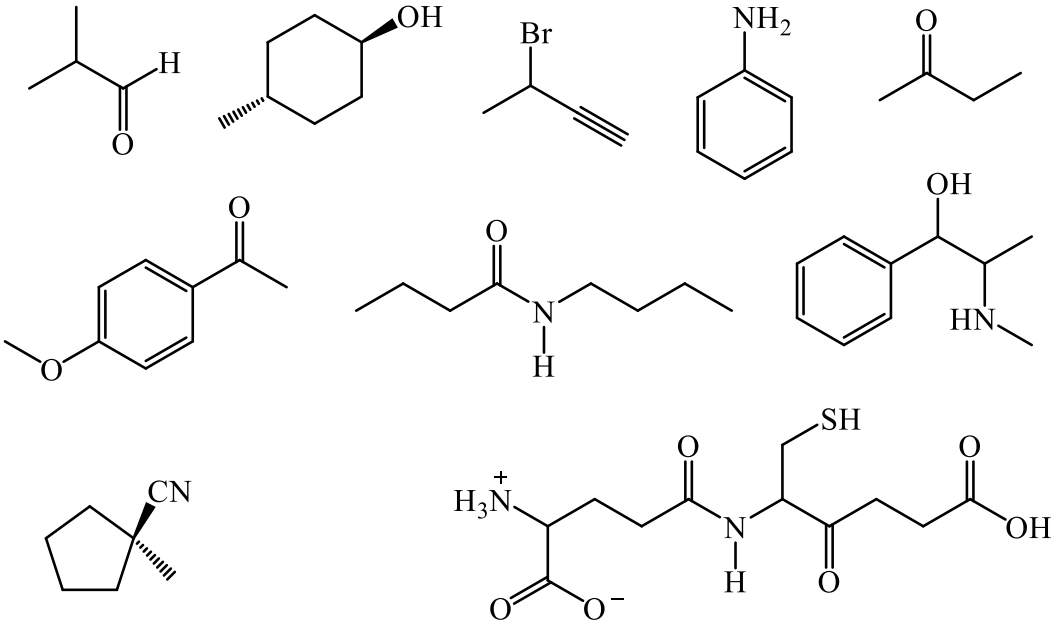
Química (2º semestre).
Problemas Tema 2. Estructura y Enlace en Moléculas Orgánicas.

1. Añade los pares de electrones no compartidos de los heteroátomos.

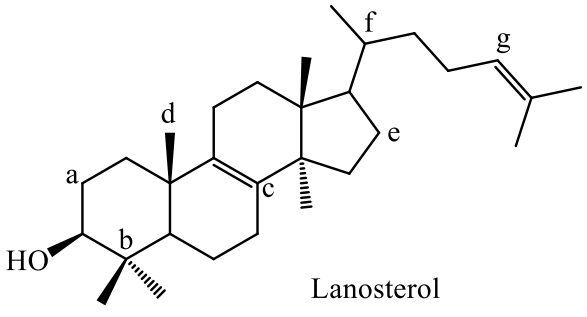


2. Representa las estructuras de Lewis de las siguientes moléculas y iones.

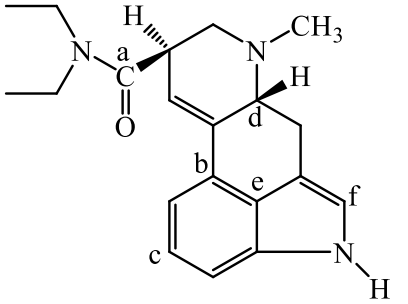
BrCN	CH_3COCH_3	$AlCl_3$	$SOCl_2$	F_2O
CH_3O^-	CH_3NO_2	CH_3NH_2	NO_2^-	H_2O_2
CH_3COCN		HCOOH		$(CH_3)_3CCOOH$
$CH_2{=}CH{-}\overset{+}{C}H_2$		$CH_2{=}CH{-}\overset{-}{C}H_2$		$[CH_3C(OCH_3)_2]^+$

3. El NCl_3 y el PCl_5 son compuestos conocidos, pero todos los intentos de sintetizar el NCl_5 han fracasado. Escribe las estructuras de Lewis para estos compuestos y explica por qué el NCl_5 es una estructura improbable.

