

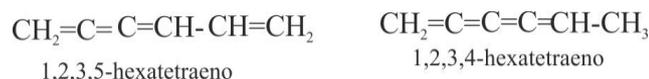
Test64-Orgánica 6

10.101*. El benceno actual, se conocería como bicarburo de hidrógeno (nomenclatura sistemática de Lavoisier), cuando Faraday lo extrajo en 1825, de los residuos del gas del alumbrado de Londres que se producía a su vez del aceite de ballena. Sin embargo parece ser que ya en 1667 había sido obtenido por Glauber, junto con el fenol, en la destilación de carbón mineral, ya que lo describe como un “*oleum ardiente de color rojo que seca y cura poderosamente las úlceras húmedas*”. Su nombre de benzol y de ahí a benceno, sería propuesto por Hofmann, 20 años después. Pues bien, para este compuesto de fórmula molecular C_6H_6 , fueron propuestos multitud de isómeros todos ellos con un ciclo exagonal, sin embargo con carácter no cíclico fueron propuestas con anterioridad, por Cooper. Los isómeros con dobles no cíclicos tendrán por nombre:

- a) 1,2,3,4,5-hexapentaeno b) 1,2,3,4-hexateraeno c) 1,3,5-hexatrieno d) 1,2,3,5-hexatetraeno

SOLUCIÓN

Solo con dobles enlaces y cadena lineal tenemos los dados en el cuadro, por lo que son correctas las propuestas b y d.

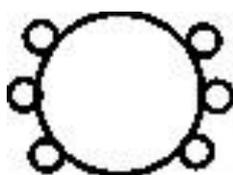
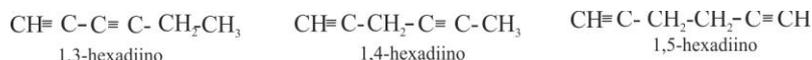


10.102*. Cuando Glauber hace la primera referencia al benceno en 1649, en su “*Furni novi philosophici*”, en la destilación fraccionada del alquitrán del carbón, usando después spiritus salis fumans (HCl), para su purificación, dice que se obtiene “*un agua ácida, que purificada no es inferior al óleo petri en el calor que produce, con un olor agradable y delicado*”. Estaba describiendo sin saberlo al benceno. Para este compuesto Mitscherlich (1833), en Berlín propone el nombre de bencina. Los isómeros del mismo C_6H_6 , con cadena lineal y solo triples enlaces y cadena lineal deberían llamarse:

- a) 1,2-hexadiino b) 1,3-hexadiino c) 1,4-hexadiino d) 1,5-hexadiino

SOLUCIÓN

Solo con triples enlaces y cadena lineal tenemos los dados en el cuadro, por eso son correctas a b, c y d.

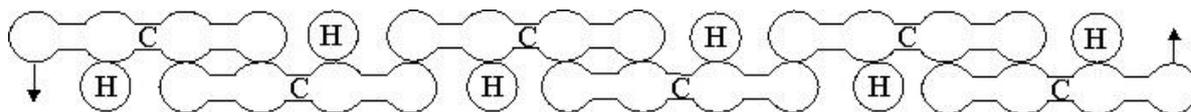


10.103*. Aunque no lo creas la primera expresión del benceno en forma cerrada, fue empleado el círculo, que indicaba la indeterminación para predecir su estructura y no el hexágono, como se ve en el modelo Lodschmidt, de 1861. Sin embargo en este modelo no se justificaban:

- a) Las propiedades físicas b) Sus propiedades químicas
c) Su fórmula molecular d) Su masa molecular

SOLUCIÓN

Son correctas la a y la b, ya que la masa molecular y su fórmula. correspondían a $6C$ en el círculo y $6H$

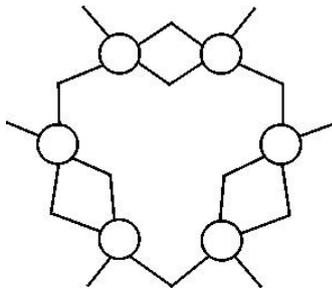


10.104*. El artículo donde presentó Kekulé la fórmula del benceno en modelo salchicha, que te dan en el dibujo se titulaba “*Sur les constitutions des substances aromatiques*”. Lo hizo en enero de 1865, en la Société Chimique de París, después de su disertación en dicha sociedad, sin embargo en este modelo:

- a) No aparecía el ciclo hexagonal b) No se justificaba su fórmula molecular
c) No se sugerían la posibilidad de isómeros d) No se explicaban sus propiedades químicas

SOLUCIÓN

Son correctas la a, c y d.

