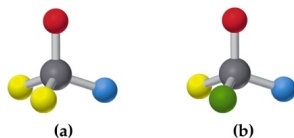


## QUÍMICA ORGÁNICA

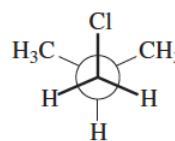
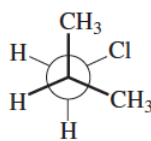
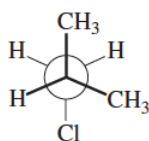
### Propedéutico



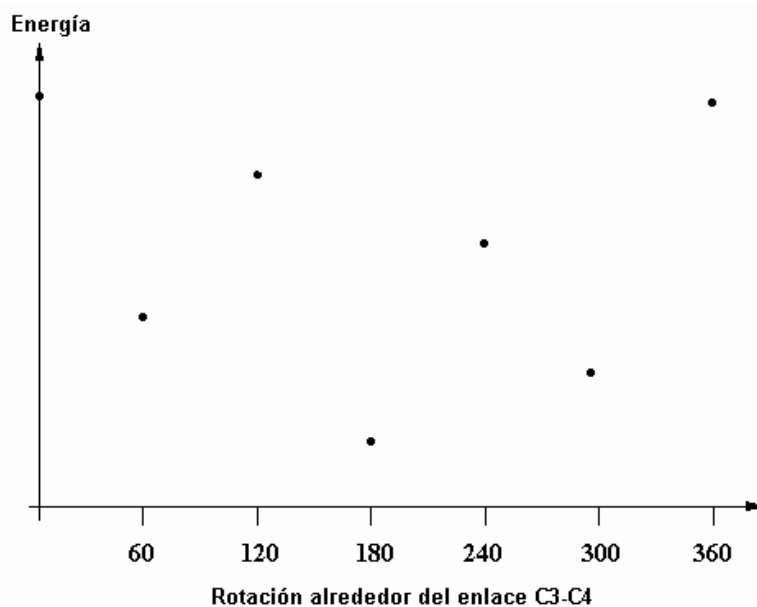
### Propedéutico

#### Estereoquímica-Ejercicios.

- (a) Dibuje todos los conformeros alternados y eclipsados que resultan de la rotación alrededor del enlace C2-C3 del pentano. (b) Dibuje el diagrama de energía potencial para la rotación del enlace C2-C3 del pentano a través de  $360^\circ$ , empezando con el conformero más estable.
- Usando proyecciones de Newman, dibuje el conformero más estable de los compuestos siguientes: (a) 3-metilpentano, considerando la rotación alrededor del enlace C2-C3. (b) 3-metilhexano, considerando la rotación alrededor del enlace C3-C4. (c) 3,3-dimetilhexano, considerando la rotación alrededor del enlace C3-C4.
- ¿Cuál de los conformeros siguientes del cloruro de isobutilo es más estable?

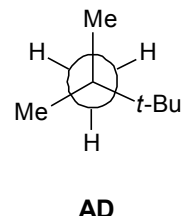
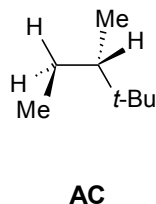
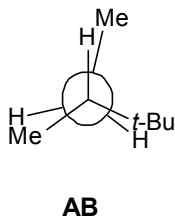
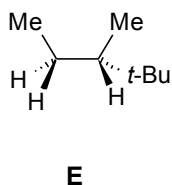
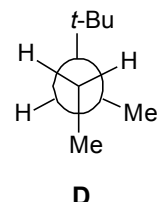
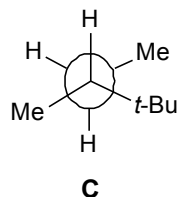
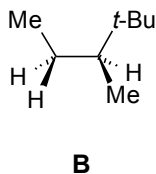
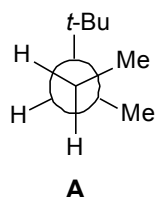


- El diagrama de energía de la Figura 1, muestra las energías relativas de las conformaciones del 2,2,3-trimetilpentano producidas por la rotación alrededor del enlace C3-C4. Asigne las representaciones estructurales, mostradas abajo, en los puntos apropiados en el perfil de energía de la Figura 1.