4. Indica la hibridación de los átomos de carbono a-g.

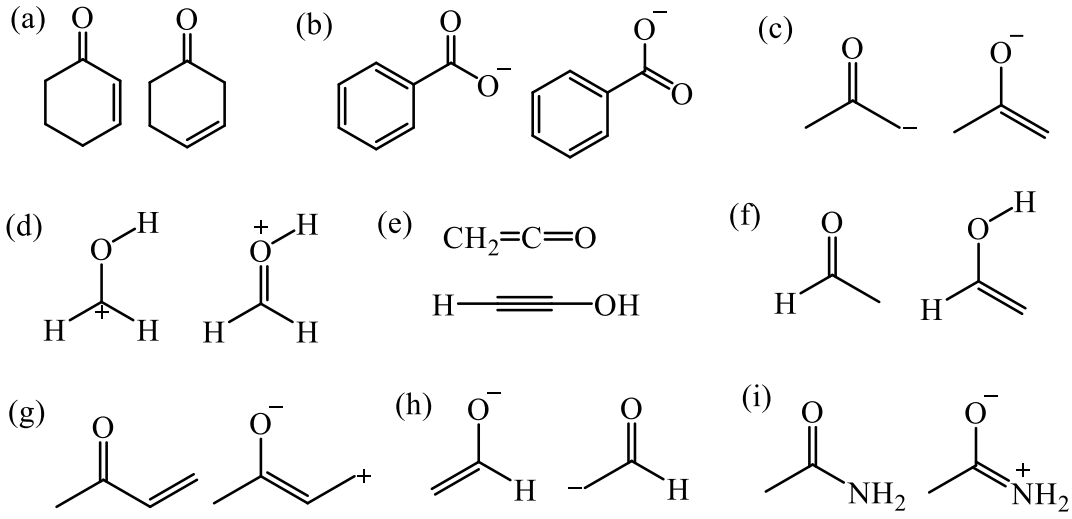


Lanosterol

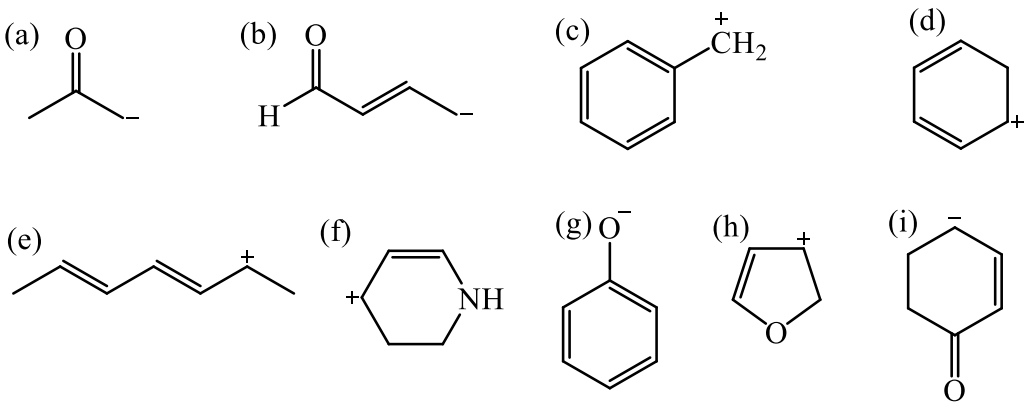


dietilamida del ácido lisérgico "LSD"

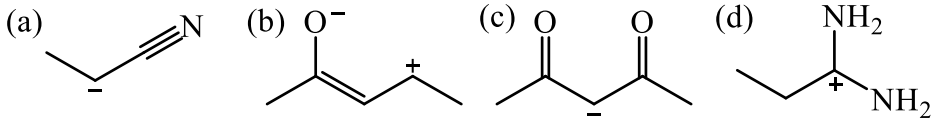
5 Determina si los siguientes pares de estructuras son distintos compuestos o solamente formas de resonancia del mismo compuesto.



