

REACCIONES ALCOHOLES, FENOLES, ÉTERES, ALDEHIDOS, CETONAS.

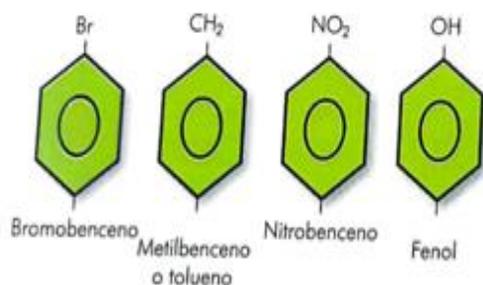
NOMENCLATURA DE AROMÁTICOS

Deben considerarse los siguientes casos:

1. DERIVADOS MONOSUSTITUIDOS DEL BENCENO

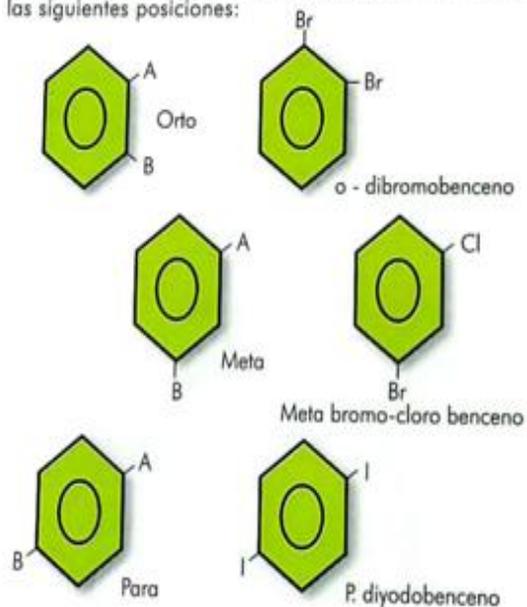
Se nombran utilizando como prefijo el grupo sustituyente y la palabra benceno.

Ejemplo.



2. DERIVADOS DISUSTITUIDOS

Cuando hay dos grupos sustituyentes unidos al anillo del benceno, según la posición de uno de ellos con respecto al otro originan tres tipos de isómeros, a los que se le asignan los prefijos orto, meta y para, respectivamente, para las siguientes posiciones:



3. DERIVADOS DE TRES O MÁS GRUPOS SUSTITUYENTES

Cuando se encuentran tres o más grupos sustituyentes en el anillo del benceno, se utiliza el sistema de numeración, en el sentido que lleve a los dígitos menores, tomando como posición uno la del grupo sustituyente que le dé el nombre común al compuesto.

Ejemplo.



PROPIEDADES DE LOS AROMÁTICOS

PROPIEDADES QUÍMICAS

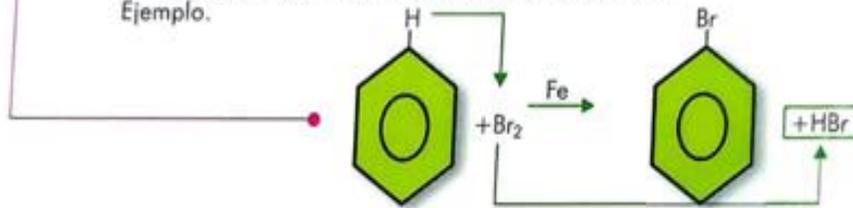
La presencia de una nube cíclica en el benceno hace de éste una zona negativa, fácil para ser atacado por partículas positivas, dando lugar a reacciones de sustitución.

REACCIONES

Halogenación

En presencia de hierro o sales férricas, el cloro y el bromo reaccionan fácilmente con los aromáticos para formar el derivado halogenado.

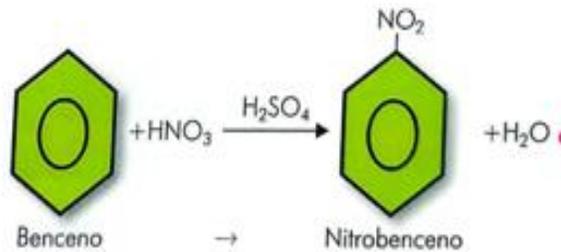
Ejemplo.



Nitración

La sustitución de un átomo de hidrógeno por el grupo nitro se realiza con ácido nítrico concentrado, disuelto en ácido sulfúrico concentrado (mezcla de nitrosulfúrico). El producto que forma es el nitrobenceno.

