

TEST DE QUÍMICA 69. ORGÁNICA 9. ISOMERÍA ÓPTICA Y GEOMÉTRICA

10.161. Isomería óptica en ciclos

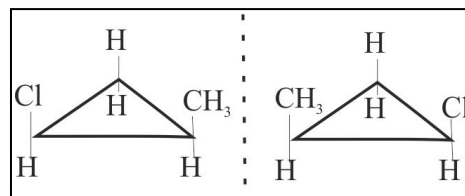
Los ciclos planos aun los mas sencillas, pueden tener isómeros ópticos basta con dispongan de sustituyentes, que provoquen la asimetría molecular así de los compuestos dados

- :1) dimetilciclopropano; 2) clorometilciclopropano
3) diclorociclopropano; 4) ciclopropano

Dirás que sólo tendría isomería óptica a) el 1 b) el 2 c) el 3 d) el 4

SOLUCIÓN:

Solo el clorometilciclopropano, puede formar imágenes no superponibles, como las que se dan en el dibujo. Es correcta la b. La 1 y la 3, disponen de un plano de simetría, y no tienen carbonos asimétricos

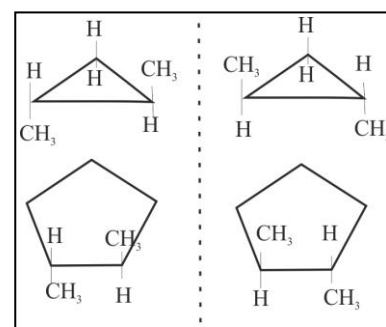


10.162*. Para que un ciclo alcano plano con número impar de carbonos tenga isomería óptica hace falta que:

- a) No tenga plano de simetría
b) Tenga por lo menos un hidrógeno sustituido
c) Tenga los dos hidrógenos vecinales o alternos con sustituyentes diferentes
d) Tenga los dos hidrógenos de un carbono con sustituyentes diferentes

SOLUCIÓN:

Para que un ciclo alcano plano (ciclopropano, o ciclopentano) tenga asimetría y por lo tanto actividad óptica, dependerá si tiene un número par o impar de carbonos. Si tiene un número impar deberá tener dos hidrógenos sustituidos por grupos diferentes en posición 1,2 o 1,3, tal como se observa en el cuadro. Son correctas las propuestas a y c.

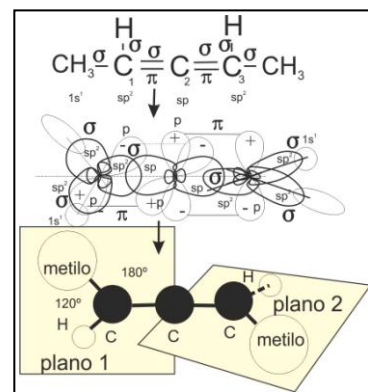


10.163*. No hace falta tener carbonos asimétricos para poseer isomería óptica, basta que la asimetría molecular, y eso ocurre por varias circunstancias, fundamentalmente por una configuración capaz de crear una imagen especular, como ocurre en el caso de los alenos, compuestos con dos dobles enlaces acumulados. Esta asimetría descubierta por Vant'Hoff en 1875, no fue investigada hasta 1935, en sus derivados tal como el 2,3-pentadieno y se debe a que:

- a) El carbono central de los dobles enlaces acumulados tiene una hibridación sp y no sp^2
b) Toda la molécula de un aleno está en el mismo plano
c) La nube π de los dobles enlaces está en diferentes planos perpendiculares
d) Los sustituyentes de los carbonos 2 y 4 son distintos.

