι πρωτοταγής, και οι δυο δευτεροταγείς. Το όνομα IUPAC κάθε ομάδας δίδεται κάτω από τη δομή. Θυμηθείτε να αριθμήσετε τις αλκυλομάδες από το σημείο της σύνδεσης.



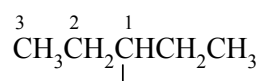
Πέντυλο ομάδα
(πρωτοταγής)

II



1-Μεθυλοβούτυλο ομάδα
(δευτεροταγής)

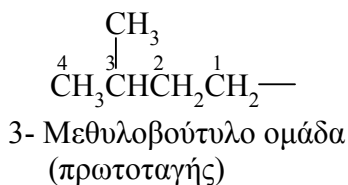
III



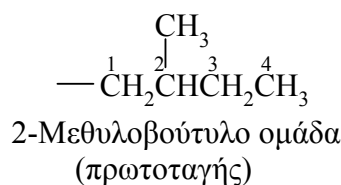
1-Αιθυλοπρότυλο ομάδα
(δευτεροταγής)

IV

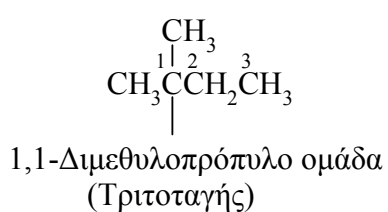
Τέσσερις αλκυλομάδες προέρχονται από την (CH₃)₂CHCH₂CH₃. Δυο είναι πρωτοταγείς, μια δευτεροταγής, και μια τριτοταγής.



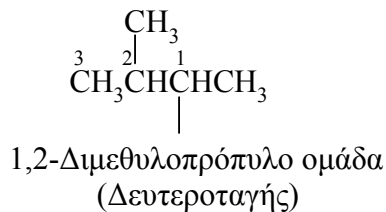
V



VI



VII



VIII

ΘΕΜΑ 33^ο

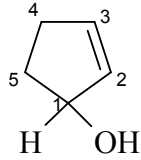
Εντοπίστε τα στερεογονικά κέντρα, εάν υπάρχουν σε

α) 2-κυκλοπεντεν-1-όλη και 3-κυκλοπεντεν-1-όλη

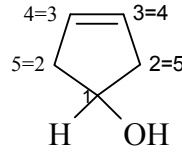
β) 1,1,2-τριμεθυλοκυκλοβουτάνιο και 1,1,3-τριμεθυλοκυκλοβουτάνιο

Λύση

α) Ο άνθρακας C₁ που φέρει το υδροξύλιο στη 2-κυκλοπεντεν-1-όλη είναι ένα στερεογονικό κέντρο επειδή συνδέεται με OH, H, CH₂ και CH=CH. Στη 3-κυκλοπεντεν-1-όλη δεν υπάρχει στερεογονικό κέντρο, επειδή η αλληλουχία των ατόμων 1→2→3→4→5 είναι ισοδύναμη ανεξάρτητα από το εάν κινηθούμε κατά τη φορά των δεικτών του ρολογιού ή αντίστροφα.

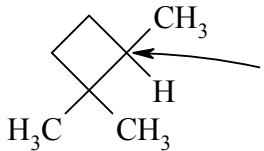


2-κυκλοπεντεν-1-όλη



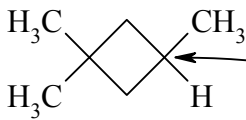
3-κυκλοπεντεν-1-όλη
(Δεν έχει στερεογονικό κέντρο)

(β) Ο άνθρακας C₂ είναι ένα στερεογονικό κέντρο στο 1,1,2-τριμεθυλοκυκλοβουτάνιο.



Ένα στερεογονικό κέντρο· οι τέσσερις υποκαταστάτες με τους οποίους συνδέεται άμεσα [H, CH₃, CH₂ και C(CH₃)₂] είναι όλοι διαφορετικοί.

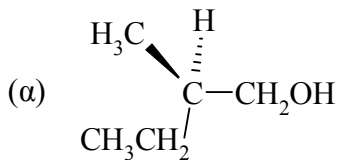
Όμως, το 1,1,3-τριμεθυλοκυκλοβουτάνιο δεν έχει στερεογονικά κέντρα.



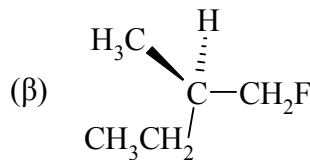
Δεν είναι στερεογονικό κέντρο· δυο από τους υποκαταστάτες του είναι όμοιοι.

ΘΕΜΑ 34^ο

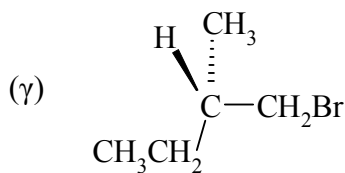
Προσδιορίστε τις απόλυτες στερεοαπεικονίσεις ως R ή S σε κάθε μια από τις ακόλουθες ενώσεις:



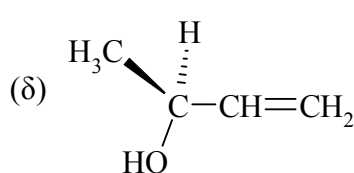
(+)-2-Μεθυλο-1-βουτανόλη



(+)-1-Φθορο-2-μεθυλοβουτάνιο



(+)-1-Βρωμο-2-μεθυλοβουτάνιο



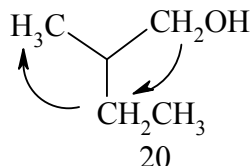
(+)-3-Βουτεν-2-όλη

Λύση

(α) Ο υποκαταστάτης της υψηλότερης κατάταξης στο στερεογονικό κέντρο της 2-μεθυλο-1-βουτανόλης είναι η υδροξυμεθυλομάδα CH₂OH· τη μικρότερη κατάταξη λαμβάνει το H. Από τους δυο απομένοντες υποκαταστάτες, το αιθύλιο υπερτερεί του μεθυλίου.