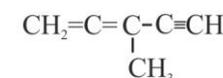
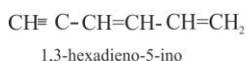


10.105. Aunque en muchos textos aparece el 1865 como el año del anillo bencénico, (mismo Kekulé, mantenía que lo había sido), lo que ocurre es que se presentó el 27 de enero de 1865, en una sesión de la Sociedad Química de París, presidida por Pasteur, y presentado por Wurtz, y se publicó en dos revistas, el Boletín de dicha sociedad, en 1865 (en forma de fórmula salchicha) y en los Annalen de Liebig para Química y Farmacia de 1866 (137, entre páginas 129 y 356) y en un libro (Lehrbuch) que comienza a publicar ese mismo año. Realmente Kekulé en los Annalen, solo describe el benceno con un simple ciclo hexagonal no regular, tal como el dibujo, sin embargo se siguen presentando modelos lineales, e incluso ramificados con dobles y triples enlaces que correspondían a dicha fórmula molecular. El número posible de estos isómeros sería de:

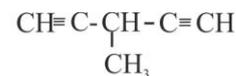
- a) 3 b) 4 c) 5 d) 6

SOLUCIÓN

Tal como se aprecia en los cuadros, sería de 5. Es correcta la c.



3-metil-1,2-pentadieno-4-ino



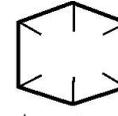
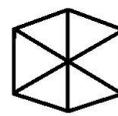
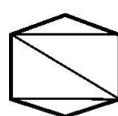
3-metil-1,4-pentadiino

10.106. Entre estos hechos, presenta el 11 de mayo de 1865, en la Academia Real de Bélgica, al ser nombrado miembro de dicha sociedad, un trabajo con el título “Notas sobre algunos productos del sustitución del benceno”, en que se establecen los isómeros sustituidos del núcleo bencénico, y en su publicación en el Boletín de la Academia real belga, también aparece el anillo hexagonal simple. Será en el 66 y mejor en el año 1872, cuando aparezca con los dobles enlaces, con una posible oscilación en las posiciones de los mismos, estableciendo un equilibrio dinámico entre dos formas, con lo cual ya no podían existir los dos isómeros orto, hecho que había producido una controversia con Ladenburg. El número de expresiones posibles para el benceno con un anillo hexagonal debería ser de:

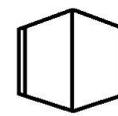
- a) 3 b) 4 c) 5 d) 6

SOLUCIÓN

Como se ve en el cuadro son 6 las fórmulas planas

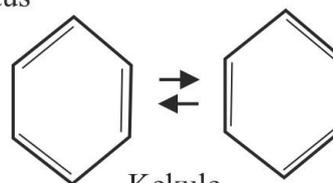


Amstrong

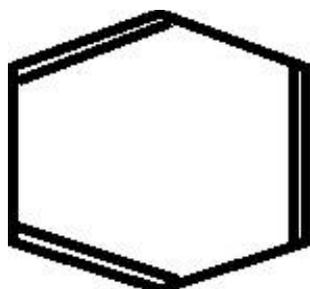


Dewar

Claus



Kekule

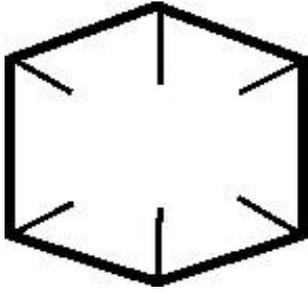


10.107. Ya se había demostrado que no todos los hidrógenos del anillo bencénico eran iguales, y que existían isómeros de posición, que Körner, otro discípulo de Kekulé, había llamado orto, meta y para. Los prefijos orto y meta, procedentes del griego, ya eran empleados en la nomenclatura de los ácidos. Aquí tienen el mismo sentido, orto, significa el correcto, “el próximo”; meta, el otro, “el siguiente”. Para, indicaría el de “al lado”, por eso el dimetilbenceno deberá tener un número de isómeros con características aromáticas de:

- a) 2 b) 3 c) 4 d) 5

SOLUCIÓN

Serían 3, el ortodimetilbenceno (1,2-dimetilbenceno), el metadimetilbenceno(1,3-dimetilbenceno) y el paradimetilbenceno (1,4-dimetilbenceno)

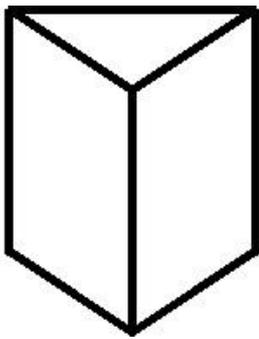
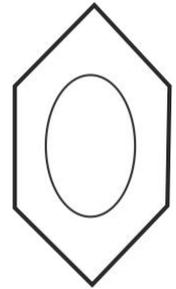


10.108. En 1590, se descubre un compuesto que será famosísimo en el mundo orgánico: Las flores de benjuí (Blas de Vigenère, 1590, "Traite du fer et du sel", publicado en 1618). Se extraía de un árbol oriental el benjuí, y al calentarlo sublimaba en agujas blancas (flores), del benjuí, que procede del árabe lubenyawi (incienso de Java), derivarán benyawí, benjaví, benjuí, benzuí, benzina y benzol, padres directos del benceno. Ese olor característico de la resina del árbol, es lo que hará que la química del benceno se denominará aromática, aunque modernamente su aromaticidad química sea algo bien distinto. Por muy bien que huelga, no se debe hacer, pues elimina los glóbulos rojos de la sangre. El modelo que representaría la insaturación global del benceno sería el dado por Armstrong (se adjunta), sin embargo en 1925, Robinson expresó esta deslocalización con:

- a) Un anillo circular
 b) Dobles enlaces acumulados
 c) Una nube pi
 d) Dobles enlaces alternados

SOLUCIÓN

El anillo bencénico representado por Robinson, para expresar sus peculiares propiedades (aromaticidad), consistía en un hexágono con un anillo circular concéntrico, tal como el de la figura. Es correcta la a.



10.109*. Ladenburg, alumno de Kekulé, también desarrollará en 1869, un modelo espacial prismático para el benceno. Este modelo, respondía a los resultados termoquímicos que había obtenido Thomson, para el benceno, y no tenía el problema inicial del modelo de Kekulé, con dos posibles isómeros orto. No sería el único modelo espacial del benceno, ya que Rosenstiehl, en 1869, había propuesto otro, formado por 6 tetraedros de carbono. Este modelo del benceno pionero en la química espacial sería incorrecto porque :

- a) No tendría isómeros para
 b) No correspondería a la fórmula molecular
 c) No justificaría la deslocalización
 d) No tendría isómeros orto

SOLUCIÓN

Tal como se menciona en el enunciado si tendría sólo un isómero orto, en vez de dos posibles del modelo de Kekulé, sin embargo el benceno no tiene propiedades espaciales sino que es plano, ya que solo así se explica la aromaticidad. Son correctas la a y la c.

10.110. Un hidrocarburo contiene 92,3% de C, siendo su densidad de vapor respecto al hidrógeno, de 39. El número de isómeros no cíclicos del mismo y sin características aromáticas. Será:

- a) 7 b) 8 c) 9 d) 10

Masas atómicas C, 12

SOLUCIÓN:

Si se conoce la densidad de vapor de una sustancia orgánica X gaseoso respecto al hidrógeno, dado que

$$MM_x = \frac{d_{\text{vaporX}} RT}{P} \text{ y } 2 = \frac{d_{\text{vaporH}_2} RT}{P}, \text{ dividiendo, nos queda } \frac{MM_x}{2} = 39. \text{ De lo que su masa molar será } 78$$

$$\frac{92,30 \text{ g}}{12 \text{ g}} = 7,69 \text{ moles de átomos de C} \quad \frac{7,7 \text{ g}}{1 \text{ g}} = 7,7 \text{ moles de átomos de H}$$