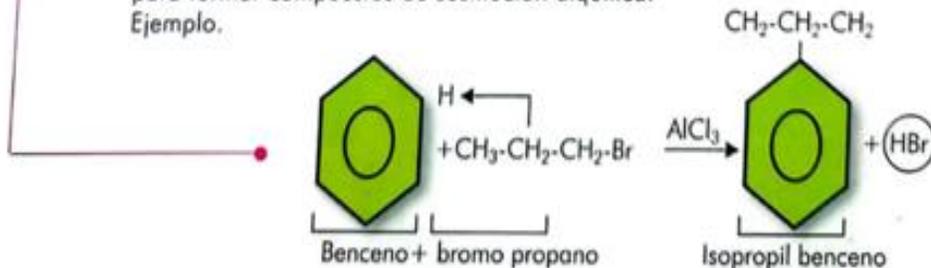
Ejemplo.



Reacción de Friedel-Crafts o alquilación

Los haluros de alquino en presencia de cloruro de aluminio reaccionan con benceno para formar compuestos de sustitución alquímica.

Ejemplo.



Sustitución en derivados del benceno

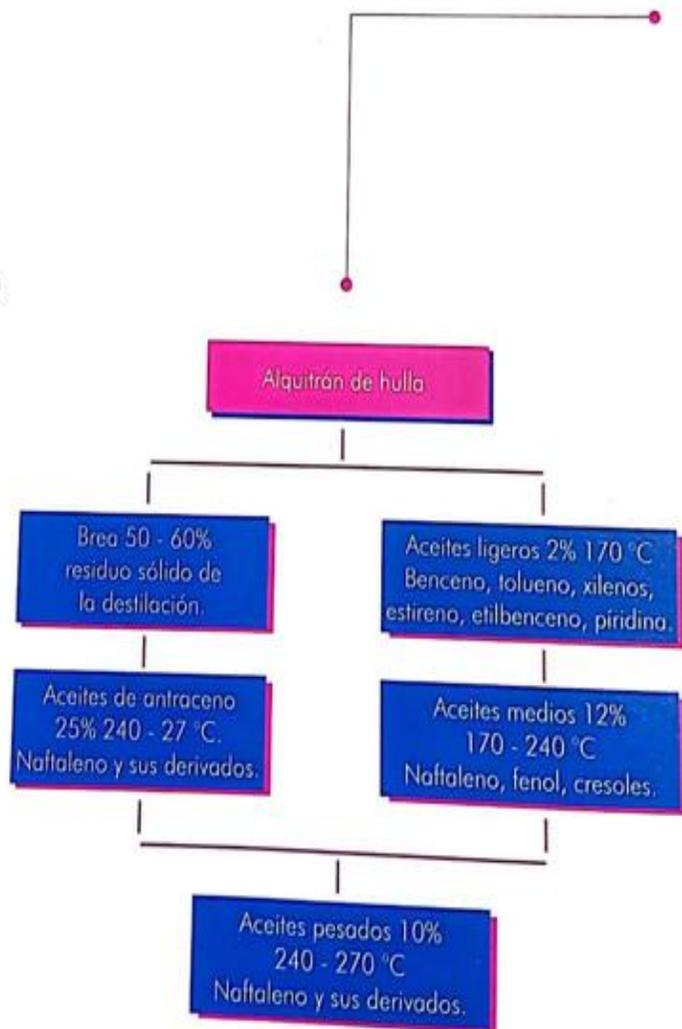
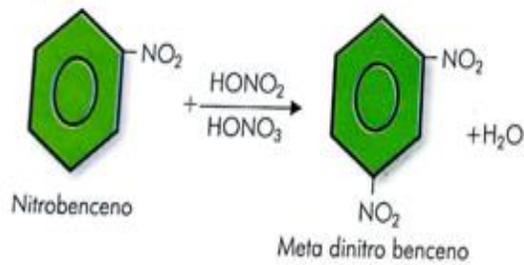
Cuando el benceno es monosustituido y reacciona para formar compuestos disustituídos o polisustituídos, la reacción química o tipo del primer sustituyente es la que orienta la entrada del segundo.

Los orientadores *orto* y *para* son los sustituyentes: $-\text{NH}_2$, $-\text{OR}$, $-\text{OH}$, $-\text{R}$, $-\text{X}$ (del más fuerte al más débil).