Σειρά προτεραιότητας: CH₂OH > CH₃CH₂ > CH₃ > H

Ο υποκαταστάτης με τη χαμηλότερη προτεραιότητα (H) απομακρύνεται από τον παρατηρητή. Οι τρεις απομένουσες ομάδες της υψηλότερης κατάταξης ακολουθούν μια πορεία ίδια με τη φορά των δεικτών του ρολογιού: CH₂OH → CH₃CH₂ → CH₃.

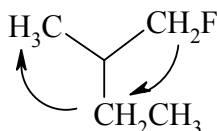


Η ένωση έχει επομένως την R στερεοαπεικόνιση. Είναι η (R)-(+)-2-μεθυλο-1-βουτανόλη.

(β) Σκεφτόμαστε εντελώς ανάλογα με το ερώτημα (α) και η σειρά προτεραιότητας είναι:



Το H απομακρύνεται από τον παρατηρητή και οι υποκαταστάτες ακολουθούν τη πορεία των δεικτών του ρολογιού από το CH_2F στο CH_3CH_2 και στο CH_3 .

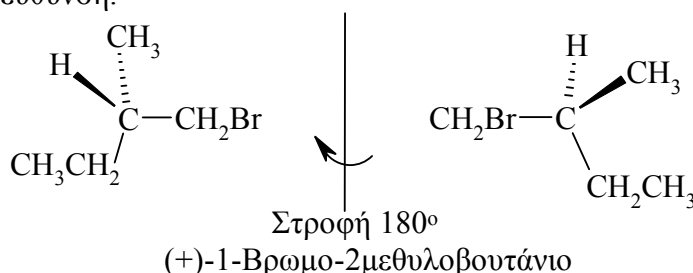


Η απόλυτη στερεοαπεικόνιση είναι R· η ένωση είναι η R-(+)-1-φθορο-2-μεθυλοβουτάνιο.

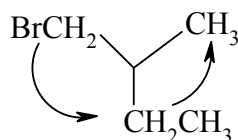
(γ) Ο υποκαταστάτης της υψηλότερης κατάταξης στο στερεογονικό κέντρο του 1-βρωμο-2-μεθυλοβουτανίου είναι το CH_2Br , και της μικρότερης το H. Από τους δυο απομένοντες, το αιθύλιο προηγείται του μεθυλίου.



Ο υποκαταστάτης χαμηλότερης προτεραιότητας (H) κατευθύνεται προς τον παρατηρητή και επομένως το μόριο χρειάζεται να επαναπροσανατολιστεί έτσι ώστε το H να κατευθύνεται στην αντίθετη κατεύθυνση.

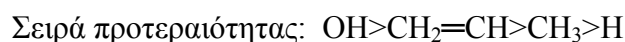


Οι τρεις υποκαταστάτες υψηλότερης προτεραιότητας ακολουθούν τη σειρά $\text{BrCH}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3$ η οποία είναι αντίθετη προς τη φορά των δεικτών του ρολογιού.

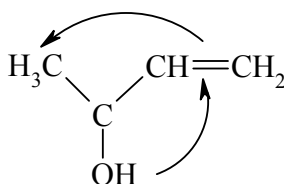


Η απόλυτη στερεοαπεικόνιση είναι S, και επομένως η ένωση είναι η (S)-(+)-1-βρωμο-2-μεθυλοβουτάνιο.

(δ) Ο υποκαταστάτης υψηλότερης προτεραιότητας στο στερεογονικό κέντρο της 3-βουτεν-2-όλης είναι η υδροξυλομάδα και της μικρότερης το H. Από τους δυο απομένοντες υποκαταστάτες, το βινύλιο προηγείται του μεθυλίου.



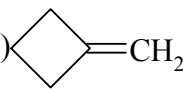
Το H κατευθύνεται εκτός επιπέδου. Βλέπουμε ότι η σειρά μειωμένης προτεραιότητας έχει φορά αντίθετη της κίνησης των δεικτών του ρολογιού.



Η απόλυτη στερεοαπεικόνιση είναι S και η ένωση είναι η (S)-(+)-3-βουτεν-2-όλη.

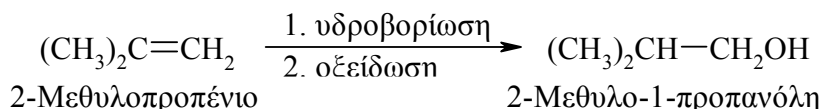
ΘΕΜΑ 35°

Γράψατε τη δομή του κύριου οργανικού προϊόντος που λαμβάνεται από τη υδροβορίωση-οξείδωση καθενός από τα ακόλουθα αλκένια:

- (α) 2-μεθυλοπροπένιο (β) cis-2-βουτένιο (γ)  (δ) κυκλοπεντένιο
(ε) 3-Αιθυλο-2-πεντένιο (ζ) 3-Αιθυλο-1-πεντένιο.