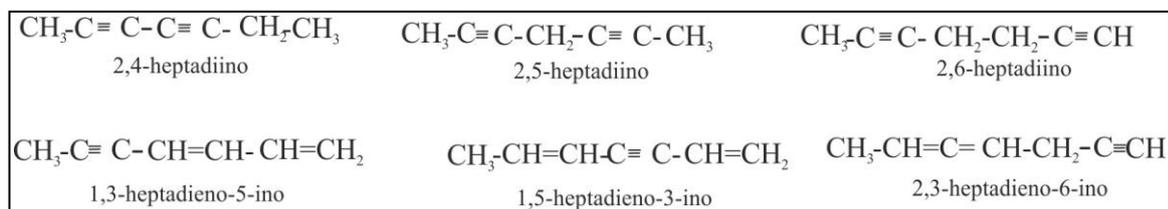
Fórmula mínima $(CH)_n$, de lo que, teniendo en cuenta las masas atómicas $12n+n=78$, $n=6$. El compuesto será el C_6H_6 y por lo dicho en los test anteriores el número total de isómeros con dobles y triples enlaces es de 10 como se propone en d.

10.111. Henri Sainte-Claire, químico francés fue muy conocido por sus trabajos en la obtención del aluminio a bajo precio (que llamó plata de arcilla), compitiendo con el norteamericano Martin Hall, pero lo que no se conoce es que también extrajo y bautizó el tolueno, del bálsamo de Tolú, resina de un árbol colombiano, en 1841. El tolueno es el metilbenceno, que realmente no tiene isómeros aromáticos, al contener un solo sustituyente sobre el núcleo bencénico, pero si los tiene de cadena lineal. Si su fórmula es $C_6H_5-CH_3$, dirás que el número de isómeros de cadena lineal solo con dobles enlaces y triples enlaces podrá ser de: a) 3 b) 4 c) 5 d) 6

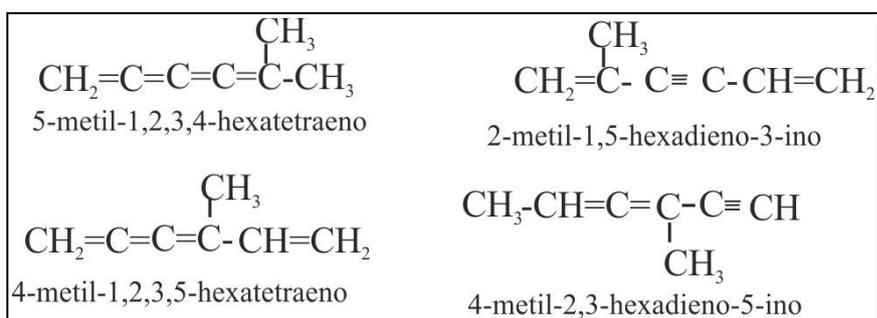
mientras que los isómeros con ramificaciones serán: a) 3 b) 4 c) 5 d) 6

SOLUCIÓN

Con 7C y 8H, las estructuras lineales con dobles y triples enlaces podrán ser como indica en el cuadro, 6



mientras que las estructuras ramificadas serán 4, como se indica en b.



10.112. 4gramos de un hidrocarburo aromático masa molar 92g/mol, producen por combustión 13,39 gramos de dióxido de carbono . Si su % de carbono es del 91,3%, el número de isómeros cíclicos no aromáticos sería de : a) 4 b) 6 c) 8 d) 10

