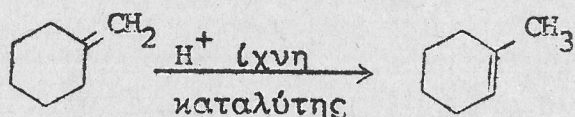


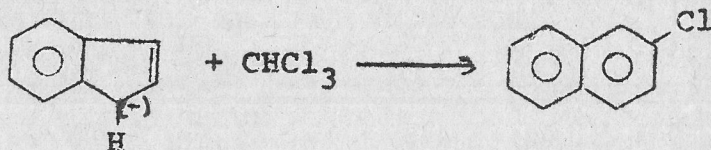
Αθήναι, 8 Απριλίου 1983

Μηχανισμοί Οργανικών Αντιδράσεων
Πτυχιακές Εξετάσεις

Θέμα 1ο: Προτείνετε ένα μηχανισμό που να εξηγεί την παρακάτω ισομερίωση:



Θέμα 2ο: Ποιός είναι ο μηχανισμός της χημικής μεταβολής που ακολουθεί με σχηματισμό του ενδιάμεσου ασταθούς διχλωροκαρβενίου;



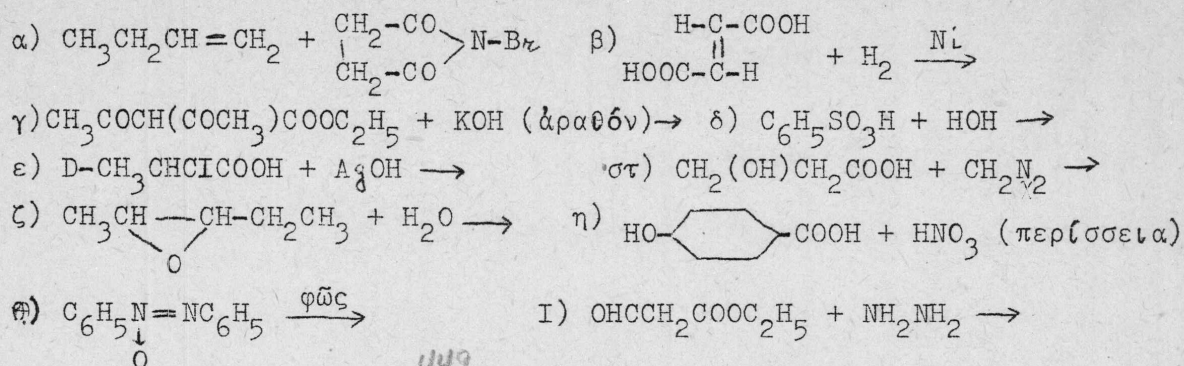
Θέμα 3ο: Η πυριδίνη είναι λιγότερη σταθερή από το βενζόλιο εξαιτίας της ηλεκτραρνητικότητας του αζώτου - ατόμου σε σχέση με τον άνθρακα - άτομο. Η ηλεκτροφιλή υποκατάσταση στην πυριδίνη ή το πυριδίνιο ιόν γίνεται μόνο με έντονες συνθήκες π.χ. Br_2 , H_2SO_4 στους 300°C και δίνει προϊόντα β-υποκατάστασης. Δώστε μιά εξήγηση με βάση την αρχή του συντονισμού και περιγράψτε την αντίδραση βρωμίωσης με τις συνθήκες που αναφέρθηκαν παραπάνω.

Θέμα 4ο: Κατά τη θερμική αποσύνθεση του 2-μεθυλο-2-φαινυλο-διαζωπροπάνιο σχηματίζεται ανάμεσα σε άλλα και το προϊόν μεθυλο-φαινυλο-κυκλοπροπάνιο. Γράψτε την αντίδραση και δώστε μιά μηχανιστική εξήγηση.

Θέμα 5ο: Μιά μέθοδος για την παρασκευή καρβανιόντων είναι η χρησιμοποίηση αμαγάλματος νατρίου-καλίου σε CH_3O -παράγωγα. Πως θα παρασκευασθεί το καρβανιόν δικυκλο(3,2,1)οκταδιενύλιο;

Θέμα 1ον. α) S_{NI} και S_{N2} μηχανισμοί πυρηνοφίλου ύποκαταστάσεως.
β) Έπαγωγικόν φαινόμενον.