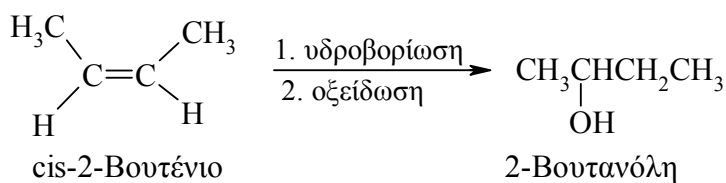
Λύση

(α) Στην υδροβορίωση-οξείδωση τα στοιχεία του νερού (H και OH) εισάγονται με μια τοποεκλεκτικότητα αντίθετη προς εκείνη του κανόνα του Markovnikov. Στην περίπτωση του 2-μεθυλοπροπενίου, αυτή οδηγεί στη 2-μεθυλ-1-προπανόλη.

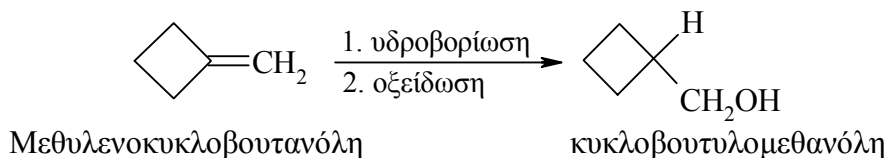


Το υδρογόνο συνδέεται με τον άνθρακα που έχει τα λιγότερα υδρογόνα, το υδροξύλιο με τον άνθρακα που έχει το μεγαλύτερο αριθμό υδρογόνων.

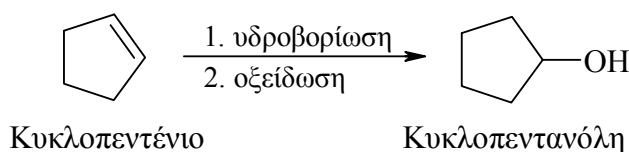
(β) Ο διπλός δεσμός άνθρακα-άνθρακα είναι συμμετρικά υποκατεστημένος στο cis-2-βουτένιο, και επομένως η τοποεκλεκτικότητα της υδροβορίωσης-οξείδωσης δεν είναι θέμα. Η ενυδάτωση του διπλού δεσμού δίνει 2-βουτανόλη.



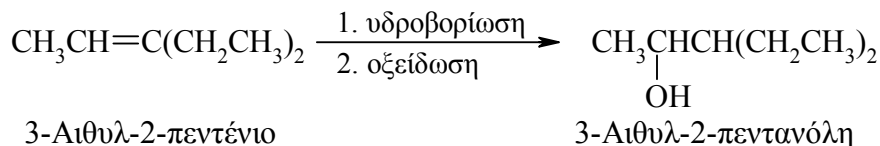
(γ) Η υδροβορίωση-οξείδωση των αλκενίων είναι μια μέθοδος που οδηγεί σε ενυδάτωση το διπλό δεσμό με μια τοποεκλεκτικότητα αντίθετη προς τον κανόνα του Markovnikov.



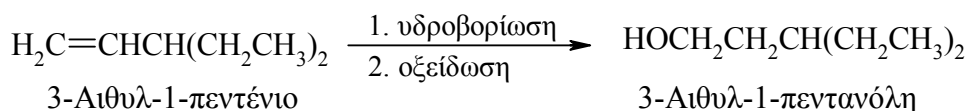
(δ) Η υδροβορίωση-οξείδωση του κυκλοπεντενίου δίνει κυκλοπεντανόλη.



(ε) Όταν τα αλκένια μετατρέπονται σε αλκοόλες με την υδροβορίωση-οξείδωση, η υδροξυλομάδα εισάγεται στο λιγότερο υποκατεστημένο άνθρακα του διπλού δεσμού.



(ζ) Ο λιγότερο υποκατεστημένος άνθρακας του διπλού δεσμού στο 3-Αιθυλο-1-πεντένιο ευρίσκεται στο άκρο της αλυσίδας. Είναι αυτός ο άνθρακας που φέρει την υδροξυλομάδα στο προϊόν της οξείδωσης-υδροβορίωσης.



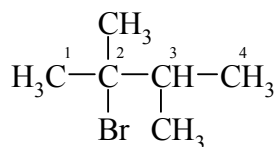
ΘΕΜΑ 36^ο

Γράψατε τις δομές όλων των αλκενίων τα οποία μπορούν να σχηματιστούν από την αφυδραλογόνωση καθενός από τα ακόλουθα αλκυλαλογονίδια. Εφαρμόσατε τον κανόνα του Zaitsev για να προβλέψετε το αλκένιο που θα σχηματιστεί σε μέγιστη ποσότητα στην κάθε περίπτωση.

- (α) 2-Βρωμο-2,3-διμεθυλοβουτάνιο (δ) 2-Βρωμο-3-μεθυλοβουτάνιο
(β) tert-Βουτυλο χλωρίδιο (ε) 1-Βρωμο-3-μεθυλοβουτάνιο
(γ) 3-Βρωμο-3-αιθυλοπεντάνιο (ζ) 1-Ιωδο-1-μεθυλοκυκλοεξάνιο

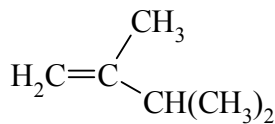
Λύση

(α) Αναλύουμε πρώτα τη δομή του 2-βρωμο-2,3-διμεθυλοβουτανίου αναφορικά με τον αριθμό των πιθανών δομών της β-απόσπασης:



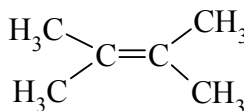
Το βρώμιο πρέπει να αποσπαστεί από τον C-2 το υδρογόνο μπορεί να αποσπαστεί από τον C-1 ή από τον C-3.