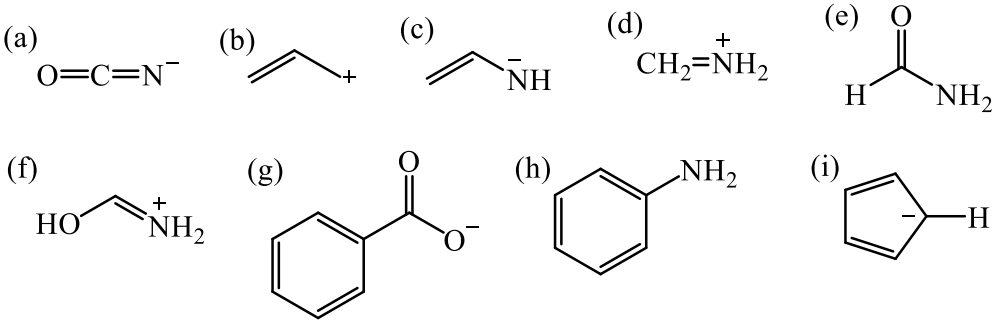
6 Representa las formas de resonancia importantes para mostrar la deslocalización de carga en los iones siguientes:



7 Para cada uno de los siguientes compuestos, representa las formas de resonancia importantes. Indica qué estructuras son las contribuyentes mayores y menores al híbrido de resonancia o si tienen la misma participación.

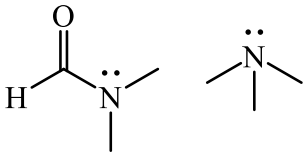


8 Escribe todas las estructuras resonantes para las siguientes especies, indicando en cada caso los contribuyentes mayoritarios al híbrido de resonancia.

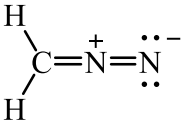


9 El concepto de resonancia se utiliza para interpretar o racionalizar las propiedades experimentales de las moléculas o de los iones. A continuación, se resumen las fórmulas estructurales de algunas especies y la evidencia experimental relativa a ellas. Dibuja estructuras resonantes que avalen esta evidencia.

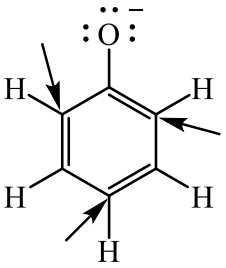
(a) Los electrones del N en la dimetilformamida no forman enlaces como lo harían los de la trimetilamina



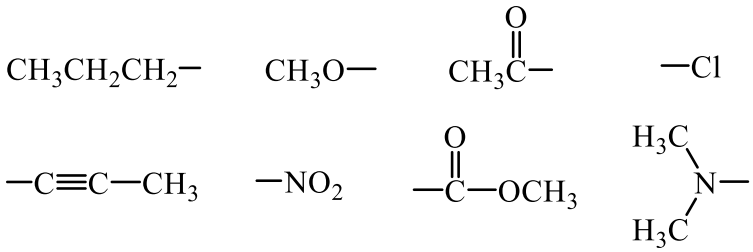
(b) En esta molécula el átomo de carbono es muy reactivo frente a reactivos deficientes en electrones tales como los protones de los ácidos.