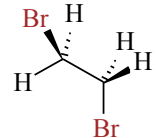
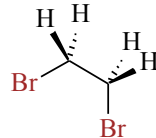
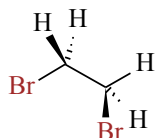
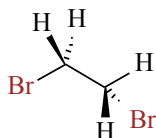
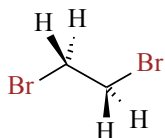


**Figura 1.** Diagrama de energía de las conformaciones del 2,2,3-trimetilpentano.

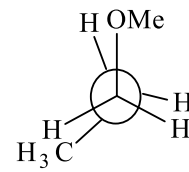
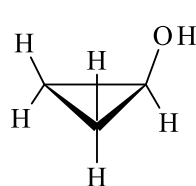
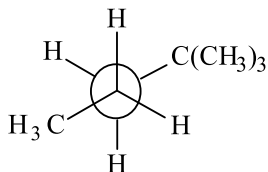
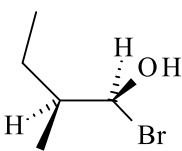
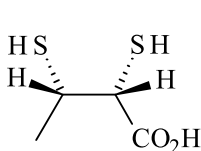




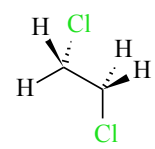
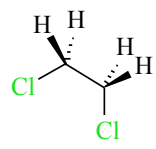
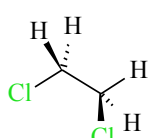
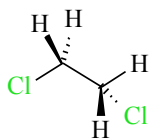
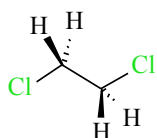
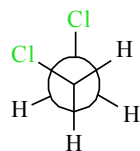
5. El confórmero silla del fluorociclohexano es 0.25 kcal/mol (1.0 kJ/mol) más estable cuando el flúor está en la posición ecuatorial que cuando se encuentra axial. ¿Cuánto es más estable el confórmero anti del 1-fluoropropano comparado con el confórmero *gauche*?
6. Del valor de  $K_{eq} = 5.4$  para el equilibrio conformacional: axial  $\rightleftharpoons$  ecuatorial, calcule el porcentaje de moléculas de ciclohexanol que tiene el grupo OH en la posición ecuatorial.
7. El átomo de bromo es más grande que el cloro, pero las constantes de equilibrio indican que un cloro sustituyente tiene una preferencia más grande para la posición ecuatorial. Sugiera una explicación para este hecho.
8. ¿Cuál tendría el porcentaje más alto de confórmero sustituido diecuatorial, comparado con su confórmero sustituido diaxial: *trans*-1,4-dimetilciclohexano o *cis*-1-*tert*-butil-3-metilciclohexano?
9. Escoja la respuesta correcta para las preguntas siguientes:
  - ¿Cuál diagrama del 1,2-dibromooetano es *anticoplanar*?



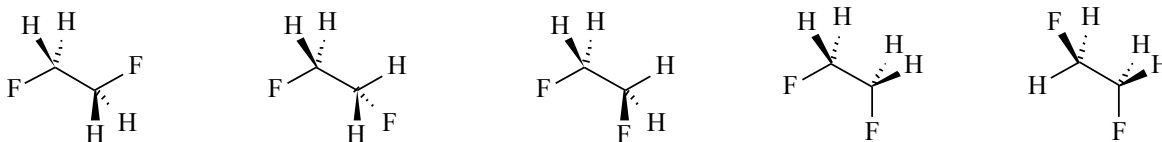
- ¿Cuál(es) de las estructuras siguientes está(n) desestabilizada(s) por tensión torsional?



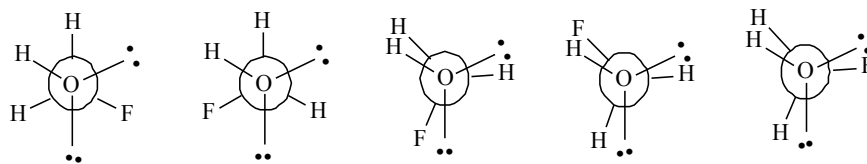
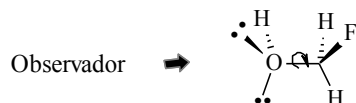
- ¿Cuál diagrama del 1,2-dicloroetano es el mismo que se indica en la proyección de Newman?