Τα δυο πιθανά αλκένια είναι



2,3-Διμεθυλο-1-βουτένιο
(δευτερεύον προϊόν)

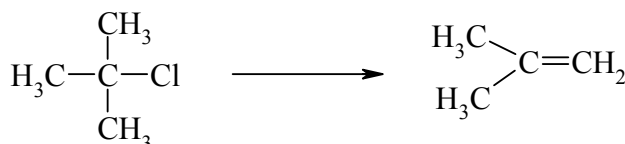
και



2,3-Διμεθυλο-2-βουτένιο
(κύριο προϊόν)

Το κύριο προϊόν, που προβλέπεται από τον κανόνα του Zaitsev, είναι το 2,3-διμεθυλο-2-βουτένιο. Έχει ένα τετραϋποκατεστημένο διπλό δεσμό. Το δευτερεύον αλκένιο έχει έναν διποκατεστημένο διπλό δεσμό.

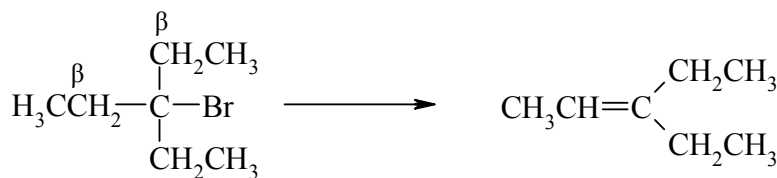
(β) Όλα τα υδρογόνα στο tert-βουτυλοχλωρίδιο είναι ισοδύναμα. Η απώλεια κάποιου από τα υδρογόνα μαζί με τον υποκαταστάτη χλώριο δίνει το 2-μεθυλοπροπάνιο ως το μόνο αλκένιο.



tert-Βουτυλο-χλωρίδιο

2-Μεθυλοπροπένιο

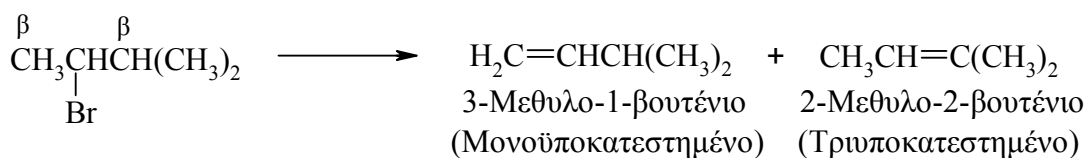
(γ) Όλα τα β υδρογόνα του 3-Βρωμο-3-αιθυλοπεντανίου είναι ισοδύναμα, έτσι ώστε η β-απόσπαση να δώσει μόνο 3-αιθυλο-2-πεντένιο.



3-Βρωμο-3-αιθυλοπεντάνιο

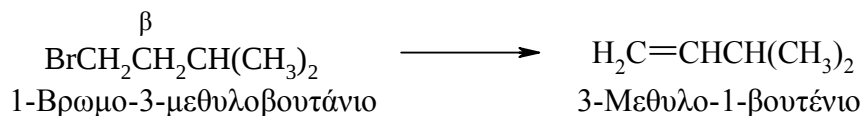
3-Αιθυλο-2-πεντένιο

(δ) Υπάρχουν δυο πιθανοί τρόποι της β-απόσπασης από το 2-βρωμο-2-μεθυλοβουτάνιο. Η απόσπαση κατά τη μια κατεύθυνση παρέχει 3-μεθυλο-1-βουτένιο. Η απόσπαση κατά την άλλη δίνει 2-μεθυλο-2-βουτένιο.

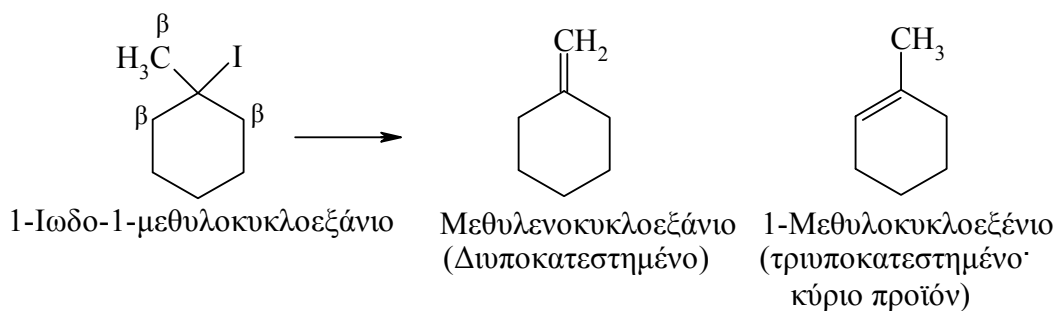


Το κύριο προϊόν είναι το πλέον υποκατεστημένο αλκένιο, το 2-μεθυλο-2-βουτένιο. Αυτό είναι το περισσότερο σταθερό αλκένιο και αντιστοιχεί στην απόσπαση του ενός υδρογόνου από τον άνθρακα με τα λιγότερα υδρογόνα.

