AMPLIACIÓN DE QUÍMICA

1-3. Enlace y estructura de las moléculas orgánicas.

1.1 Dibuja la estructura de Lewis de las siguientes moléculas.

CH₃CH₂CH₃ CH₃CH₂OCH₃ CH₃CH₂CI CH₃CH₂CHO

CH₃CH₂CO₂H CH₃COCH₃ CH₃CH₂NH₂ CH₃CH₂NHCH₃

CH₃CH₂OH CH₃CH₂CONH₂ CH₃CH₂CONHCH₃ CH₃CHNH

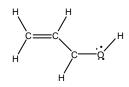
1.2 Dibuja la estructura de Lewis detallada de las siguientes moléculas.

1.3 Indica qué átomos de los siguientes compuestos presentan cargas electrostáticas formales.

1.4 Indica la carga formal de cada átomo:

a. H-O c. $H_3C-N-CH_3$ e. H-C-H g. H-C-H CH_3

1.5 Indica la carga formal de los átomos de oxígeno y carbono y dibuja las principales estructuras resonantes para la siguiente molécula.



1.6 Utiliza los símbolos δ^{ι} y δ^{-} para indicar la polarización de enlaces en las siguientes moléculas:

metilamina, clorometano, metanol y propanona

1.7 Indica cuál es la dirección del momento dipolar en las siguientes moléculas.

1.8 Indica la hibridación de los diferentes átomos de C en las siguientes moléculas así como los ángulos de enlace.

1.9 Indica la hibridación de los átomos de C presentes en las siguientes moléculas e indica si alguna de ellas presenta todos sus átomos sobre el mismo plano.

- 1.10 Para cada uno de los siguientes compuestos, indica:
- a. Cuál de los enlaces señalados es más corto
- b. La hibridación del C, O y N

1.11 Indica los ángulos que forman los siguientes átomos C-C-C, C-C-O en el alcohol alílico (CH₂=CHCH₂OH).

1.12 Nombra los siguientes compuestos.

1.13 Señala y nombra qué grupos funcionales hay en las siguientes moléculas.

1.14 Indica la estructura de los siguientes compuestos.

2-propilnonano
3-heptanol
metil butil cetona
etil propil éter
1-metil-4-propilbenceno
2-metil-3-noneno
2-metil-4-octino
ácido 2-metilheptanoico
butil etil amina.

- 1.15 Dibuja una molécula que contenga los siguientes grupos funcionales:
 - a) ester, amida y alcohol primario
 - b) ácido carboxílico, alqueno y éter
 - c) cetona, aldehído y alquino
- **1.16** Propón varias estructuras de Lewis para cada uno de los siguientes compuestos de manera que ejemplifiquen los diferentes tipos de isómeros estructurales posibles en cada caso.

 C_6H_{14} $C_5H_{12}O$ $C_5H_{10}O$ C_2H_2 C_5H_8 C_5H_9N $C_5H_{10}O_2$ C_7H_{10}

1.17 El estireno es un producto químico de gran importancia industrial. Deduce su estructura teniendo en cuenta que su fórmula molecular es C_8H_8 y que contiene un grupo fenilo.

1.18 Dibuja:

- a) tres isómeros constitucionales con fórmula molecular C₃H₈O.
- b) todos los isómeros constitucionales posibles para la fórmula molecular $C_4H_{10}O$.
- c) los isómeros cis y trans del 1-etil-3-metilciclobutano, del 3,4-dimetil-3-hepteno

1.19 Indica cuáles de los siguientes compuestos pueden tener estereoisómeros. Dibuja su estructura y nómbralos.

1.20 El alcaloide quinina es un fármaco antipalúdico que se extrae de la corteza del quino. Indica cuál de las siguientes estructuras corresponde a la quinina teniendo en cuenta que dicha molécula presenta cuatro centros quirales. Indica cuántos estereoisómeros puede tener la quinina y qué relación guardan entre sí.

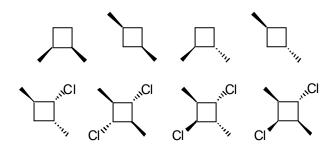
1.21 Señala los centros quirales de las siguientes moléculas:

1.22 Dibuja todos los estereoisómeros de la efedrina.

1.23 El compuesto MCPB ($C_{11}H_{13}CIO_3$) es un herbicida hormonal. Propón una estructura para el mismo teniendo en cuenta que su estructura es tal que contiene el fragmento $\bf A$, un grupo carboxi (-COOH) y no presenta centros quirales ni carbonos sp3 cuaternarios.

A

1.23 ¿Cuales de los siguientes compuestos son quirales?