SOLUCIÓN:

Los alenos, compuestos con dobles enlaces acumulados, presentan al carbono central, con hibridación sp , al objeto de establecer un enlace π , en diferente plano con los carbonos vecinales, esto hace que se dispongan en diferentes planos los sustituyentes, con lo cual la molécula si los sustituyentes en los carbonos 2 y 4 (en este caso), son diferentes; el H, y un metilo. Si fueran iguales podría haber un plano de simetría central, y la molécula no sería asimétrica



10.164. Un alqueno con dos dobles enlaces necesita para su combustión completa 7 veces su volumen de oxígeno. El único compuesto con estas características y con isomería óptica será el

- a) 1,3-butadieno b) 2,3-pentadieno c) 1,4-pentadieno d) 2,3-butadieno

SOLUCIÓN:

Teniendo la fórmula general del hidrocarburo y realizando su reacción de combustión:

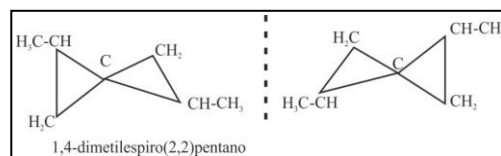
$C_nH_{2n-2} + mO_2 = nCO_2 + n-1H_2O$, de lo que $2m=14=2n+n-1$, de lo que $n=5$, por lo tanto sólo podrían ser el b y el c. Ahora bien dado que tiene isomería óptica, y por lo explicado en el test anterior se trataría del b, con dos dobles enlaces acumulados.

10.165. Otros compuestos sin carbono asimétrico que sin embargo pueden tener asimetría molecular son los espiranos. Esto es debido a que los ciclos:

- Que tienen un solo carbono en común están en diferentes planos
- Arrancan según una disposición tetraédrica
- Se disponen linealmente
- Están en el mismo plano

SOLUCIÓN:

Los espiranos al tener un carbono sp^3 , unido a dos ciclos que al disponerse en siguiendo las direcciones tetraédricas estarán en planos distintos provocando si tienen sustituyentes diferentes una asimetría molecular, y tienen isomería óptica porque se puede formar una imagen especular como en el caso dado

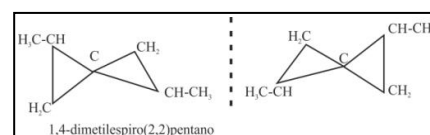


10.166. El espirano mas sencillo con isomería óptica deberá ser el:

- espiro(2,2)butano
- 1-metilespiro(2,2)pentano
- 1,2-dimetilespiro(2,2)pentano
- 1,4-dimetilespiro(2,2)pentano

SOLUCIÓN:

Como se ha visto en el test anterior, sería el 4.

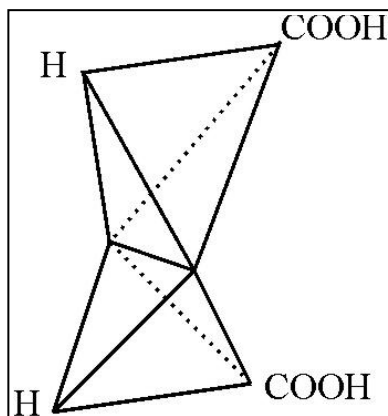


10.167*. Todavía pueden existir entre los hidrocarburos, compuestos con actividad óptica sin carbono asimétrico, simplemente por impedimento estérico que no les permita convertirse por giro a través de enlaces sigma, provocando que tengan que existir en planos diferentes, esto ocurre en:

- ciclos con disposición espacial que implique asimetría molecular
- ciclos aislados con carbonos asimétricos
- ciclos condensados sin planos de simetría
- biciclos con sustituyentes orto voluminosos

SOLUCIÓN:

Como lo que provoca la actividad óptica, no es sólo el necesidad de carbonos asimétricos, sino la asimetría molecular, siempre que los ciclos la posean (espiranos, ciclos aislados, ciclos condensados), o biciclos incapaces de girar a través de su unión sigma por impedimento estérico, pues tendrán actividad óptica, y formarán imágenes especulares. Son correctas las propuestas a, c y d.



SOLUCIÓN:

En esta disposición tetraédrica con el doble enlace formado por una arista compartida, era imposible girar un tetraedro sobre ella para convertir en otro isómero, aparte de eso ambos ácidos tenían propiedades diferentes. Son correctas la a, b y c.