Θέμα 2ον. Νά συμπληρωθούν αι κάτωθι αντιδράσεις, τιθεμένων και των συντελεστών



Θέμα 3ον. α) Διαζωμεθάνιον και διαζιρίνη. Τύποι, παρασκευαί, ιδιότητες.
β) Τι είναι 1. ή αντίδρασις BLANC, 2. ή αντίδρασις PRILESCHAJEW, 3. ή αντίδρασις REFORMATZKY, 4. ή μετάθεσις BECKMANN, 5. ή μετάθεσις FRIES; Νά γραφούν αι σχετικαί αντιδράσεις.

Θέμα 4ον. α) Συνθετική παρασκευή D,L-έρυθρίτου και μεσο-έρυθρίτου.
β) Νά γραφή ανά μία όλινη σύνθεσις 1. τοῦ βουτυρινοῦ ὀξέος, 2. τοῦ I,4-δι-υδροξυ-βουτανίου.
γ) Τετραχλωράνθραξ. Παρασκευαί, ιδιότητες, χρήσεις.
δ) Τι καλοῦνται ἐρυθρο- και θρεο-διαστερεοϊσομερῆ; Παράδειγμα.

Θέμα 5ον. α) Πῶς δεχόμεθα ὅτι χωρεῖ (μηχανισμός) τῆς χλωρίωσης τῶν κεικορεσμένων ὑδρογονανθράκων;
β) Ποιοὶ παράγοντες ἐπηρεάζουν τὴν στροφικὴν ικανότητα ὀπτικῶς ἐνεργῶν σωμάτων ἢ διαλυμάτων αὐτῶν;
γ) Τι εἶναι τὸ NYLON; Πῶς παρασκευάζονται αἱ δι' αὐτὸ ἀπαιτούμεναι πρῶται ὕλαι;
δ) Τι καλοῦνται κατενάγια; Παράδειγμα

Θέμα 6ον. α) Νά γραφούν τὰ ἰσομερῆ τῆς συστάσεως $C_4H_{11}N$ και νά σημειωθῆ δι' ἄστερίσμου ποῖα ἐξ αὐτῶν ἀπαντοῦν εἰς ἀντίποδας.
β) Νά γραφή ἀνά μία (μόνον) μέθοδος συνθετικῆς (ὄχι ὀλινης) παρασκευῆς τῶν κάτωθι σωμάτων: 1. Βανιλίνη, 2. Γουανιδίνη, 3. Κυανιοῦχον νάτριον, 4. Φουράνιον, 5. Χρυσοϊδίνη. "Αν ὑπάρχουν περισσότεραι γράψατε τὴν, κατὰ τὴν κρίσιν σας, προσφορωτέραν.

Θέμα 7ον. α) Συνθετικὴ παρασκευὴ κυκλο-οκτα-τετρα-ενίου κατὰ WILLSTÄTTER. Δομὴ τοῦ κυκλοοκτατετραενίου.

β) Ὀργανομολυβδιναί ἐνώσεις. Παρασκευαί, ιδιότητες, χρήσεις.

Θέμα 8ον. α) Χρωστικαί ἀντιδράσεις πεντοζῶν και ἑξοζῶν. Τύπος τῆς D-δεσοξυριβόζης.

β) Ἀκυλαλογονίδια. Παρασκευαί, ιδιότητες, χρήσεις. Φορμυλοχλωρίδιον και ἀκετυλοχλωρίδιον.

Θέμα 9ον. α) Ἀρωματικὰ ἀλογονοπαράγωγα. Παρασκευαί, ιδιότητες. Παράγωγα τοῦ πολυσθενοῦς ἰωδίου.

β) Τροπολόνη. Τύπος και τύποι συντονισμοῦ, ιδιότητες, φυσικὰ προϊόντα περιέχοντα τὸν τροπολονικόν δακτύλιον (μόνον ὀνόματα).

Θέμα 10ον. α) Τι εἶναι ἡ I,3-διπολικὴ κυκλοπροσθήκη, ποῦ χωρεῖ και ποῖα σώματα δυνάμεθα νά παρασκευάσωμεν δι' αὐτῆς;

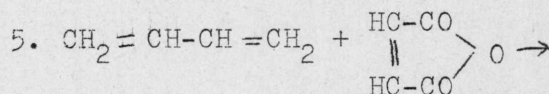
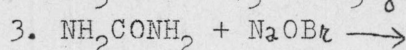
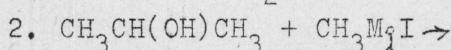
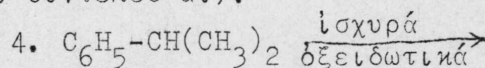
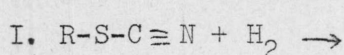
β) Πουρίνη. Τύπος και συνθετικὴ παρασκευὴ. Τριχλωροπουρίνη. Παρασκευὴ ἐξ αὐτῆς τῆς γουανίνης.

ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ

Θέμα 1ον. α) Νά γραφή ή διά τοῦ μηχανισμοῦ τῶν ἐλευθέρων ριζῶν χωροῦσα ἀντίδρασις χλωριώσεως τῶν κεικορεσμένων ὑδρογονανθράκων.

β) Νά γραφοῦν οἱ τύποι καί ή κατά Γενεῦήν ὀνομασία τῶν παντός εἴδους ἰσομερῶν τοῦ τύπου C₄H₈.

Θέμα 2ον. α) Νά συμπληρωθοῦν αἱ κάτωθι ἀντιδράσεις (ὅπου τοῦτο χρειάζεται θά τεθοῦν καί οἱ ἀριθμητικοί συντελεσ-αί):



β) Νά γραφή ἀνά μία (μόνον) μέθοδος συνθετικῆς παρασκευῆς (ὄχι ὀλική σύνθεσις) τῶν κάτωθι σωμάτων. Ἐπί περισσοτέρων μεθόδων γράφατε τήν, κατά τήν γνώμη σας, καλύτεραν.

1. Διμεθυλο-δισαιθοξυ-μεθάνιον, 2. D-Μαννίτης, 3. Παραλδεΰδη, 4. Σουλφανιλαμίδιον, 5. μ-Φαινυλενο-διαμίνη.

Θέμα 3ον. α) Τί καλοῦνται καρβένια; Τί διαφέρουν ἀπό τās ἐλευθέρas ρίζas; Πῶs παρασκευάζεται τό διχλωροκαρβένιον; Νά γραφή ὁ μηχανισμός τῆs ἀντιδράσεως αὐτοῦ μέ φαινόλαs εἰs ἀλκαλικόν περιβάλλον.

β) Ἀκυρλικόν καί μεθακυρλικόν ὀξύ. Παρασκευαί, ἰδιότητες, χρήσεις.

Θέμα 4ον. α) Χημικαί μέθοδοι συνθετικῆς παρασκευῆς ἀμινοξέων.

β) ο- καί π-ὑδροξυ-βενζοϊκόν ὀξύ. Παρασκευαί, ἰδιότητες, παράγωγα, χρήσεις.

Θέμα 5ον. α) Καμφουρά, Προέλευσις, συνθετικῆ παρασκευῆ, χρήσεις. Εἰs τόν τύπον νά σημειωθοῦν δι' ἀστερίσκου τὰ ἀσύμμετρα ἄτομα ἄνθρακος τῆs καμφουράs.

β) Ἀτοφάνη. Τύπος, παρασκευῆ, φαρμακευτικῶs χρησιμοποιούμενα παράγωγα.

Γράφετε καθαρά καί εὐανάγνωστα.

Ἀρχίζετε κάθε θέμα ἀπό τήν κορυφήν τῆs σελίδος.

Περιορίζεσθε νά ἀπαντᾶτε εἰs ὅ,τι σᾶs ζητεῖται καί μόνον.

Διάρκεια ἐξετάσεως ὄραι 2 καί 1/2.

X. M

Οκτώβριος 1970

Φυσιογνωστικόν β'

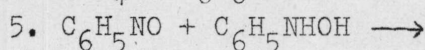
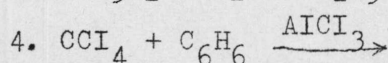
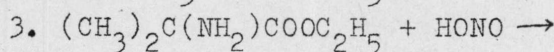
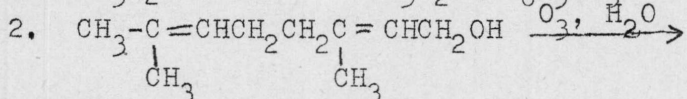
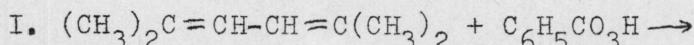
Τμήμα Ιον

ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ

- Θέμα 1ον. α) Πώς συνιστάται και πώς λύεται ο ομοίπολιος δεσμός;
 β) Μηχανισμός της κατά HOFMANN άποικοδομήσεως των άμιδίων των όξεών και της πινακιολονικής μεταθέσεως.