MASAS ATÓMICAS: C,12; O,16; H;1

SOLUCIÓN

Determinación de fórmula empírica

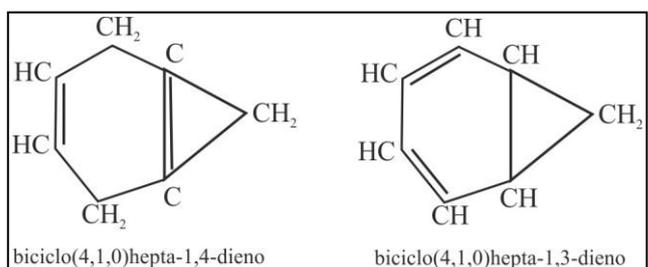
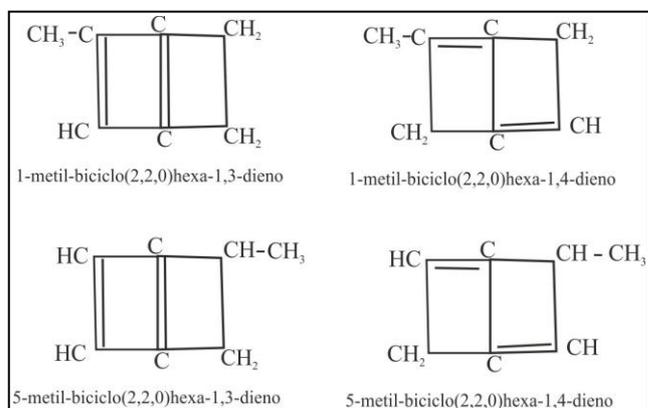
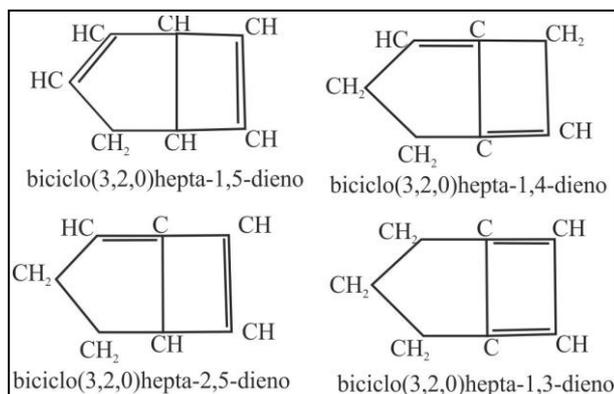
$$\frac{91,3g}{12g} = 7,61 \text{ moles de átomos de C} ; \frac{8,7g}{1g} = 8,7 \text{ moles de átomos de H} \quad C = \frac{7,61 \text{ moles de átomos de C}}{7,61 \text{ moles de átomos de C}} = 1 ; H = \frac{8,70 \text{ moles de átomos de H}}{7,61 \text{ moles de átomos de C}} = 1,14$$

Fórmula mínima $(CH_{1,14})_x$, por lo que la fórmula sería $C_xH_{1,14x}$

La reacción de combustión general sería $vC_xH_y + nO_2 = xvCO_2 + \frac{vy}{2}H_2O$, estableciendo una relación entre moles

$$xv = \frac{13,39g}{44 \frac{g}{mol}} = 0,304mol ; v = \frac{4g}{92 \frac{g}{mol}} = 0,043mol \quad x = \frac{0,304mol}{0,043mol} = 7 ; \text{ De lo que } y=8 . \text{ El compuesto tiene por}$$

fórmula C_7H_8 , que será $C_6H_5-(CH_3)$, el tolueno, que tiene 10 isómeros cíclicos no aromáticos. Es correcta la 10.



10.113. 4g. de un hidrocarburo aromático de masa molar 106g/mol, producen en su combustión, 13,28g de dióxido de carbono y 3,39g de agua, con estos datos dirás que los isómeros del mismo, con características bencénicas son:

a) 2 b) 3 c) 4 d) 5

Datos: Masas atómicas : C,12; O,16 ;H,1

SOLUCIÓN

La reacción de combustión general sería $vC_xH_y + nO_2 = xvCO_2 + \frac{vy}{2}H_2O$, estableciendo una relación entre moles

$$xv = \frac{13,28g}{44 \frac{g}{mol}} = 0,302mol; v = \frac{4g}{106 \frac{g}{mol}} = 0,038mol \quad x = \frac{0,302mol}{0,038} = 8 \quad ; \quad \frac{vy}{2} = \frac{3,39g}{18 \frac{g}{mol}} = 0,188mol; y = \frac{0,188 \cdot 2mol}{0,038mol} = 10$$

Por lo tanto se trata del C_8H_{10} , que al ser derivado del benceno, será $C_6H_4-(CH_3)_2$, con 3 isómeros:

1,2-dimetilbenceno (ortodimetilbenceno), 1,3-dimetilbenceno(metadimetilbenceno) y 1,4-dimetilbenceno (paradimetilbenceno), denominados o-xileno, m-xileno y p-xileno y también el $C_6H_5-C_2H_5$, etilbenceno, por lo tanto son 4 isómeros como indica la propuesta c.