10.168*. Wislicenus, también justificará la isomería geométrica, término creado por él, que incluía también la isomería óptica, para explicar el comportamiento de los ácidos fumárico y maleico, como se ve, este último en el dibujo, con un doble enlace en la arista común de los dos tetraedros, esta isomería geométrica era debida a:

- La interconversión de los dos isómeros implicaba la rotura del enlace
- No era posible girar a través de una arista
- Tenían propiedades diferentes
- Uno era imagen especular del otro

10.169. Van't Hoff, separó ambas isomerías, la óptica y la geométrica, especificándolas. Al principio estos últimos isómeros se denominaron maleoideo (como el ácido maleico) y fumaroideo (como el ácido fumárico), hasta que 17 años después, Baeyer introdujo el término de *isomería cis-trans* (cis, latín; a ese lado, trans, latín; al otro lado). De esa forma el ácido anteriormente dibujado por Wislicenus sería un isómero:

- Cis
- Trans
- No tendría isomería geométrica
- No tendría dobles enlaces

SOLUCIÓN:

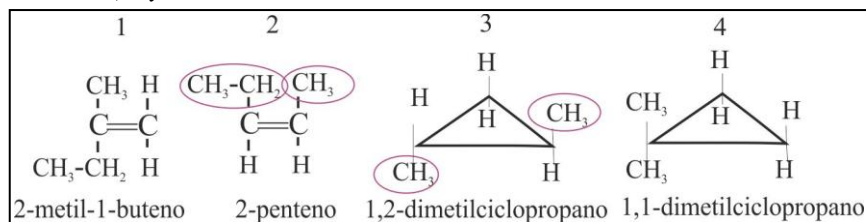
Siendo la arista común la posición del doble enlace, los grupos sustituyentes, están del mismo lado el isómero será cis. Es correcta la propuesta a.

10.170*. La clave para dos compuestos tengan isomería geométrica, es que posean un plano de irrotacionalidad, y sustituyentes diferentes en ambos planos. Esto puede ocurrir de entre los compuestos dados de fórmula molecular C_5H_{10} :

- 1) 2-metil-1-buteno 2) 2-penteno 3) 1,2-dimetilciclopropano 4) 1,1-dimetilciclopropano
 en el : a) 1 y 4 b) 2 y 4 c) 2 y 3 d) 1 y 4

SOLUCIÓN:

Como se aprecia en el cuadro, solo el 2 y 3, cumplen las condiciones de irrotacionalidad y sustituyentes diferentes, el 2, será el cis 2-penteno y el 3 será el trans-1,2-dimetilciclopropano



10.171*. No solo los compuestos con doble enlace poseen un plano de irrotacionalidad, esta situación puede ocurrir en:

- a) Cualquier tipo de compuesto cíclico
 b) Ciclos con sustituyentes diferentes
 c) Compuestos que no puedan rotar por impedimento estérico
 d) Compuestos con triple enlace

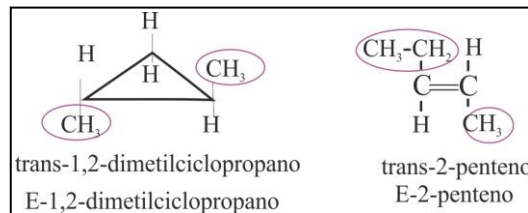
SOLUCIÓN:

Como la irrotacionalidad no solo se debe a la energía que se gastaría en romper una unión pi, al girar, sino a la disposición espacial, los anillos con diferentes sustituyentes a lo largo del plano del anillo, se ven imposibilitados a girar, para convertirse uno en otro, al igual que le pasa con aquellos compuestos impedidos del giro por disponer de átomos o grupos voluminosos. Por lo tanto son correctas las propuestas b y c.