(ε) Η τοποεκλεκτικότητα δεν είναι εδώ ζήτημα, επειδή το 3-μεθυλο-1-βουτένιο είναι το μόνο αλκένιο που μπορεί να σχηματιστεί με β απόσπαση από το 1-βρωμο-3-μεθυλο-βουτάνιο.



(ζ) Εδώ μπορούν να σχηματιστούν δυο αλκένια. Το πλέον υποκατεστημένο είναι το 1-μεθυλοκυκλοεξένιο, και αυτό προβλέπεται ότι είναι το κύριο προϊόν σύμφωνα με τον κανόνα του Zaitsev.

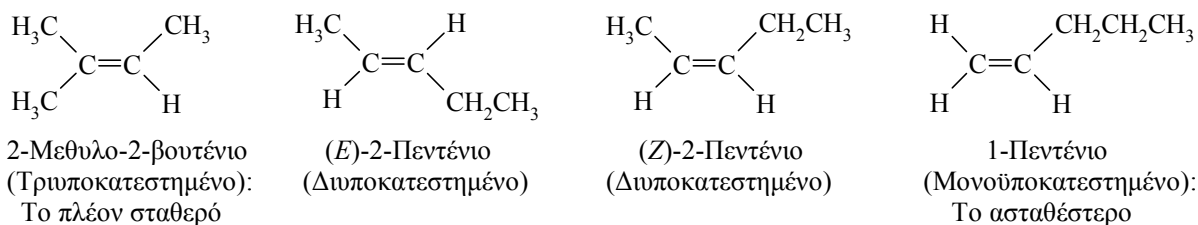


ΘΕΜΑ 37^ο

Κατατάξτε τα ακόλουθα αλκένια κατά σειρά μειωμένης σταθερότητας γράφοντας και τους αντίστοιχους συντακτικούς τους τύπους: 1-πεντένιο· (E)-2-πεντένιο· (Z)-2-πεντένιο· 2-μεθυλο-2-βουτένιο. Αιτιολογήσατε την προτεινομένη σειρά.

Λύση

Εφαρμόσατε τους δυο ακόλουθους γενικούς κανόνες για τη σταθερότητα των αλκενίων για να κατατάξετε αυτές τις ενώσεις. Πρώτον, οι περισσότερο υποκατεστημένοι διπλοί δεσμοί είναι σταθερότεροι από τους λιγότερο υποκατεστημένους. Δεύτερον, όταν οι διπλοί δεσμοί συντάσσονται παρόμοια, το trans στερεοϊσομερές είναι σταθερότερο από το cis. Η προβλεπόμενη σειρά σταθερότητας είναι επομένως:



Η εξήγηση για την πιο μεγάλη σταθερότητα του 2-Μεθυλο-2-βουτενίου είναι ότι διαθέτει τρεις υποκαταστάτες (τα μεθύλια) οι οποίοι ελευθερώνουν ηλεκτρόνια στους άνθρακες του διπλού δεσμού που έχουν υβριδισμό sp^2 και τα έλκουν. Τα αλκύλια είναι καλύτεροι υποκαταστάτες απελευθέρωσης ηλεκτρονίων από το υδρογόνο και επομένως σταθεροποιούν καλύτερα ένα αλκένιο.

Για το (*E*)-2-πεντένιο παρατηρούμε ότι έχει τους δυο υποκαταστάτες (-CH₃ και -CH₂CH₃) εκατέρωθεν του διπλού δεσμού με αποτέλεσμα να εμφανίζεται μικρότερη στερεοχημική τάση σε σχέση με το (*Z*)-2-πεντένιο που έχει τους ίδιους υποκαταστάτες στην ίδια πλευρά του διπλού δεσμού και προσεγγίζουν πολύ μεταξύ τους. Έτσι το (*Z*)-2-πεντένιο είναι ασταθέστερο.

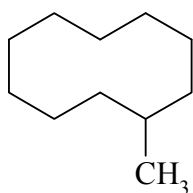
ΘΕΜΑ 38°

Τοποθετήσατε ένα διπλό δεσμό στον ανθρακικό σκελετό που εμφανίζεται κατωτέρω έτσι ώστε να αντιπροσωπεύει

(α) (*Z*)-1-Μεθυλοκυκλοδεκένιο (δ) (*E*)-3-Μεθυλοκυκλοδεκένιο

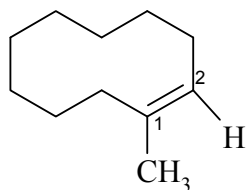
(β) (*E*)-1-Μεθυλοκυκλοδεκένιο (ε) (*Z*)-5-Μεθυλοκυκλοδεκένιο

(γ) (*Z*)-3-Μεθυλοκυκλοδεκένιο (ζ) (*E*)-5-Μεθυλοκυκλοδεκένιο

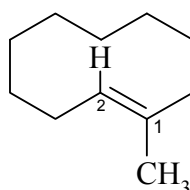


Λύση

(α) και (β) Επειδή η μεθυλομάδα πρέπει να ευρίσκεται στον C-1, υπάρχουν μόνο δυο πιθανές θέσεις για να τοποθετήσουμε τον διπλό δεσμό:



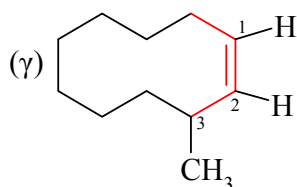
(*Z*)-1-Μεθυλοκυκλοδεκένιο



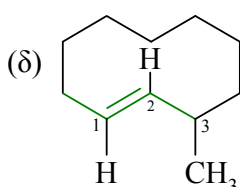
(*E*)-1-Μεθυλοκυκλοδεκένιο

Στο *Z* στερεοϊσομερές οι δυο υποκαταστάτες χαμηλότερης προτεραιότητας—η μεθυλομάδα και το υδρογόνο—ευρίσκονται από την ίδια πλευρά του διπλού δεσμού. Στο *E* στερεοϊσομερές αυτοί οι υποκαταστάτες ευρίσκονται στις αντίθετες πλευρές του διπλού δεσμού. Οι άνθρακες του δακτυλίου είναι οι υποκαταστάτες υψηλότερης προτεραιότητας σε κάθε άκρο του διπλού δεσμού.