- Θέμα 2ον. α) Νά γραφή άνά μία (μόνον) μέθοδος συνθετικής παρασκευής (όχι όλινης συνθέσεως) πρακτικής σημασίας των κάτωθι σωμάτων:
 1. Δικετοαλλένιον, 2. Μεθυλαιθυλοθειαιθήρ, 3. Μηλεϊνικόν όξύ, 4. Φαινολοφθαλεΐνη, 5. ο-Φθαλικόν όξύ.

- β) Νά συμπληρωθούν αι κάτωθι αντιδράσεις (όπου χρειάζεται θά τεθούν και οι άριθμητικοί συντελεσταί):



- Θέμα 3ον. α) Τί είναι τό διαζωμεθάνιον, πώς παρασκευάζεται και πού χρησι-
 μοποιεΐται;

- β) Ποΐας κυκλικής ένώσεως δυνάμεθα νά παρασκευάσωμεν άπό τας α-, τας β- και τας γ-δικετόνας;

- Θέμα 4ον. α) Άλογονωμένα όξέα. Παρασκευαί και ιδιότητες. Μονοχλωροξικόν και τριχλωροξικόν όξύ.

- β) Βανιλίνη. Τύπος και συνθετικά μέθοδοι παρασκευής. Έκ ποίου φυσικοϋ προϊόντος σχηματίζεται κατά τήν όξειδωσιν και πού άπαντᾶ τό φυσικόν τούτο προϊόν;

- Θέμα 5ον. α) Είς ποίας τάξεις ένώσεων ανήκουν τά συνθετικά έντομοκτόνα; Νά γραφή άνά είς εκπρόσωπος ένάστης τάξεως και ή μέθοδος συνθετικής αύτου παρασκευής.

- β) Συνθετική παρασκευή πουρινικών παραγώγων κατά TRAUBE. Ποΐα προϊόντα παρέχει κατά τήν όξειδωσιν, αναλόγως των συνθηκών, τό ούρικόν όξύ;

Γράφετε καθαρά και εύανάγνωστα.

Άρχίζετε κάθε θέμα άπό τήν κορυφήν τής σελίδος.

Περιορίζεσθε νά άπαντᾶτε είς ό,τι και μόνον σᾶς ζητεΐται.

Διάρκεια εξέτασεως ώραι 2.

Χ.Μ.
Οκτώβριος 1970.

Φ υ σ ι κ ο ς β'

Τμήμα Ιον

ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ

- Θέμα 1ον. α) S_{NI} και S_{N2} μηχανισμοί πυρηνοφίλου υποκαταστάσεως.
β) Είς πόσας και ποίας ισομερείς μορφάς εμφανίζονται τά διπαράγωγα του κυκλοβουτανίου;
- Θέμα 2ον. α) Τί θα δώσουν κατά την όξονόλυσιν τά κάτωθι σώματα:
2-Μεθυλο-πενταδιένιον-1,4, Κυκλοπενταδιένιον-1,3, τό 1,3,5,6-τετραχλωρο-εξένιον-3; Ποία προϊόντα θα δώσουν τά αυτά σώματα κατά την δι' ύπερμαγγανιού καλίου διάσπασιν;
β) Γράψατε ανά μίαν μέθodon παρασκευής (όχι όλικήν σύνθεσιν) των κάτωθι σωμάτων:
1) 2,2'-Διχλωρο-δισαιθυλαιθήρ (CHLOREX), 2) 'Ινδικόν, 3) π-ξυλόλιον, 4) Παραλδεΰδη, 5) φουμαριόν όξύ.
- Θέμα 3ον. α) Συμπληρώσατε τάς κάτωθι αντιδράσεις (όπου χρειάζεται νά τεθοϋν και οι αριθμητικοί συντελεσταί) :
1. $CH_3COCH_3 + CH_3COOC_2H_5 \xrightarrow{Na}$
2. $CCl_4 + RONa \rightarrow$
3. $(CH_3CH_2)_2CO + NaHSO_3 \rightarrow$
4. $(\ominus) C_6H_4(NH_2)_2 + O \rightarrow$
5. $(C_6H_5)_2N-N(C_6H_5)_2 \xrightarrow{\theta \acute{\epsilon} ρ μ .}$
β) Είδιναί μέθοδοι παράσκευής μονοκετονών.
- Θέμα 4ον. α) Πώς άνοιχοδομούνται και πώς άποικοδομούνται αι άλδόζαι;
β) Πώς παρασκευάζονται αι ισομερείς φαινυλενοδιαμίναι μέ πρώτην ύλην τό βενζόλιον;
- Θέμα 5ον. α) 'Ανθρακένιον και φαινανθρένιον. Τύποι και άριθμησις. Νά γραφή ανά μία μέθodos συνθετικής παρασκευής. Είς πόσας ισομερείς μορφάς παρέχουν έναστον τούτων μονοπαράγωγα;
β) Τί είναι ή ισατίνη; Πώς δύναται νά παρασκευασθή; Τί παρέχει κατά την επίδρασιν άλκαλιων; Μέ ποίαν τάξιν σωμάτων παρέχει χρωστικήν αντίδρασιν και ποίαν;

Γράφετε καθαρά και ευανάγνωστα.