10.114. El dimetil benceno, llamado xileno, fue descubierto por Cahours en 1850, en el alquitrán obtenido de la destilación de la madera, y bautizado así precisamente por eso (del griego xilos, madera), sin embargo era una mezcla de isómeros, sólo separados por Fittig, 17 años después. El número de isómeros que éste separó con propiedades bencénicas fue de:

a) 3 b) 4 c) 5 d) 6

SOLUCIÓN

Por lo visto en el test anterior sería de 3

10.115. El mesitileno, trimetil benceno, fue aislado por primera vez por Robert Kane en 1838, pero su fórmula no se determinó hasta 1848. Lo hizo Nicholson en el Royal College of Chemistry de Londres, dirigido por Hofmann. Su nombre procede del griego mesiteros, intermedio, y es debido a su estructura con los sustituyentes en posición simétrica sobre el núcleo bencénico. Este compuesto tiene multitud de isómeros aromáticos que podrías cifrar en a) 3 b) 5 c) 6 d) 8

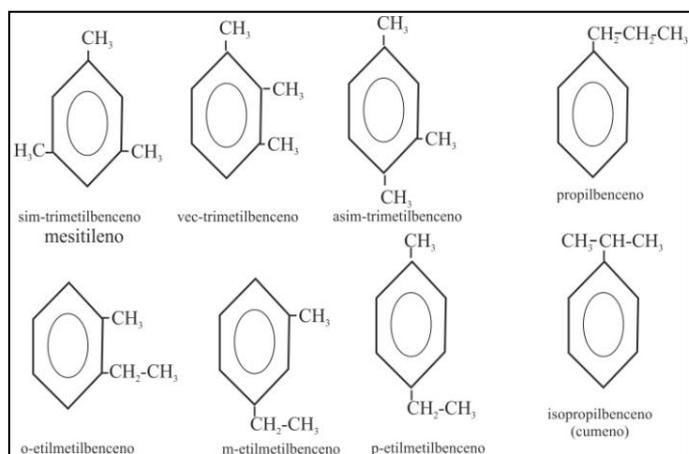
SOLUCIÓN

$C_6H_3-(CH_3)_3$ (trimetilbenceno), con 3 isómeros vecinal, simétrico y asimétrico

$C_6H_4-(CH_3)(C_2H_5)$, (etil-metilbenceno), con 3 isómeros en posiciones 1,2 (orto), 1,3 (meta) y 1,4 (para)

$C_6H_5-(C_3H_7)$, (propilbenceno) e isopropilbenceno,

En total 8 como se muestra en el cuadro. Es correcta la d.



10.116. 10 gramos de un hidrocarburo aromático, con un 90% de carbono, ocupan a 500K y 700mm de presión un volumen de 3,71L. Con estos datos podrás decir que el número de isómeros con características bencénicas del mismo es de:

- a) 3 b) 5 c) 7 d) 8

SOLUCIÓN

$$\frac{90\text{g}}{12\text{g}} = 7,5 \text{ moles de átomos de C} \quad \frac{10\text{g}}{1\text{g}} = 10 \text{ moles de átomos de H} \cdot \text{Fórmula mínima } (\text{CH}_{1,33})_x$$

$$\text{Como } PV=nRT; \quad 700\text{mmHg} \cdot \frac{1\text{atm}}{760\text{mmHg}} \cdot 3,71\text{L} = \frac{10\text{g}}{MM} \cdot \frac{0,082\text{atm}\cdot\text{L}}{\text{K}\cdot\text{mol}} \cdot 500\text{K}, \quad MM=120\text{g/mol}$$

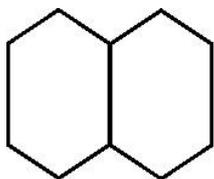
de lo que, teniendo en cuenta las masas atómicas. $12n+1,33n=120$; $n=9$. Se trata por lo tanto de C_9H_{12} , y como tiene características aromáticas, deberá poseer el núcleo bencénico, por lo que se trata del mesitileno o del cumeno isómeros, que como se indica en el test anterior tienen 8 isómeros con propiedades aromáticas, como se indica en d.