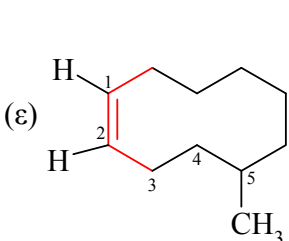
Χρησιμοποιήσατε τη διάταξη ζιγκ-ζαγκ των δεσμών του μητρικού σκελετού που εμφανίζεται στο τύπο της εκφώνησης του προβλήματος. Από τις απαντήσεις των ερωτημάτων (α) και (β) προκύπτει ότι οι άνθρακες του δακτυλίου έχουν πάντα υψηλότερη προτεραιότητα. Έτσι, ένας *E* διπλός θα έχει τους άνθρακες του δακτυλίου και ένας *Z* διπλός.



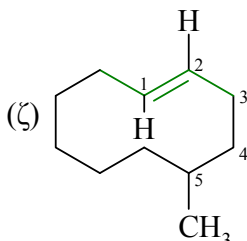
(*Z*)-3-Μεθυλοκυκλοδεκένιο



(*E*)-3-Μεθυλοκυκλοδεκένιο



(*Z*)-5-Μεθυλοκυκλοδεκένιο



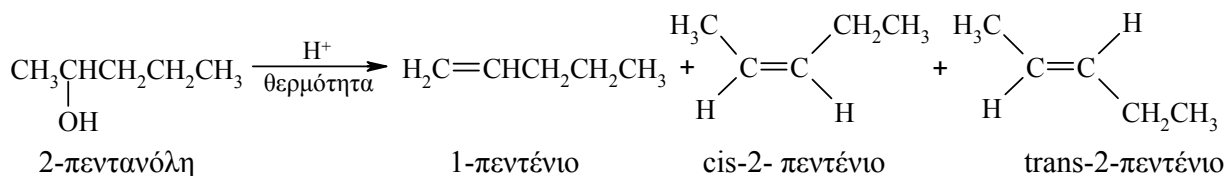
(*E*)-5-Μεθυλοκυκλοδεκένιο

ΘΕΜΑ 39^ο

Δώσατε την αντίδραση σχηματισμού και τα ονόματα των τριών αλκενίων που προκύπτουν κατά την καταλυτική αφυδάτωση της 2-πεντανόλης.

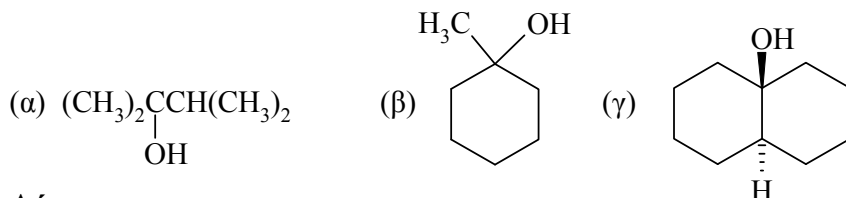
Λύση

Η 2-πεντανόλη αφυδρογονώνεται προς δυο διαφορετικές κατευθύνσεις παρέχοντας είτε 1-πεντένιο ή 2-πεντένιο. Το 2-πεντένιο σχηματίζεται ως μείγμα των cis και trans στερεοϊσομερών.



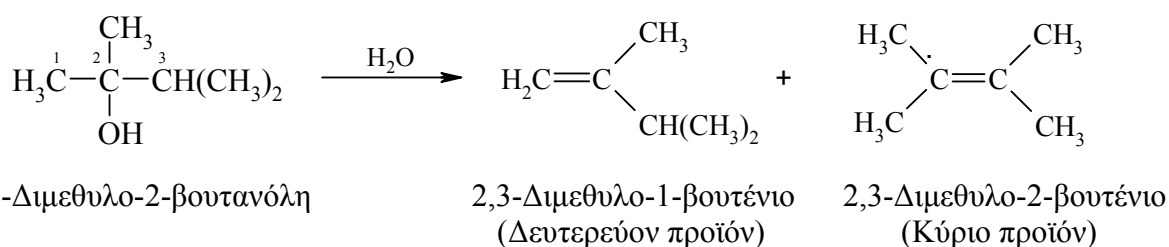
ΘΕΜΑ 40^ο

Κάθε μια από τις ακόλουθες αλκοόλες αφυδατώνεται με όξινη κατάλυση και δίδει ένα μείγμα δυο ισομερών αλκενίων. Αναγνωρίσατε τα δυο αλκένια σε κάθε περίπτωση, και προβλέψατε ποιο είναι το κύριο προϊόν με βάση τον κανόνα Zaitsev.