Αρχίζετε κάθε θέμα από την κορυφή της σελίδος.

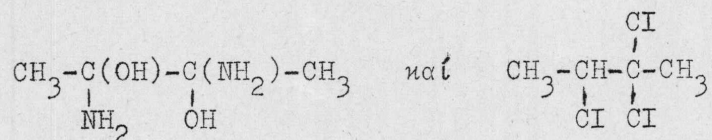
Περιορίζεσθε νά άπαντάτε εις ό,τι σας ζητείται και μόνον.

Διάρκεια εξέτάσεως ώραι 2 και 1/2.

ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ

Θέμα 1ον. α) Δεσμός (ή γέφυρα) ύδρογόνου.

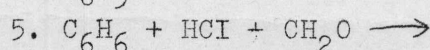
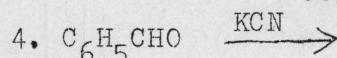
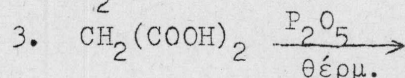
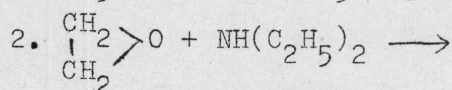
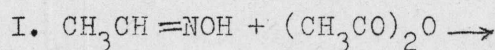
β) Είς πόσας ισομερείς μορφάς άπαντᾶ τό σῶμα C_4H_9OH ; Νά γραφοῦν οί τύποι τῶν ισομερῶν. Ἐπίσης εἰς πόσας στερεοχημικᾶς μορφάς άπαντῶν τᾶ κάτωθι σῶματα (μόνον ἀριθμός):



Θέμα 2ον. α) Νά γραφοῦν μέθοδοι παρασκευῆς (ὄχι ὀλικῆς συνθέσεως) ἀνά μία μόνον τῶν κάτωθι σωμάτων:

1. Αἰθυλενοχλωρυδρίνη, 2. ο-Βενζοκινόνη, 3. Γλυοξάλη, 4. Ὀρθομυρμηκιοϊκόσ αἰθυλεστήρ καί 5. Πυρρολο-καρβονικόσ δξύ-2.

β) Νά συμπληρωθοῦν αἱ κάτωθι ἀντιδράσεις (ὅπου χρειάζεται θά τεθοῦν καί οἱ ἀριθμητικοί συντελεσταί):



Θέμα 3ον. α) Ἀνοικοδόμησις καί ἀποικοδόμησις μονοκαρβονικοῦ δξύος.

β) β- Διαιετόναι. Παρασκευαί, ιδιότητες.

Θέμα 4ον. α) Τί ἔχουσιν ἀπαραίτητα ἀμινοξέα (ROSE); Πῶς δεχόμεθα ὅτι τᾶ σῶματα αὐτᾶ σχηματίζονται εἰς τόν ὄργανισμόν καί πόθεν προέρχονται τᾶ πρός τοῦτο ἀπαιτούμενα σῶματα (γενικῶς);

β) Πῶς ἀντιδροῦν αἱ ισομερεῖς φαινυλενοδιαμῖναι μέ νιτρῶδες δξύ;

Θέμα 5ον. α) Στερόλαι. Σκελετός καί ἀρίθμησις τούτου. Ποῖαι ἐξ αὐτῶν δροῦν ὡς προβιταμῖναι D καί πῶς μετατρέπονται εἰς τᾶς βιταμῖνας ταύτας;

β) Τί εἶναι ἡ ἄλλοξάνη; Κατά τήν ὀξειδωσιν ποίου φυσικοῦ προϊόντος δύναται νά παρασκευασθῆ; Πῶς παρασκευάζεται συνθετικῶς;

Γράφετε καθαρά καί εὐανάγνωστα.

Ἀρχίζετε κάθε θέμα ἀπό τήν κορυφήντης σελίδος.

Περιορίζεσθε νά ἀπαντᾶτε εἰς ὅ,τι σᾶς ζητεῖται καί μόνον.

Διάρκεια ἐξετάσεως ὥραι 2 καί 1/2.