- 1.24 Dibuja los enantiómeros de los siguientes compuestos:
- a)CH₃CHBrCH₂OH
- b) CICH₂CH₂CHCH₃CH₂CH₃
- c) CH₂CHCH₃CHOHCH₃
- 1.25 Indica si cada una de las siguientes estructuras tiene configuración R o S:

c)

d)

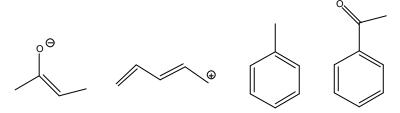
a)
$$\begin{array}{c} \text{CH(CH}_3)_2 \\ \downarrow \\ \text{CMCH}_2\text{CH}_3 \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_2\text{Br} \end{array}$$

OH

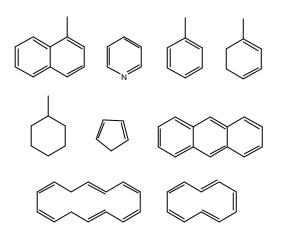
H₃CH₂C OH

1.26 En la molécula de ácido 2-ciano-5,5-dicloro-3-metil-4-ciclohexanona-1-caboxílico:

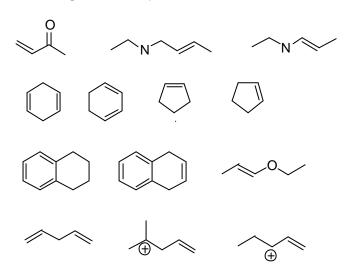
- a) ¿Cuántos isómeros son posibles?
- b) ¿Cuántos pares de enantiómeros puede esperarse que existan?
- 4. Efectos electrónicos en las moléculas orgánicas.
- **4.1** Dibuja estructuras resonantes para los siguientes compuestos.



4.2 ¿Cuáles de los siguientes compuestos son aromáticos?

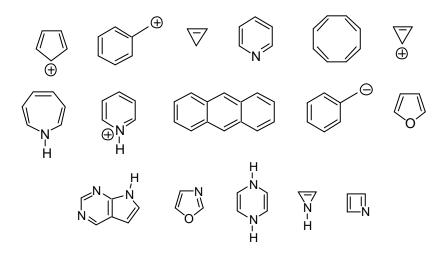


4.3 ¿Cuáles de los siguientes compuestos tienen electrones deslocalizados?



- **4.4** Escribe las estructuras resonantes de los siguientes compuestos: etano, 2-buteno, 1,3-butadieno, acetona, 3-buten-2-ona, ácido 2-propenoico, benceno, nitrobenceno, anilina (fenilamina), acetato de etilo.
- **4.5** Dibuja estructuras resonantes para las siguientes moléculas.

4.6 ¿Cuáles de los siguientes compuestos son aromáticos?



4.7 El chamazuleno es un aceite azul con propiedades antiinflamatorias ¿es aromático?

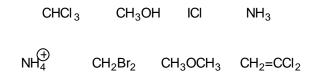
5. Relación entre estructura y propiedades físicas de las moléculas orgánicas.

5.1 ¿Cuáles de la siguientes moléculas pueden asociarse entre sí por puentes de hidrógeno?

5.2. En los siguientes pares, indica qué compuesto será más soluble en H₂O.

5.3 Ordena según su punto de ebullición los siguientes compuestos.

- **5.4** Propón una estructura para A ($C_4H_{10}O$) sabiendo que tiene un punto de ebullición 75 °C superior al del dietiléter, inferior al del butanol y no presenta centros estereogénicos.
- **5.5** Propón una estructura para ${\bf B}$ (C₄H₆Cl₂) sabiendo que tiene un momento dipolar cercano a 0 D.
- **5.6** Representa la distribución espacial de átomos de las siguientes moléculas e indica la dirección del momento dipolar de las mismas.



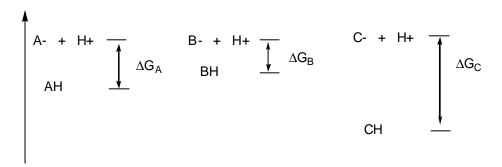
- **5.7** ¿Cuál de los siguientes compuestos tendrá el punto de ebullición más alto?
- (a) pentano, 2-metilbutano, dietiléter
- (b) etano, fluorometano, metanol
- (c) propano, metanotiol, metanol
- **5.8** Para cada par de compuestos indica cuál de ellos será más soluble en agua.
- (a) 1-cloroetano, etanol
- (b) propanol, propanotiol
- (c) ácido propanoico, acetato de metilo
- (d) 1-cloropropano, propilamina
- **5.9** El nitrato de celulosa (conocido como nitrocelulosa en la industria, véase estructura a continuación) tiene muchas aplicaciones industriales siendo una de ellas en lacas y pinturas. Indica qué disolvente (acetona, ciclohexanona, tolueno o hexano) emplearías para disolverlo y conseguir una laca de secado rápido.