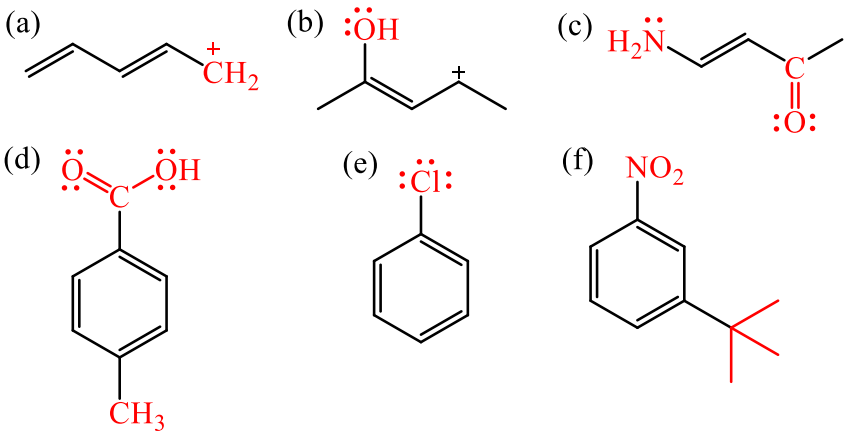
(c) Esta molécula reacciona fácilmente con reactivos deficientes en electrones a través de los átomos de carbono indicados con flechas.



10 Clasifica los siguientes grupos funcionales según sus efectos de desplazamiento electrónico ± I o ± M.

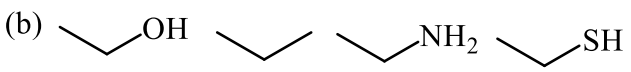


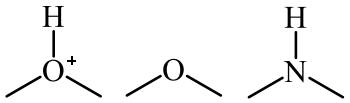
11 Dibuja las formas resonantes más representativas de las siguientes moléculas indicando cuáles de los grupos señalados presentan efecto mesómero y de qué tipo (+M o –M). Describe también el efecto inductivo de estos grupos (+I o –I, dibuja la flecha sobre el enlace que corresponda)

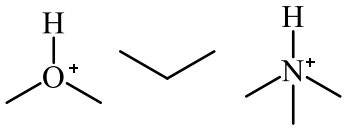


12 Ordena razonadamente los siguientes compuestos por orden creciente de acidez:

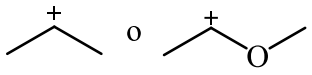
(a) NH_3 H_2SO_4 CH_3OH CH_3COOH

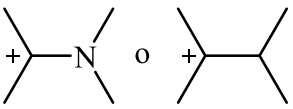
(b) 

(c) 

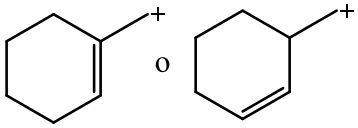
(d) 

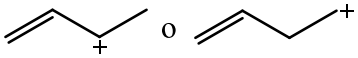
13 Para cada par de iones, determina cuál es más estable. Usa formas de resonancia para explicar las respuestas.

(a) 

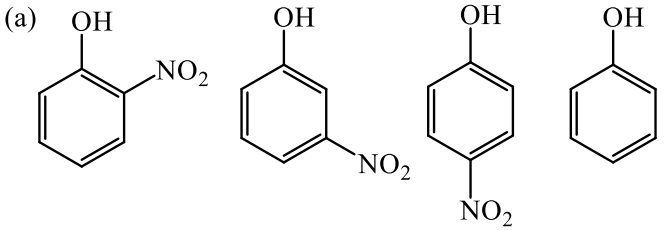
(b) 

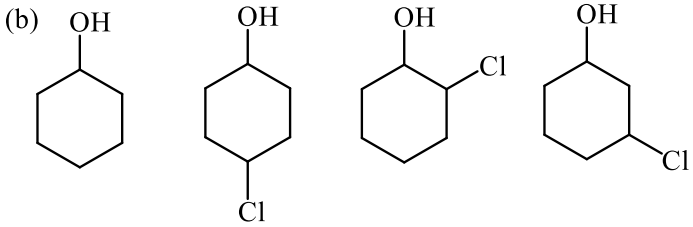
(c) $\bar{C}H_2-CH_3$ o $\bar{C}H_2-CN$

(d) 