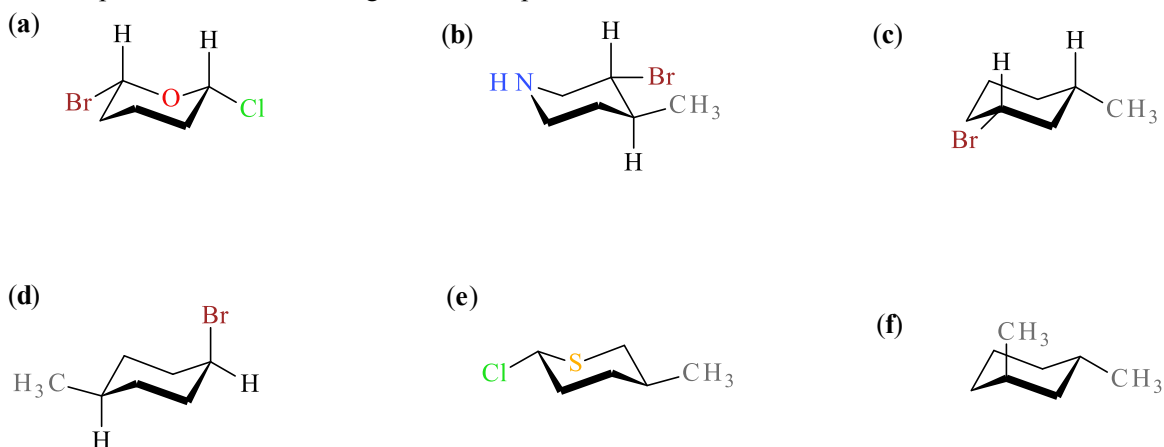
- ¿Cuál diagrama del 1,2-fluoroetano tiene el efecto estérico más grande?



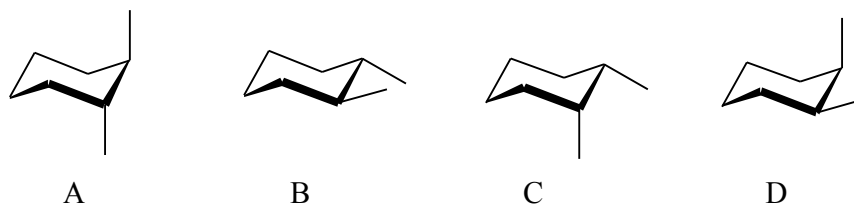
- Asumiendo que el átomo de oxígeno en el fluorometanol tiene una hibridación  $sp^3$ , las proyecciones de Newman para algunas de sus conformaciones se muestran abajo. ¿Cuál proyección de Newman representa la conformación *más estable* de estas?



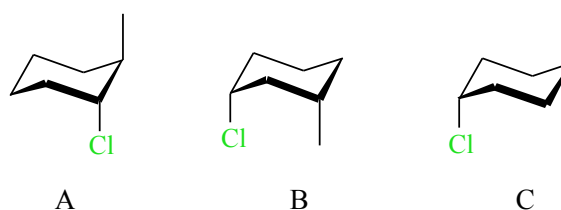
10. ¿Determine para cada uno de los siguientes compuestos si es un isómero *cis* o *trans*:



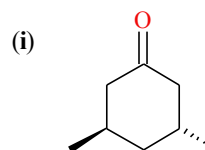
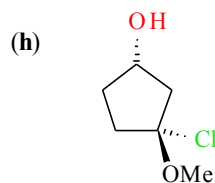
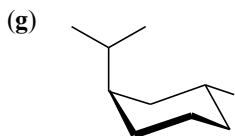
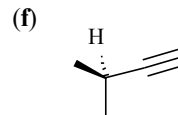
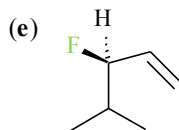
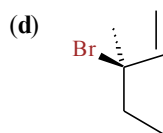
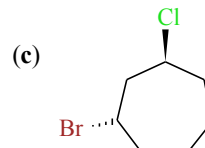
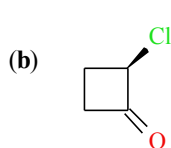
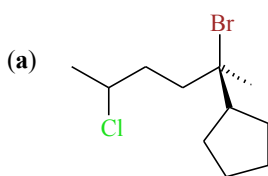
11. ¿Cuál de las siguientes estructuras representan un isómero *cis*?



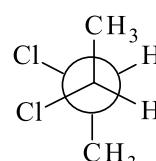
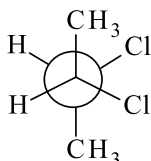
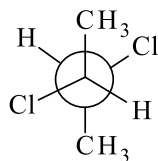
12. ¿Cuál de los siguientes conformeros tiene energía más alta?