5.10 Algunos compuestos derivados del caucho (véase estructura a continuación) se emplean como colas adhesivas. Indica qué disolvente (acetona, ciclohexanona, tolueno o hexano) sería el más apropiado para disolver este tipo de polímeros y conseguir un secado lento del material.

- **5.11** El compuesto CICH=CHCl tiene dos isómeros. Un isómero tiene un momento dipolar nulo mientras que el momento dipolar del otro vale 2.95 D. Teniendo en cuenta estos datos, propón las estructuras de bs dos isómeros.
- 5.12 Explica porque el NF₃ tiene un momento dipolar menor al del NH₃
- **5.13** Indica el orden relativo de estabilidad de los siguientes aniones

5.14 Señala qué grupos funcionales de la quinina presentan propiedades ácido-base.

5.15 Las relaciones de energía de tres ácidos hipotéticos se indican a continuación:



- a. ¿cual es el ácido más fuerte?
- b. ¿Qué ácido será termodinámicamente más estable?
- c. ¿Cual tendrá la base conjugada más estable termodinámicamente?
- **5.16** Propón una estructura para **A** sabiendo que contiene un benceno 1,4-disustituido, que su valor de pK_a es aproximadamente 10 y que su formula molecular es $C_8H_{10}O$.

5.17 ¿Cuál de los siguientes pares es una base más fuerte?

5.18 Nombra la siguiente molécula e indica la acidez relativa de los dos grupos ácido carboxílico presentes.

$$HO_2C$$
 CO_2H

- **5.19** Explica la gran diferencia de acidez entre el propano (pKa aprox. 49) y la acetona (pKa=19).
- 5.20 Indica qué molécula de los siguientes pares es un ácido más fuerte.

5.21 Explica los valores de pK_a encontrados para los siguientes ácidos:

ácido 2-clorobutanoico pKa= 2.86

ácido 3-clorobutanoico pKa= 4.05

ácido 4-clorobutanoico pK_a= 4.52

5.22 Da una explicación para los pK_a asociados a las siguientes estructuras:

$$H_3C-CH_2-NH_2$$

$$PK_a=16$$

- **5.23** Explica los p K_a observados para los siguientes compuestos: acetona p k_a =20 y pentan-2,4-diona p k_a =8.8
- **5.24** La etilamina tiene un $pk_a=35$, sin embargo la succinimida tiene un $pk_a=20$. ¿Por qué?
- **5.25** El etanol tiene un $pk_a=16$, sin embargo el fenol es un millón de veces más ácido ($pk_a=10$) y el p-nitrofenol es todavía más ácido que el fenol ($pk_a=7.2$). ¿Por qué?
- **5.26** La acidez del 2,2,2-trifluoretanol ($pk_a=12.4$) es unas 1000 veces mayor que la del etanol ($pk_a=16$). Propón una explicación para este hecho.
- **5.27** El ácido salicílico (*o*-hodroxibenzoico) es unas 40 veces más ácido que el ácido *p*-hidroxibenzoico. ¿Por qué?
- **5.28** La ciclohexilamina posee un $pk_b=5.32$, sin embargo la anilina tiene un $pk_b=9.38$, la difenilamina posee un $pk_b=13.2$ y la trifenilamina carece en absoluto de carácter básico. ¿Por qué?
- **5.29** ¿Cómo podrías separar una mezcla de los siguientes compuestos? Los reactivos de que dispones son: agua, HCI, 1 M y NaOH 1 M.

$$CO_2H$$
 OH NH_3
 $pk_a=4.17$ $pk_a=10.00$ $pk_a=10.66$

5.30 Selecciona el átomo de hidrógeno que cedería cada una de las siguientes moléculas cuando actuará como ácido.

6. Relación entre estructura y propiedades físicas de las moléculas orgánicas.

6.1 Teniendo en cuenta el siguiente equilibrio:

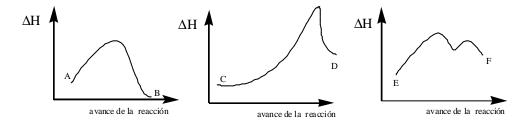
- a) Dibuja flechas que representen el movimiento electrónico que tiene lugar
- b) Identifica nucleófilos y electrófilos
- c) Indica si el equilibrio estará desplazado hacia la derecha o la izquierda
- d) Dibuja la estructura de una molécula que sea más básica que todas las que se muestran
- e) Dibuja la estructura de una molécula que sea más ácida que todas las que se muestran.
- **6.2** Predice la posición (izquierda, derecha, centrado) del siguiente equilibrio.

$$\Theta$$
 Θ CF_3CH_2OH + CH_3OH CF_3CH_2O + CH_3OH

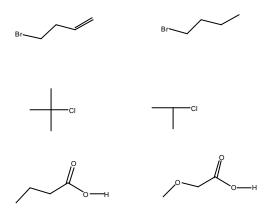
6.3 Da un ejemplo de un alcohol con un pKa menor que el ciclohexanol

6.4 Los dos grupos ácido carboxílico del ácido aspártico tienen diferentes valores de pKa. Indica cuál de ellos es más ácido.