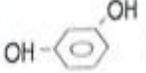
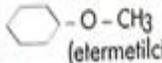
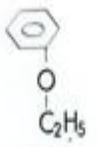
Los orientadores *meta* son los sustituyentes:

NO_2	$-\text{C}\equiv\text{N}$	SO_3H	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \end{array}$
Nitro	ciano	sulfo	Aldehído

Ejemplo.



Generalidades del grupo (OH) (-O)

GENERALIDADES	ALCOHOLES	FENOLES	ÉTERES
Grupo funcional	O - H ⁻ (hidroxido)	O - H ⁻ (Hidroxido)	- O - oxido
Fórmula general	$R - CH_2OH$ $R - CH - R'$ Primario $\begin{array}{c} \\ OH \end{array}$ Secundario $\begin{array}{c} R \\ \\ R - C - R \\ \\ OH \end{array}$ Terciario	$AR - OH$  Fenol	$R - O - R^1$ Simétrico $CH_3 - O - CH_3$ $R - O - R - R$ Asimétrico $CH_3 - O - C_2H_5$
Propiedades físicas	Líquidos hasta el C ₁₀ sólidos desde el C ₁₁ olor alcohólico, olor característico, insolubles en agua de bajos puntos de fusión y ebullición.	Son compuestos cristalinos, líquidos e incoloros de olor característico, poco solubles en agua fría, solubles en éter puntos de fusión y ebullición altos	Son compuestos poco polares, con punto de ebullición bajo y menor que en los alcoholes, insolubles en agua y solubles en éter. Buenos disolventes.
Nomenclatura	Agregar el sufijo (OL) Ejemplo: $HC - OH$ Ciclopropanol $\begin{array}{c} \diagup \\ H_2C - CH_2 \end{array}$ Etanol C_2H_5OH 2-Propanol $\begin{array}{c} H \\ \\ H_3C - C - CH_3 \\ \\ OH \end{array}$	Derivados del hidroxilo o nombre común Ejemplo:  -OH Fenol (hidroxibenceno)  -OH Hidroquinona (p. hidroxibenceno)  -OH Resorcina (1.3 dihidroxibenceno)	Colocar el sufijo (oxi) o anteponiendo (éter) Ejemplo: $CH_3 - O - CH_3$ metoximetano (éter dimetilico) metoxiciclohexil  -O - CH ₃ (etermetilciclohexil)  etoxi fenilico éter etil fenilico

Alcoholes (OH), fenoles (AR-OH), éteres (R-O-R)

PROPIEDADES QUÍMICAS DE LOS ALCOHOLES, FENOLES Y ÉTERES

El comportamiento químico de los alcoholes se sintetiza así:

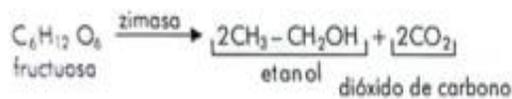
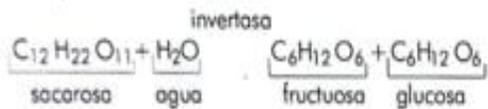
- Reacción con hidrácidos.
- Deshidratación.
- Esterificación.
- Oxidación.
- Deshidrogenación.

OBTENCIÓN DE ALCOHOLES

Los alcoholes pueden obtenerse por:

FERMENTACIÓN

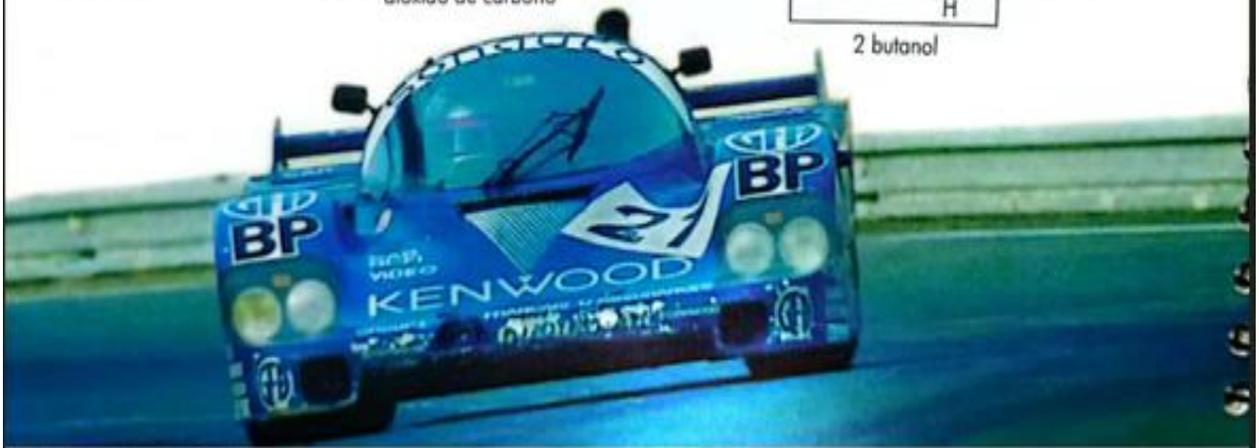
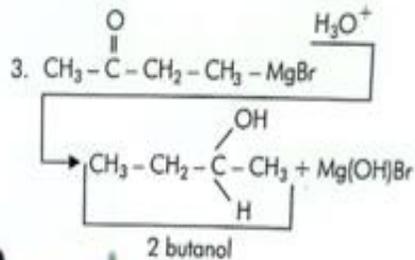
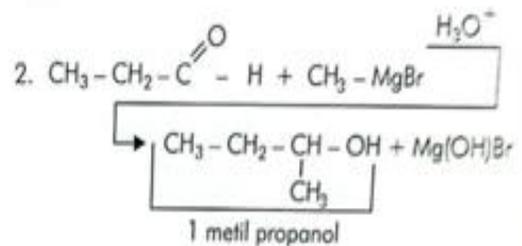
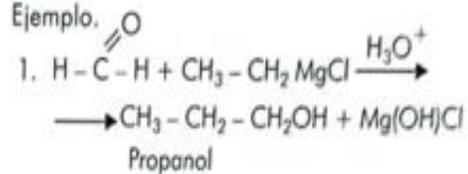
El etanol se obtiene por fermentación de carbohidratos en presencia de levadura:



REACTIVO DE GRIGNARD CON ALDEHÍDOS Y CETONAS

En esta reacción los aldehídos y las cetonas se hidralizan para formar alcoholes primarios, secundarios o terciarios, en presencia de un ácido fuerte.

Ejemplo.

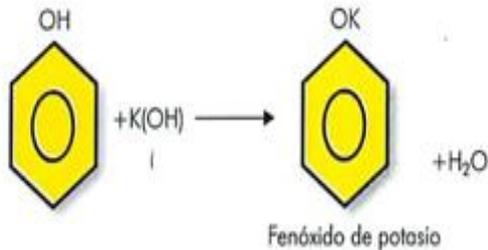


Reacciones en alcoholes

ROMPIMIENTO	REACTANTES - PRODUCTOS	TIPO DE REACCIÓN
<p>Se rompe el enlace</p> $\text{C} \begin{array}{c} \nearrow \\ \downarrow \\ \searrow \end{array} \text{OH}$	<p>Reaccionan transformándose en haluros de alquilo. Ejemplo:</p> $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH} + \text{HCl} \rightarrow \text{CH}_3 \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$ <p style="text-align: center;">Propanol Cloro propano</p>	<p>Reacción con hidrácidos.</p>
	<p>Los alcoholes pierden agua en presencia de ácido sulfúrico y alta temperatura, para obtener alquenos. Ejemplo:</p> $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 \text{OH} \xrightarrow[170^\circ\text{C}]{\text{H}_2 \text{SO}_4} \text{CH}_2 = \text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$ <p style="text-align: center;">Etanol Eteno</p>	<p>Deshidratación.</p>
<p>Rompiendo el enlace</p> $\text{C} - \text{O} \begin{array}{c} \nearrow \\ \downarrow \\ \searrow \end{array} \text{H}$	<p>Con los ácidos orgánicos eliminan agua y producen ésteres.</p> $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{OH} + \text{CH}_3 - \text{CH}_2 \text{OH} \longrightarrow$ <p style="text-align: center;">Ácido propanoico Etanol</p> $\longrightarrow \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{O} - \text{CH}_2 \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ <p style="text-align: center;">Etanoato de propilo</p>	<p>Esterificación.</p>
	<p>En presencia de oxidantes como KMnO_4 o $\text{K}_2 \text{Cr}_2 \text{O}_7$ en medio ácido, los alcoholes primarios y secundarios se oxidan formando aldehídos y cetonas, respectivamente.</p> <p>a. Alcohol primario:</p> $\text{CH}_3 \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{OH} + (\text{O}) \xrightarrow[\text{H}_2\text{SO}_4]{\text{KMnO}_4} \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{H} + \text{H}_2\text{O}$ <p style="text-align: center;">Propanol Propanal</p> <p>b. Alcohol secundario:</p> $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \underset{\text{OH}}{\text{CH}} - \text{CH}_3 \xrightarrow[\text{H}_2\text{SO}_4]{\text{KMnO}_4} \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ <p style="text-align: center;">2 Butanol 2 Butanona</p>	<p>Oxidación.</p>
	<p>Los alcoholes primarios y secundarios, por calentamiento a 500°C y en presencia de cobre metálico, sufren una pérdida de hidrógeno para formar aldehídos o cetonas. Ejemplo:</p> $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{OH} \xrightarrow[500^\circ\text{C}]{\text{Cu}} \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{H} + \text{H}_2 \uparrow$ <p style="text-align: center;">Propanol Propanal</p>	<p>Deshidrogenación.</p>