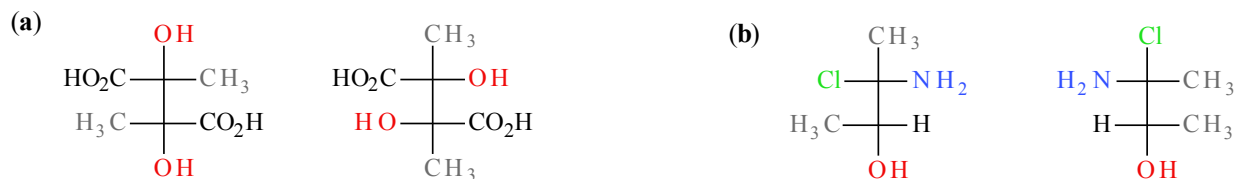
13. (a) Dibuje el conformero silla más estable de *cis*-1-etil-2-metilciclohexano. (b) Dibuje el conformero más estable de *trans*-1-etil-2-metilciclohexano. (c) ¿Cuál es más estable, el *cis*-1-etil-2-metilciclohexano o el *trans*-1-etil-2-metilciclohexano?
14. Para cada uno de los ciclohexanos disustituídos, indique ya sea los dos conformeros que tengan dos los sustituyentes axiales o ecuatoriales o los conformeros con un sustituyente axial y otro ecuatorial en cada uno de los conformeros silla:
- (a) *cis*-1,2- (c) *cis*-1,3- (e) *cis*-1,4-  
 (b) *trans*-1,2- (d) *trans*-1,3- (f) *trans*-1,4-
15. Dibuje los dos conformeros silla de cada uno de los siguientes compuestos, indicando cuál conformero es el más estable:
- (a) *cis*-1-etil-3-metilciclohexano (d) *trans*-1-etil-3-metilciclohexano  
 (b) *trans*-1-etil-2-isopropilciclohexano (e) *cis*-1-etil-3-isopropilciclohexano  
 (c) *trans*-1-etil-2-metilciclohexano (f) *cis*-1-etil-4-isopropilciclohexano
16. Asigne configuración (*R*) o (*S*) a cada carbono estereogénico de los compuestos siguientes:



17. Dibuje la proyección Fischer para cada compuesto. (a) (*S*)-propano-1,2-diol, (b) (*R*)-2-bromobutan-1-ol, (c) (*S*)-1,2-dibromobutano, (d) (*R*)-butan-2-ol.
18. Se muestran a continuación fórmulas en proyecciones de Newman para (*R,R*)-, (*S,S*)-, y (*R,S*)-2,3-diclorobutano (a) ¿Cuál es cuál? (b) ¿Cuál fórmula es un compuesto *meso*?

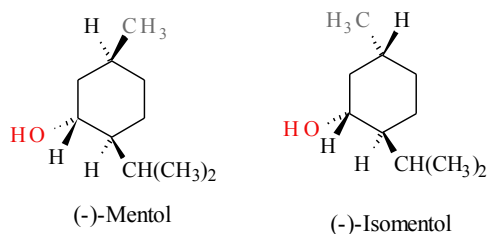


19. Indique si las estructuras indicadas abajo son enantiómeros, diastereoisómeros o son moléculas idénticas.



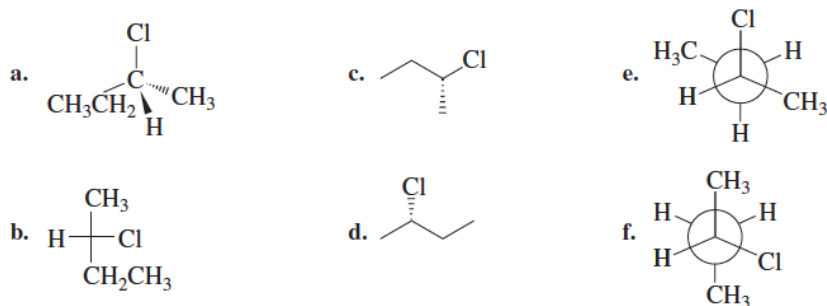
20. Calcule el e.e. y la rotación específica observada de una mezcla que contiene 6 g de (+)-butan-2-ol y 4 g de (-)-butan-2-ol.

21. El (-)-mentol tiene una rotación específica de  $[\alpha]_D^{25} = -58^\circ$ . Este puede ser isomerizado al isomentol bajo condiciones de reacción apropiadas (ver estructuras abajo). ¿Cuál es la rotación específica del isomentol?