6.5 Indica si las siguientes reacciones son exotérmicas o endotérmicas. Sugiere cuál de las reacciones es probablemente la más lenta. Indica asimismo cuáles son concertadas.

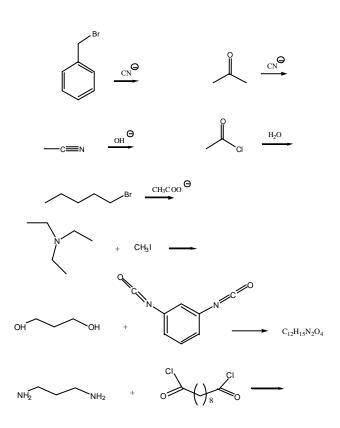


6.6 Indica para cada pareja de moléculas en cuál tendrá lugar más fácilmente una ruptura heterolítica de enlaces.



6.7 Indica para cada pareja de moléculas cuál de ellas sufrirá una ruptura homolítica de un enlace C-H más fácilmente.

- **6.8** En las siguientes reacciones:
 - Identifica los posibles nucleófilos y electrófilos.
 - Completa las estructuras con los pares de electrones no enlazantes.
 - Representa con flechas el movimiento electrónico que da lugar la formación o ruptura de enlaces.
 - Propón una estructura para el primer compuesto intermedio (o el producto si es el caso) de las mismas.



6.9 Para cada paso del siguiente mecanismo de reacción dibuja las flechas correspondientes o el producto que falta según sea el caso.

$$H_{2O}$$
 H_{3O}
 H_{3O}

6.10 Dibuja las flechas que expliquen la siguiente reacción y señala los reactivos como nucleófilo o electrófilo.

$$NH_3 + CH_3CI \longrightarrow CH_3NH_3 + CI$$

6.11 Dibuja el producto de la siguiente reacción.

6.12 Considera la representación de las reacciones químicas que ocurren en el siguiente equilibrio e indica qué tres elementos erróneos hay en la misma.

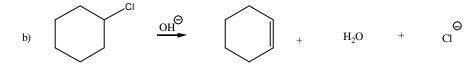
6.13 Indica con flechas la ruptura y formación de enlaces que conduce al siguiente equilibrio.

6.14 Dibuja flechas que representen el movimiento de electrones en las siguientes reacciones.

6.15 Ordena los siguientes carbocationes según su estabilidad.

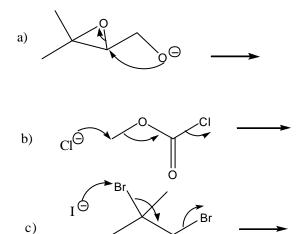
6.16 Indica el producto de la siguiente reacción y señala los centros nucleófilos y electrófilos.

6.17 Indica con flechas la ruptura y formación de enlaces que tienen lugar en las siguientes reacciones.



c)
$$\xrightarrow{\Theta}$$
 \xrightarrow{CN} $\xrightarrow{\Theta}$ \xrightarrow{CN}

6.18 Indica los productos de las siguientes reacciones



6.19 Indica si las siguientes reacciones son de sustitución, eliminación, adición o transposición.

6.20 En las siguientes reacciones heterolíticas

- a) Dibuja las especies intermedias e indica cómo se forman utilizando flechas para representar la ruptura y formación de enlaces
- b) Predice cuál será el producto mayoritariamente obtenido, A ó B.

6.21 Representa mediante flechas la ruptura y formación de enlaces que tiene lugar en la siguiente reacción. Indica si el radical mayoritariamente formado será A ó B.

6.22 Propón una estructura para **A**.

$$\mathbf{A} \xrightarrow{\text{OH}} \begin{array}{c} \\ \text{base conjugada de } \mathbf{A} \end{array} \xrightarrow{\text{CH}_3 \mathbf{I}} \begin{array}{c} \\ \\ \text{C}_7 \mathbf{H}_8 \mathbf{O} + \mathbf{I} \end{array}$$

6.23 Indica la estructura del polímero obtenido al polimerizar radicalariamente el tetrafluoroeteno.