10.117. El cumeno, hidrocarburo aromático con un núcleo bencénico y un radical isopropilo, $\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}_3\text{H}_7$ deriva su nombre de Procede de una especie muy conocida desde la antigüedad, el comino, por que es el principio aromático de los petróleos de donde se extrajo el hidrocarburo. El origen inmediato es el francés cumín, que procede del árabe kammon, a través del español comino. Aquél lo hace del acaddio kamunu, y del sumerio gamun. Los isómeros del mismo con propiedades aromáticas sería de:

- a) 8 b) 5 c) 7 d) 3

SOLUCIÓN

Tal como se resolvió en el test anterior 8, como indica a

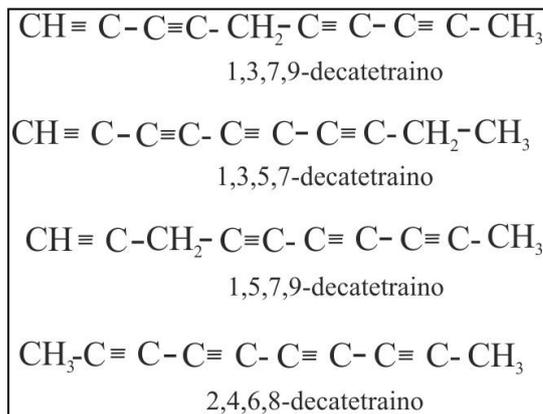


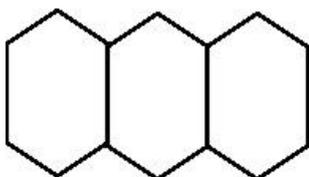
10.118. En 1866, Erlenmeyer sugirió que el naftaleno que había sido descubierto 47 años antes en el alquitrán de hulla, estaba formado por dos anillos bencénicos unidos. El naftaleno, C_{10}H_8 , proviene de la nafta, que como se ha dicho es egipcio con el significado de agua de fuego. Donde Na era agua y phtha fuego. Ese nombre revela una propiedad característica, su combustión, por eso se empleaba en los templos del dios del fuego (Ptha). También tiene isómeros de cadena lineal lineales. El número de éstos formados únicamente con triples enlaces es de:

- a) 3 b) 4 c) 5 d) 6

SOLUCIÓN

Tal como se indica en el cuadro, tendríamos sólo 4 isómeros, con 4 triples enlaces



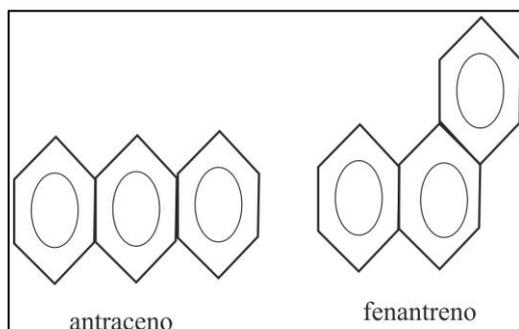


10.119. En el alquitrán de hulla, en 1832, Dumas y Laurent aíslan una sustancia que denominaron antraceno, que por su origen llaman deriva del griego antrax (carbón). 37 años después, Grabe y Lieberman, justifican su fórmula con una estructura de tres anillos bencénicos soldados, todavía no se habían adaptado y generalizado las insaturaciones a los anillos, pero realmente sólo uno de los núcleos es aromático, pero el número de isómeros con estas características será de:

- a) 2 b) 3 c) 4 d) 5

SOLUCIÓN

Solo 2 isómeros dependiendo como se conecten los núcleos aromáticos. La posición del tercer núcleo sobre los otros dos, no daría propiedades aromáticas, ni sería isómero ya que tendría que perder 2H. para poder insertarse.



10.120. Los espiro compuestos descubiertos y estudiado por Baeyer, se denominan así por que son policiclos conectados a través de un carbono, con lo cual tienen que girar sus planos para poder acomodarse en el espacio. El benceno C_6H_6 , tienen varios espiro isómeros que no tienen propiedades aromáticas, por conexión de dos ciclos de 3 y 4 carbonos. El número de isómeros de este tipo sería de:

- a) 2 b) 4 c) 6 d) 8

mientras que con formato biciclo, serían:

- a) 2 b) 4 c) 6 d) 8

SOLUCIÓN