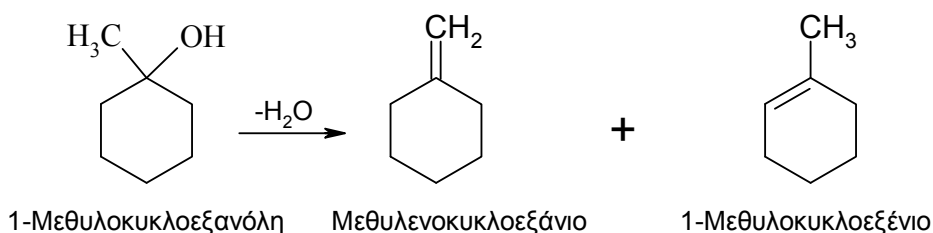
Λύση

(α) Η αφυδάτωση της 2,3-διμεθυλο-βουτανόλης οδηγεί είτε σε 2,3-διμεθυλο-1-βουτένιο με απομάκρυνση ενός C-1 υδρογόνου ή σε 2,3-διμεθυλο-2-βουτένιο με απομάκρυνση ενός C-3 υδρογόνου.



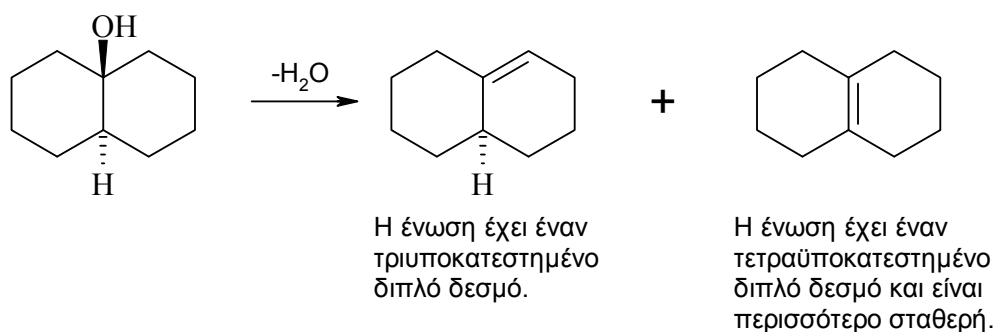
Το κύριο προϊόν είναι το 2,3-διμεθυλο-2-βουτένιο. Έχει ένα τετραϋποκατεστημένο διπλό δεσμό και είναι σταθερότερο από το 2,3-διμεθυλο-1-βουτένιο, το οποίο έχει ένα διυποκατεστημένο διπλό δεσμό. Το κύριο αλκένιο προκύπτει από την απώλεια ενός υδρογόνου από τον β άνθρακα ο οποίος έχει λιγότερα συνδεδεμένα υδρογόνα (C-3).

(β) Η απόσπαση περιλαμβάνει απώλεια ενός υδρογόνου από τη μεθυλομάδα ή από τον C-2 του δακτυλίου στην 1-μεθυλοκυκλοεξανόλη.



Σύμφωνα με τον κανόνα του Zaitsev, το κύριο αλκένιο είναι εκείνο που αντιστοιχεί στην απώλεια υδρογόνου από αλκυλομάδα που διαθέτει τον μικρότερο αριθμό υδρογόνων. Έτσι αποσπάται ένα άτομο υδρογόνου από τη μεθυλομάδα του δακτυλίου παρά από τη μεθυλομάδα και το 1-μεθυλοκυκλοεξένιο σχηματίζεται σε μεγαλύτερη ποσότητα από το μεθυλοκυκλοεξάνιο.

γ) Τα δυο αλκένια σχηματίζονται σύμφωνα με την κατωτέρω εξίσωση:



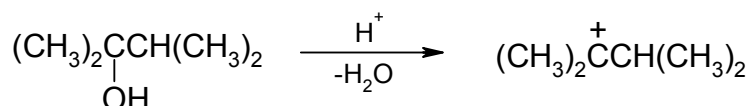
Το περισσότερο υποκατεστημένο αλκένιο σχηματίζεται σε μεγαλύτερη ποσότητα όπως προβλέπει ο κανόνας του Zaitsev.

ΘΕΜΑ 41^ο

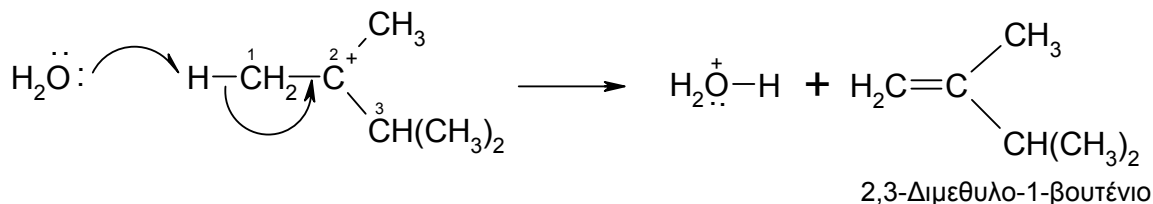
Γράψατε έναν συντακτικό τύπο για το ενδιάμεσο σχηματιζόμενο καρβοκατιόν κατά την αφυδάτωση κάθε μιας από τις αλκοόλες του προβλήματος 40. Χρησιμοποιήσατε κυρτά βέλη για να δείξετε πώς αποπρωτονιώνεται το καρβοκατιόν από το νερό για να σχηματίσει μείγμα αλκενίων.