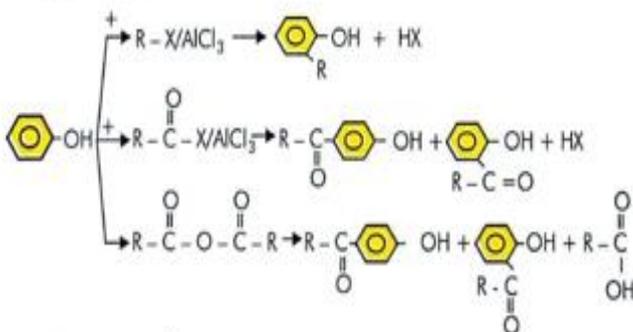
PROPIEDADES QUÍMICAS DE LOS FENOLES

La principal reacción de los fenoles es la formación de sales; debido a la presencia de anillo aromático, el hidrógeno del grupo hidróxido presenta mayor acidez que los alcoholes y reacciona con un hidróxido para formar sales. Ejemplo:



Formación de sales en el fenol.

Además, los fenoles sólo reaccionan con haluros en medio ácido. Ejemplo:



OBTENCIÓN DE FENOLES

Industrialmente se obtiene por:

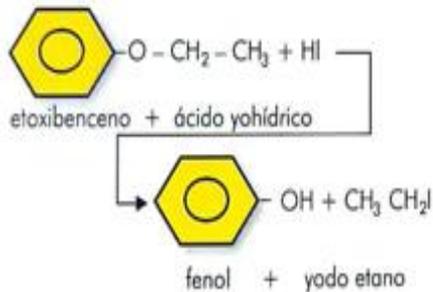
HIDRÓLISIS

Se obtiene por hidrólisis del clorobenceno en presencia de hidróxido de sodio a presión y temperaturas elevadas. Ejemplo:



PROPIEDADES QUÍMICAS DE LOS ÉTERES

Son muy estables y poco reaccionan; la más importante es la sustitución nucleofílica con HI. Ejemplo:

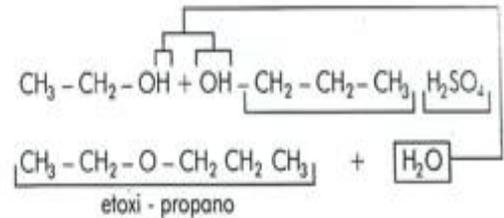


OBTENCIÓN DE ÉTERES

Se obtienen principalmente por:
DESHIDRATACIÓN DE ALCOHOLES

Los alcoholes en presencia de ácido sulfúrico se deshidratan y producen éteres.

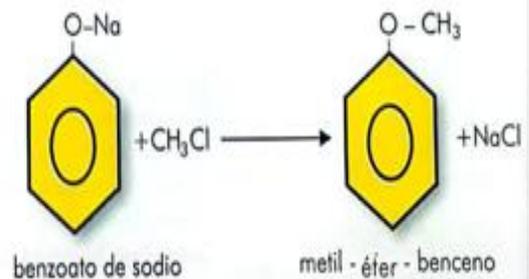
Ejemplo.