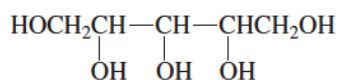


22. Se encontró que una mezcla de ácido (S)-(+)-láctico tiene una pureza óptica de 72%. ¿Cuánto isómero R contiene la muestra?

23. Indique si cada una de las siguientes estructuras es (R)-2-clorobutano o (S)-2-clorobutano.



24. a. Dibuje todos los estereoisómeros posibles del compuesto siguiente:



b. ¿Cuáles isómeros son ópticamente inactivos (no hacen girar la luz polarizada)?

25. a. Dibuje todos los isómeros que tengan fórmula molecular  $\text{C}_6\text{H}_{12}$  y que contengan un anillo de ciclobutano. b. Indique el nombre IUPAC de los compuestos. c. Indique cuáles son:

1. isómeros constitucionales
2. estereoisómeros
3. isómeros *cis-trans*
4. compuestos quirales



5. compuestos aquirales
6. compuestos meso
7. enantiómeros
8. diastereómeros

26. There are four possible isomeric 1-*tert*-butyl-3-methylcyclohexanes in which the cyclohexane is in a chair conformation. The calculated heats of formation,  $\Delta H_f$ , of these four structures are listed to the right.

**kcal/mol**

$$\Delta H_f(1) = -38.16$$

$$\Delta H_f(2) = -40.53$$

$$\Delta H_f(3) = -44.41$$

$$\Delta H_f(4) = -46.84$$

$$\Delta H_c(\text{H}_2, \text{gas}) = -68.0$$

$$\Delta H_c(\text{C, graphite}) = -94.0$$

$$R = 1.987 \text{ cal/molK}$$

**kJ/mol**

$$\Delta H_f(1) = -159.66$$

$$\Delta H_f(2) = -169.58$$

$$\Delta H_f(3) = -185.81$$

$$\Delta H_f(4) = -195.98$$

$$\Delta H_c(\text{H}_2, \text{gas}) = -284.51$$

$$\Delta H_c(\text{C, graphite}) = -393.3$$

$$R = 8.314 \text{ J/molK}$$

Draw the four possible structures.

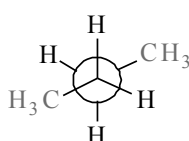
Match the heats of formation,  $\Delta H_f$ , values to the appropriate structures

Justify your choice.

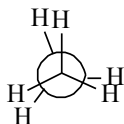
Using the available data, calculate:

- i) the heat of combustion,  $\Delta H_c$ , of the most stable structure
- ii) the equilibrium constant,  $K$ , for the interconversion of the two *cis* forms at 25°C.

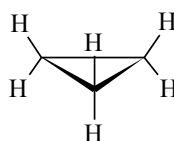
27. Which of the following structures are destabilized by torsional strain?



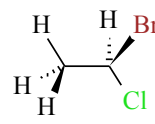
I



II

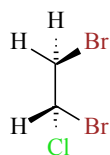


III

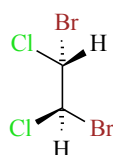


IV

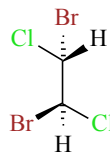
28. Which of the following compound(s) is achiral?



I

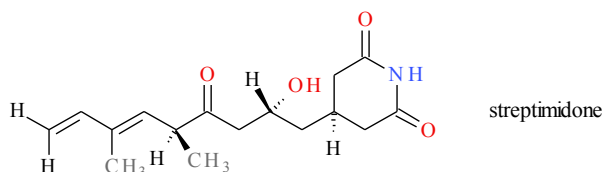


II

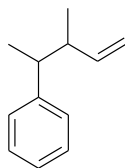


III

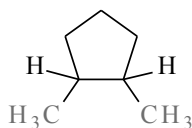
29. How many stereocenters does streptimidone possess?



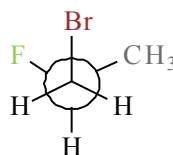
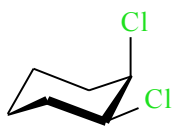
30. The specific rotation of the enantiomer illustrated below is  $+76^\circ$ . What is the observed rotation of a  $0.75\text{ M}$  solution of the  $S,S$  enantiomer of this compound in a 1-dm sample path?



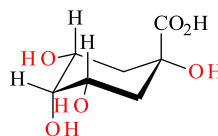
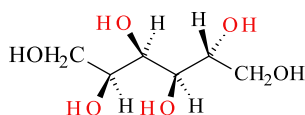
31. How many chiral stereoisomers are represented by this connectivity?