Λύση

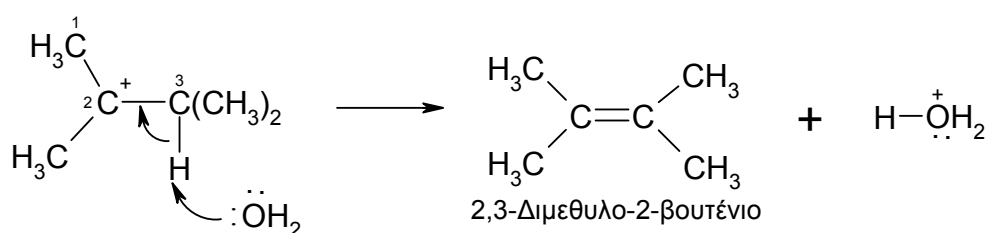
(α) Ο άνθρακας που φέρει την υδροξυλομάδα στην αρχική αλκοόλη είναι εκείνος που φορτίζεται θετικά στο καρβοκατιόν.



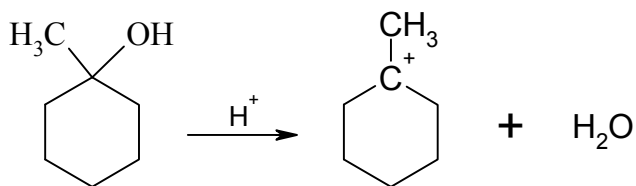
Το νερό μπορεί να αποσπάσει ένα πρωτόνιο είτε από τον C-1 είτε από τον C-3 αυτού του καρβοκατιόντος. Η απόσπαση ενός πρωτονίου από τον C-1 σχηματίζει το δευτερεύον προϊόν 2,3-διμεθυλο-1-βουτένιο. (Αυτό το αλκένιο έχει έναν διυποκατεστημένο διπλό δεσμό.)



Η απώλεια ενός πρωτονίου από τον C-3 σχηματίζει το κύριο προϊόν 2,3-διμεθυλο-2-βουτένιο. (Το αλκένιο αυτό έχει έναν τετραυποκατεστημένο διπλό δεσμό.)

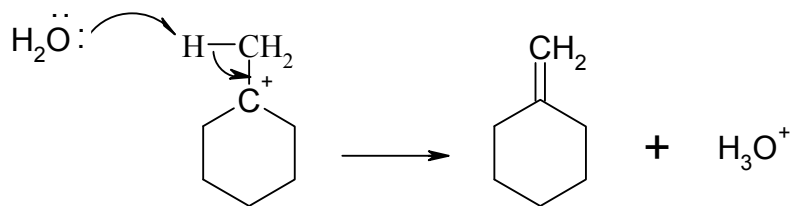


(β) Η περιοχή του θετικού φορτίου στο καρβοκατιόν είναι το άτομο άνθρακα που φέρει την υδροξυλομάδα της αρχικής αλκοόλης.



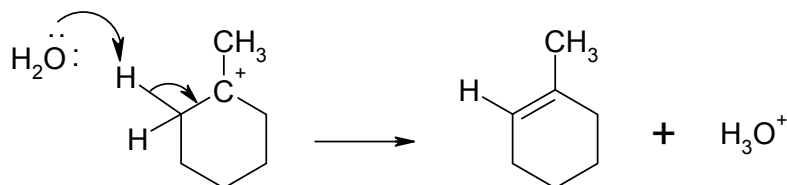
1-Μεθυλοκυκλοεξανόλη

Το νερό αποσπά ένα πρωτόνιο από τη μεθυλομάδα, όπως φαίνεται στην ακόλουθη εξίσωση:



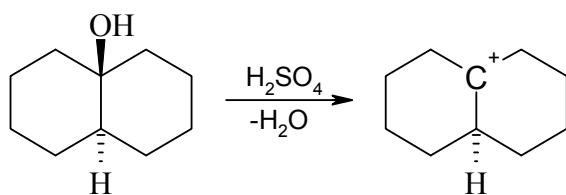
Μεθυλενοκυκλοεξάνιο

Απόσπαση ενός πρωτονίου από τον δακτύλιο σχηματίζει το κύριο προϊόν 1-μεθυλοκυκλοεξένιο.

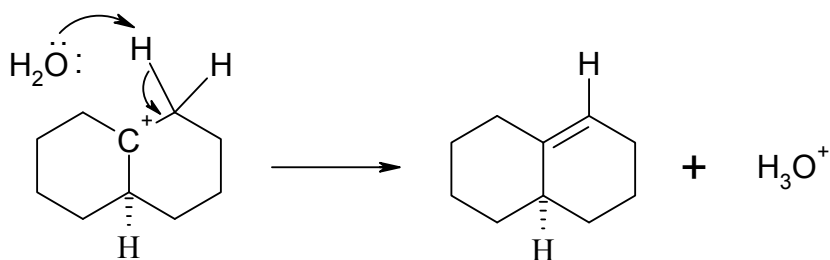


1-Μεθυλοκυκλοεξένιο

(γ) Η απώλεια της υδροξυλομάδας σε συνθήκες όξινης κατάλυσης σχηματίζει ένα τριτοταγές καρβοκατιόν.



Το νερό αποσπά ένα πρωτόνιο από μια γειτονική μεθυλενική ομάδα για να σχηματιστεί ένα τριποκατεστημένο αλκένιο.



Η απόσπαση του μεθινικού πρωτονίου σχηματίζει ένα τετραῦποκατεστημένο αλκένιο.