SÍNTESIS DE WILLIAMSON

Es la reacción que se produce entre un fenóxido o alcóxido con un haluro de alquilo.

Ejemplo.



Generalidades de aldehídos y cetonas

PROPIEDADES	COMPUESTOS	
	ALDEHÍDOS - CHO	CETONAS = CO
Grupo Carbonilo Fórmula General	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R} - \text{C} - \text{H} \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{AR} - \text{C} - \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R} - \text{C} - \text{R}' \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{AR} - \text{C} - \text{AR}' \end{array}$
Propiedades Físicas	<p>En los aldehídos y cetonas el primer compuesto es un gas; los demás aldehídos y cetonas hasta el C₁₀ son líquidos y de este en adelante son sólidos.</p> <p>Sus puntos de ebullición son superiores a los de los hidrocarburos de igual número de átomos de carbono, pero más bajos que los correspondientes alcoholes y ácidos. Los primeros aldehídos y cetonas son solubles en agua; los restantes los son en disolventes orgánicos. Igualmente, los primeros términos de estos compuestos poseen olores penetrantes; los términos intermedios, de C₁₀ a C₁₆, se emplean en perfumería y los superiores no tienen olor.</p>	
Nomenclatura	<p>Agregando la terminación (al) o derivado del aldehído. Ejemplo:</p> $\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}_3\text{C} - \text{C} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \quad \begin{array}{l} \text{Etanal} \\ \text{Etanoaldehído} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}_6\text{H}_5 - \text{C} \\ \\ \text{H} \end{array} \quad \begin{array}{l} \text{Fenilmetanol} \\ \text{Benzaldehído} \end{array}$	<p>Agrega la terminación (ona) o derivado de la cetona. Ejemplo:</p> $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}_3\text{C} - \text{C} - \text{CH}_3 \end{array} \quad \begin{array}{l} \text{Propanona} \\ \text{Dimetil cetona} \end{array}$ $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{O} - \text{CH}_3 \quad \begin{array}{l} \text{Metil benzano} \\ \text{Metil fenil cetona} \end{array}$
Usos e importancia	<p>Metanal: Aislante, Fórmica Acetaldehído: DDT, Polímeros Benzaldehído: Olor almendra (Alimentos) Vainilla: Sabor a vainilla Retinal: Proceso de visión Cinamaldehído: Sabor a canela Citral: Producción de Jabón</p>	<p>Acetona: Disolvente industrial Benzofenona: Perfumería Muscona: Cosméticos Alcanfor: Jabones y pastificante Acetofenona: acción hipnótica Progesterona: Hormona femenina Cafeína: Sustancia del café</p>

Aldehídos (CHO) y cetonas (CO)

PROPIEDADES QUÍMICAS

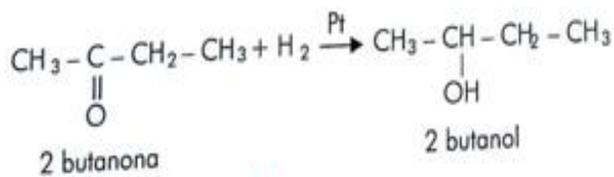
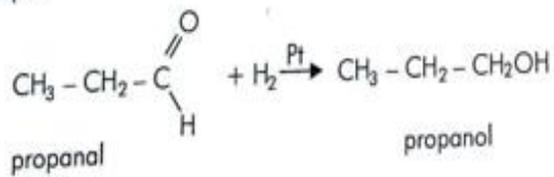
El hecho de que los aldehídos y cetonas estén constituidos por el grupo carbonilo, los hace ser muy reactivos, de allí sus variadas reacciones.

1. Reacciones de adición.
 - Con ácidos.
 - Con amoníaco.
 - Con reactivo de Grignard.
2. Oxidación.
 - Con reactivo de Tollens.
 - Con reactivo de Fehling.
 - Con reactivo de Benedict.
3. Polimerización.

REACCIONES DE ADICIÓN

El hidrógeno se adiciona a los aldehídos y cetonas para producir alcoholes primarios y secundarios.