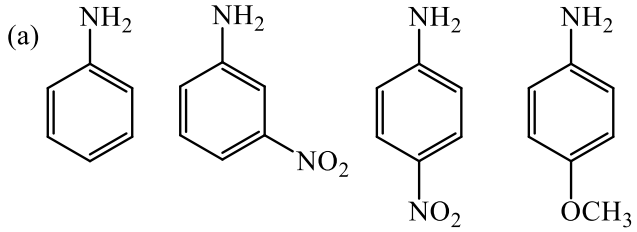
(e) 

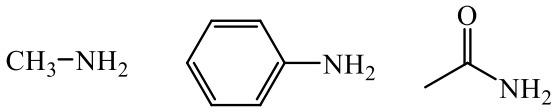
14 La acidez de los compuestos orgánicos depende, entre otros factores, de la estabilización del anión que se forma tras la deprotonación.
Teniendo en cuenta este concepto, ordena razonadamente las siguientes series de compuestos de mayor a menor acidez.

(a) 

(b) 

15 La basicidad de las aminas puede evaluarse cualitativamente observando la "disponibilidad" para la cesión del par de electrones sin compartir del átomo de N. Según esto, ordena razonadamente las siguientes series de aminas de más a menos básicas.

(a) 

(b) 

16 Escribe las ecuaciones correspondientes a las reacciones ácido-base siguientes:

a) Señala los ácidos y las bases conjugadas
b) Justifica, si es el caso, su estabilización por resonancia escribiendo las posibles formas resonantes (de la base conjugada)
c) Predice hacia dónde se desplazará el equilibrio

$pK_a(EtOH) = 16$; $pK_a(CH_3NH_2) = 40$; $pK_a(CH_3OH_2^+) = -2.5$; $pK_a(H_2SO_4) = -5$
$pK_a(MeOH) = 15.5$; $pK_a(CH_3NH_3^+) = 10.7$; $pK_a(CH_3SO_3H) = -1.2$;
$pK_a(CH_3CO_2H) = 4.8$

$$CH_3CH_2OH + CH_3\bar{N}H \rightleftharpoons \quad CH_3\overset{+}{N}H_3 + CH_3O^- \rightleftharpoons$$

$$CH_3OH + H_2SO_4 \rightleftharpoons \quad CH_3SO_3^- + CH_3COOH \rightleftharpoons$$

17. En las siguientes reacciones ácido-base clasifica los reactivos como ácidos de Lewis (electrófilos) o bases de Lewis (nucleófilos). Utiliza flechas curvadas para indicar el movimiento de los pares de electrones en las reacciones.

(a) $CH_3O^- + CH_3{-}Cl \longrightarrow CH_3{-}O{-}CH_3 + Cl^-$

(b) $CH_3{-}\overset{+}{O}(CH_3){-}CH_3 + H{-}O{-}H \longrightarrow CH_3{-}O{-}CH_3 + CH_3{-}\overset{+}{O}(H){-}H$

(c) $H_2C{=}O + NH_3 \longrightarrow H{-}C(O^-)(H){-}\overset{+}{N}H_3$

(d) $CH_3NH_2 + CH_3CH_2Cl \longrightarrow CH_3\overset{+}{N}H_2CH_2CH_3 + Cl^-$

(e) $CH_3CCH_3{=}O + H_2SO_4 \longrightarrow CH_3C(\overset{+}{O}H)CH_3 + HSO_4^-$

(f) $(CH_3)_3CCl + AlCl_3 \longrightarrow (CH_3)_3C^+ + AlCl_4^-$

(g) $CH_3CCH_3{=}O + {}^-OH \longrightarrow CH_3{-}C(O^-){=}CH_2 + H_2O$

(h) $CH_2{=}CH_2 + BF_3 \longrightarrow \overset{+}{C}H_2CH_2\bar{B}F_3$

(i) $\overset{+}{C}H_2CH_2\bar{B}F_3 + CH_2{=}CH_2 \longrightarrow \overset{+}{C}H_2CH_2CH_2CH_2\bar{B}F_3$