10.172. Posteriormente, los trabajos de Kahn, Ingold y Prelog, al fijar en 1956, las reglas secuenciales para la denominación de estereoisómeros, con cuatro sustituyentes diferentes en los carbonos con doble enlace, el cis, será seqcis (secuencia cis), o Z (del alemán zusammen, juntos) y el trans, será seqtrans, o E (del alemán entgegen, opuestos). Según eso el número de isómeros trans con fórmula molecular C_5H_{10} será: a) 2 b) 5 c) 3 d) 4

SOLUCIÓN:

Como se trata de un ciclo de 3 disustituido, o un compuesto con 5 carbonos y un doble enlace, como se observa en el recuadro. En todo caso serían 2, como se propone en a.



10.173. Cuando los 4 grupos o átomos a ambos lados del plano de irrotacionalidad son diferentes, el convenio para proponer un isómero cis o Z, sería:

- a) Del mismo lado los de mayor masa atómica
 b) Del mismo lado los de mayor número atómico
 c) En lados diferentes según el número atómico
 d) En lados diferentes según su peso atómico

SOLUCIÓN:

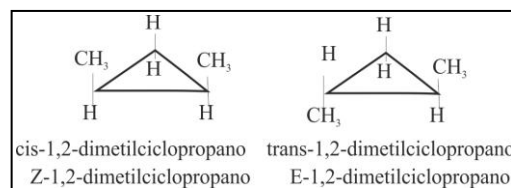
El ordenamiento siempre es por número atómico, al ser cis o Z, lo de mayor número atómico deberán estar juntos o del mismo lado como se expone en b.

174. El menor hidrocarburo saturado que posee isomería geométrica será el:

- a) 1,1-dimetilciclopropano b) metilciclopropano
 c) 1,2-dimetilciclobutano d) 1,2-dimetilciclopropano

SOLUCIÓN:

Como es saturado y tiene isomería geométrica se trataría de un ciclo, con sustituyentes que puedan tomar disposiciones a un lado y otro del plano del ciclo, en este caso el 1,2-dimetilciclopropano, como se propone en d.

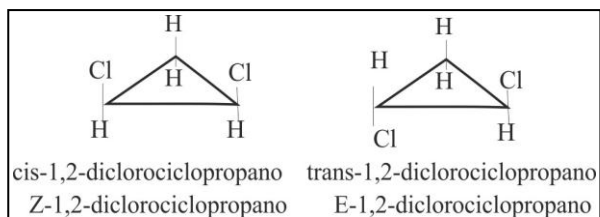


10.175. De todos los derivados diclorados de un hidrocarburo saturado de 3 carbonos que posean isomería geométrica solo podrá ser posible en el:

- a) 1,2-dicloropropeno b) 1,1-diclorociclopropano
 c) 1,1-diclorociclopropeno d) 1,2-diclorociclopropano

SOLUCIÓN:

Como tiene isomería geométrica y es saturado, deberá contener un ciclo, con dos cloros como sustituyentes, por lo tanto se tratará como se observa en el cuadro del 1,2-diclorociclopropano.

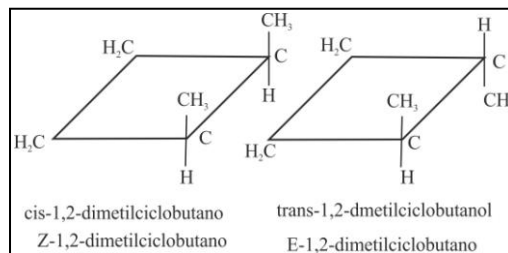


10.176. Los hidrocarburos saturados de fórmula C_6H_{12} , que tienen isomería geométrica serán:

- a) 1,2-dimetilciclobutano b) 1,1-dimetilciclobutano
 c) metilciclopentano d) 1,2,3-trimetilciclopropano

SOLUCIÓN:

Como se trata de un ciclo, con dos sustituyentes, el más característico será el ciclobutano con dos metilos, que podrán estar del mismo lado del ciclo (cis), o en lados opuestos (trans). Es correcta la opción a, como se aprecia en el cuadro.