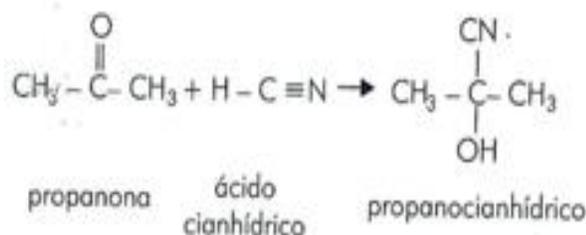
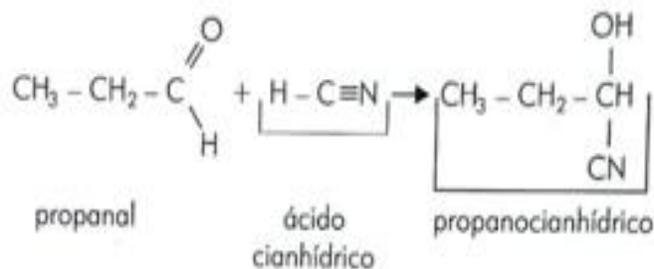
Ejemplo.



ADICIÓN DEL ÁCIDO CIANHÍDRICO

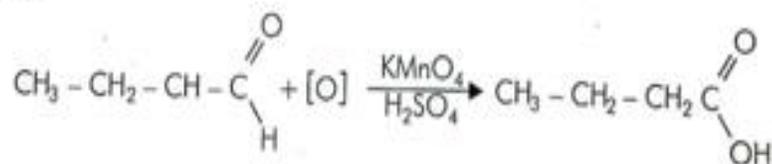
Por adición del ácido cianhídrico se forman cianhidrinas.

Se llaman así por su carácter ácido. Se le encuentra libre en las almendras amargas. Es volátil y muy venenoso.



REACCIONES DE DIFERENCIACIÓN DE ALDEHIDOS Y CETONAS

- a. Los aldehídos se oxidan con facilidad por su gran tendencia a transformarse en ácidos, por lo que resultan ser unos grandes reductores.
Ejemplo.



El carácter reductor de los aldehídos puede ponerse de manifiesto con una disolución amoniacal de AgNO_3 (reactivo de Tollens), pues precipitan un espejo de plata metálica; en esta reacción con el reactivo de Fehling se precipita el óxido de color rojo.

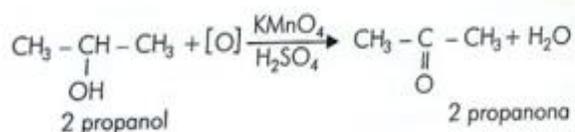
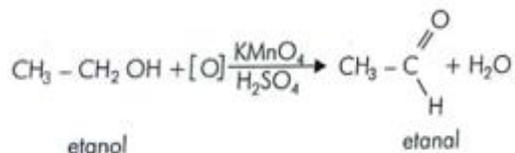
- b. Los aldehídos inferiores tienen la prioridad de polimerizarse, dando lugar a sustancias de elevado peso molecular, pero de la misma composición elemental.
- c. Las cetonas no se polimerizan ni tienen carácter reductor.

OBTENCIÓN DE ALDEHÍDOS Y CETONAS

Se obtienen por los siguientes métodos:

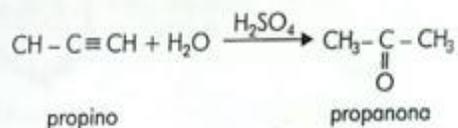
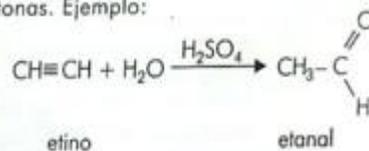
OXIDACIÓN DE ALCOHOLES

La oxidación de alcoholes primarios produce aldehídos y de alcoholes secundarios, cetonas. Ejemplo:



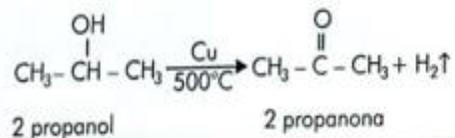
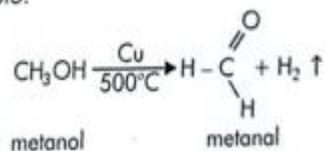
HIDRÓLISIS DE ALQUINOS

Del etino se obtiene etanal; de los demás se obtienen cetonas. Ejemplo:



DESHIDROGENACIÓN DE ALCOHOLES

Utilizando cobre como catalizador, los alcoholes primarios generan aldehídos y los secundarios, cetonas. Ejemplo:



Prof: Javier & Sainea O.

Químico.