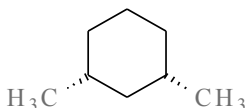
32. Following the IUPAC rules, provide names for the two compounds shown below. Include any descriptions of stereochemical configuration that are necessary to completely identify the structure.



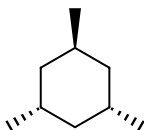
33. A certain natural product having  $[\alpha]_D^{25} = +40.3^\circ$  was isolated. Two structures have been independently proposed for the compound. Which one do you think is more likely to be correct? Why?



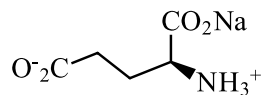
34. Consider the structure shown below. In the space provided, draw the least energetically stable chair conformation of this molecule and label the key positions on your drawing using  $e$  for equatorial and  $a$  for axial.



35. Draw the most stable conformer of the following molecule:



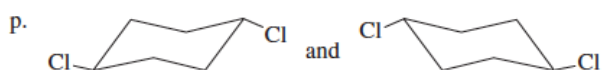
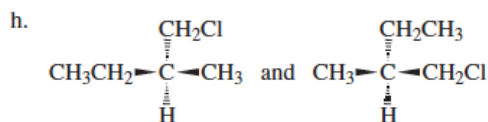
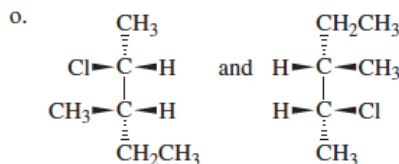
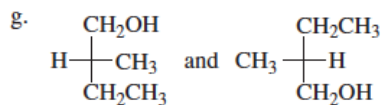
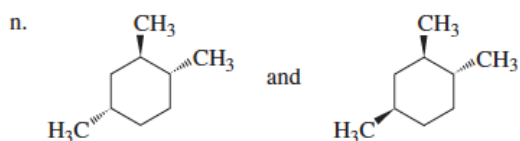
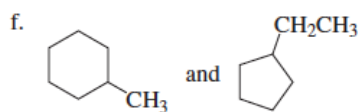
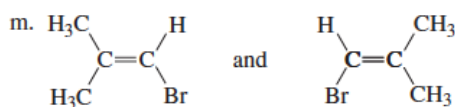
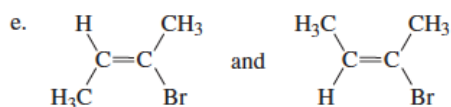
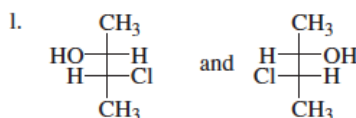
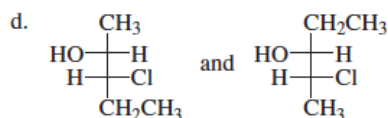
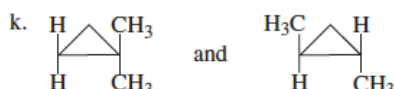
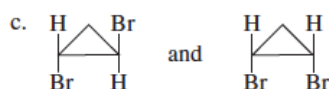
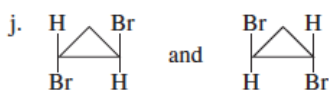
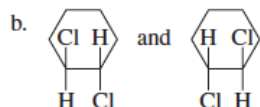
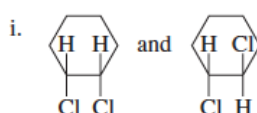
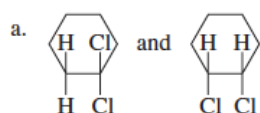
36. (*S*)-(+)-Monosodium glutamate (MSG) is a flavor enhancer used in many foods. Some people have an allergic reaction to MSG (headache, chest pains, and an overall feeling of weakness). “Fast food” often contains substantial amounts of MSG, and it is widely used in Chinese food as well. MSG has a specific rotation of +24°.



(*S*)-(+)-monosodium glutamate

- What is the specific rotation of (*R*)-(-)-monosodium glutamate?
- What is the specific rotation of a racemic mixture of MSG?

37. Diga la relación estereoisomérica o isomérica que existe entre cada par de isómeros. Ejemplo: isómeros constitucionales, enantiómeros, diastereoisómeros o el mismo compuesto.





38. Indique si los compuestos en cada uno de los pares siguientes idénticos, o si son isómeros constitucionales, enantiómeros, diastereoisómeros.