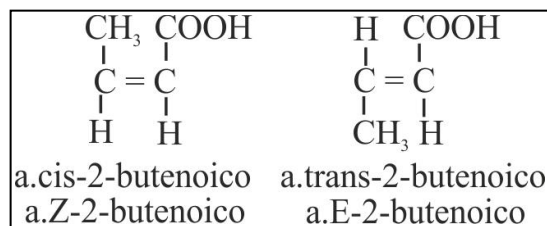


10.177. El ácido monocarboxílico de menor peso molecular que presente isomería geométrica, será el ácido:

- a) 2-metilciclopropilmetanoico b) 3-butenico
 c) 3-metilciclopropilmetanoico d) 2-butenico

SOLUCIÓN:

Como es el de menor peso molecular el plano de irrotacionalidad mínimo para un ciclo sería de 3 carbonos (ciclopropano) y con dos sustituyentes nos pondríamos en 5C. Entonces tomamos un doble enlace como referencia, con un grupo carboxilo y otro metilo como sustituyentes diferentes. Por eso como se ve en el cuadro el ácido monocarboxílico menor con esa isomería sería el 2-butenico, como se propone en d.



10.178. Un compuesto orgánico cíclico presenta la siguiente composición: C=69,77% - H=11,63% - O=18,60%. Si tomas 2 g. del mismo y lo calientas hasta 27°C ocupa en fase gaseosa a 700 mmHg. de presión 0,621 L si presenta isomería geométrica. Con estos datos dirás que el único compuesto que la presenta será el:

- a) 1-metilciclobutanol b) 2-metilciclobutanol
 c) 3-buten-2-ol d) 2-buten-2-ol

Datos: C=12; H=1; O=16. $R=0,082 \text{ atm.L.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

SOLUCIÓN:

Determinación de fórmula empírica

$$C) \frac{69,77 \text{ g}}{12 \text{ g/mol}} = 5,81 \text{ moles de átomos de C} \quad H) \frac{11,63 \text{ g}}{1 \text{ g/mol}} = 11,63 \text{ moles de átomos de H} \quad O) \frac{18,60 \text{ g}}{16 \text{ g/mol}} = 1,163 \text{ moles de átomos de O}$$

Mínima relación intermolecular de átomos:

$$C = \frac{5,81 \text{ moles de átomos de C}}{1,163 \text{ moles de átomos de O}} = 5 \quad H = \frac{11,63 \text{ moles de átomos de H}}{1,163 \text{ moles de átomos de O}} = 10 \quad O = \frac{1,163 \text{ moles de átomos de O}}{1,163 \text{ moles de átomos de O}} = 1$$

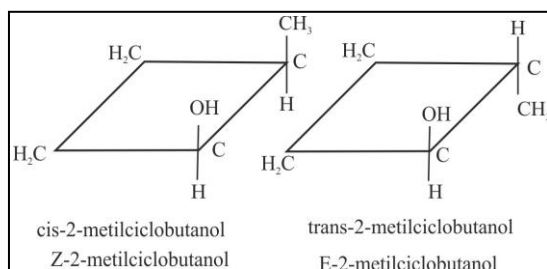
La fórmula molecular será $(C_5H_{10}O)_n$. Se calcula de la masa molar aplicando,

$$PV=nRT$$

$$700 \text{ mmHg} \cdot \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mmHg}} \cdot 0,621 \text{ L} = \frac{2 \text{ g}}{MM} \cdot \frac{0,082 \text{ atm.L}}{K \cdot \text{mol}} \cdot (27 + 273 \text{ K});$$

Como la masa molar es 86 g.mol^{-1} , $12,5n + 10n + 16n = 86n = 86$; $n=1$.

que corresponde a $C_5H_{10}O$, que al ser un ciclo, tendrá que ser disustituido en carbonos vecinales para tener isomería geométrica. Se tratará como se ve en el cuadro del 2-metilciclobutanol como se propone en b.



10.179. Dispones de un compuesto orgánico cíclico de C,H y O del que sabes que contienen un 54,55% de carbono y un 36,36% de oxígeno. Además 2g del mismo disueltos en 100mL de agua producen una disolución que congela a $-0,42^{\circ}\text{C}$, a presión normal, si sabes que posee isomería geométrica, dirás que el único compuesto con esas características es el

- a) 3-butenoico b) 2,3-ciclobutanodiol
 c) 2-buteno-2,3-diol d) 1,1-ciclobutanodiol

DATOS : MASAS ATÓMICAS: C,12- H,1-O,16. Constante crioscópica del agua = $1,86 \text{ K}\cdot\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$

SOLUCIÓN:

$$\% \text{ de H: } 100 - 54,55 - 36,37 = 9,81\% \text{H}$$

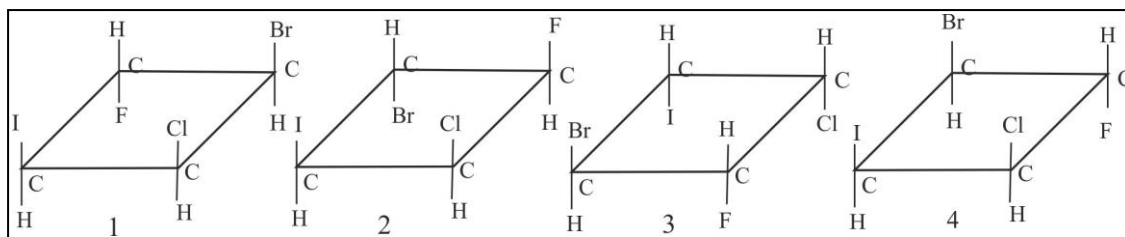
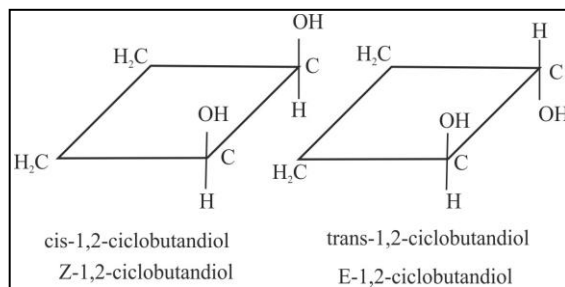
$$\text{C) } \frac{54,55\text{g}}{\frac{12\text{g}}{\text{molC}}} = 4,55 \text{ moles de átomos de C} \quad \text{H) } \frac{(100 - 54,55 - 36,36)\text{g}}{\frac{1\text{g}}{\text{molH}}} = 9,09 \text{ moles de átomos de H} \quad \text{O) } \frac{36,36\text{g}}{\frac{16\text{g}}{\text{molO}}} = 2,27 \text{ moles de átomos de O}$$

Mínima relación intermolar de átomos:

$$\text{C} = \frac{4,55 \text{ moles de átomos de C}}{2,27 \text{ moles de átomos de O}} = 2 \quad \text{H} = \frac{9,09 \text{ moles de átomos de H}}{2,27 \text{ moles de átomos de O}} = 4 \quad \text{O} = \frac{2,27 \text{ moles de átomos de O}}{2,27 \text{ moles de átomos de O}} = 1$$

Como $\Delta t = km$; $(0 - (-0,42)^{\circ}\text{C}) = 1,86^{\circ}\text{C}\cdot\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1} \cdot \frac{2\text{g}}{0,1\text{kg}} \cdot \frac{MM}{88\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}}$

La fórmula molecular será $(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n$. Como se conoce la masa molar: $88 = 12 \cdot 2n + 4n + 16n$; $88 = 44n$, $n = 2$. Se tratará de los isómeros de fórmula molecular $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ que corresponde al ciclobutanodiol. Es correcta la opción b.



10.180. De los compuestos dados serán isómeros cis:

- a) el 1 y el 2 b) El 2 y el 3 c) el 1 y el 4 d) el 2 y el 4

SOLUCIÓN:

El orden de número atómico es $\text{I} > \text{Br} > \text{Cl} > \text{F}$, puesto que en los isómeros cis, se deben disponer los átomos sustituidos de mayor número atómico del mismo lado, serán cis el 1 y el 4. Es correcta la opción c.