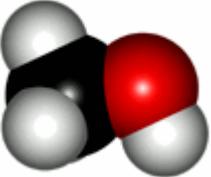
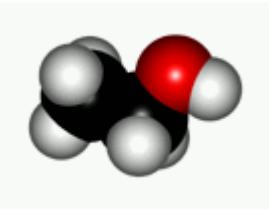
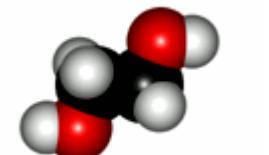


UNIDAD 6

ALCOHOLES, FENOLES Y ÉTERES

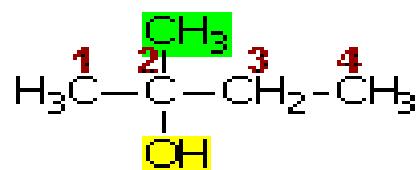
CH_3OH Metanol		<p>Se denomina alcohol de madera porque se obtiene de ella por destilación seca. Se utiliza como disolvente para pinturas y como combustible. Es muy venenoso y produce ceguera cuando se ingieren o inhalan pequeñas cantidades. Una dosis de 30 mL resulta letal. Metabólicamente se transforma en formaldehido y ácido fórmico que impide el transporte de oxígeno en la sangre.</p>
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ Etanol		<p>Se obtiene por fermentación de carbohidratos (azúcares y almidón). La fermentación se inhibe al producirse un 15% de alcohol. Para conseguir licores es necesaria la destilación (forma un azeótropo con el agua de composición 95:5 alcohol/agua). Para evitar el consumo se adicionan sustancias desnaturalizadoras. Es muy venenoso y produce la muerte a concentraciones superiores al 0.4% en sangre. Se metaboliza en el hígado a razón de 10 mL/hora. Se utiliza como antídoto contra el envenenamiento por metanol o etilenglicol.</p>
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{CHOH} \\ \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$ Alcohol isopropílico		<p>Se mezcla con agua y todos los disolventes orgánicos. Se emplea como antihielo, disolvente, limpiador, deshidratante, agente de extracción, intermedio de síntesis y antiséptico. Es un producto tóxico por vía oral, inhalación o ingestión.</p>
$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2-\text{OH} \end{array}$ Etilenglicol	 Enlace de hidrógeno intramolecular en verde	<p>Recibió el nombre de glicol porque Wurtz, que lo descubrió en 1855, notó un cierto sabor dulce. Se utiliza como disolvente, anticongelante, fluido hidráulico, intermedio de síntesis de explosivos, plastificantes, resinas, fibras y ceras sintéticas. Es tóxico por ingestión.</p>

Nomenclatura de alcoholes

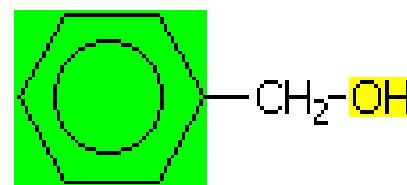
IUPAC

Recordando

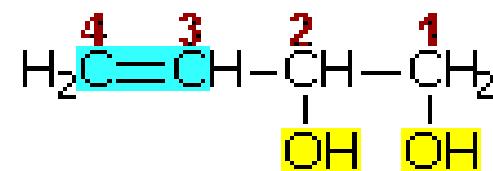
- ✓ Cadena más larga con el grupo -OH
 - ✓ Reemplazar terminación -ano del alcano por -ol
 - ✓ Numerar la cadena por el extremo más cercano al -OH



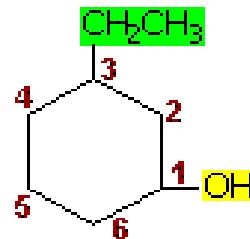
2-metil-2-butanol



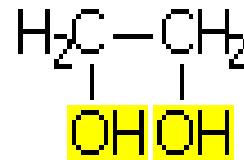
fenilmetanol



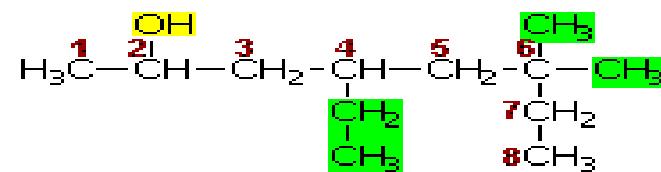
3-Buten-1,2-diol



3-etilciclohexanol



1,2-Etanodiol



4-etil-6,6-dimetil-2-octanol

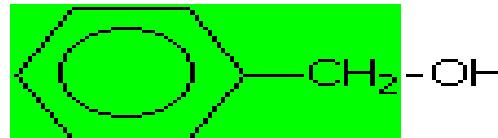
Nomenclatura común de Alcoholes

Alcohol + Nombre del grupo alquílico



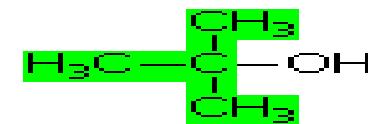
Radical Etil

Alcohol etílico



Radical Bencil

Alcohol bencílico

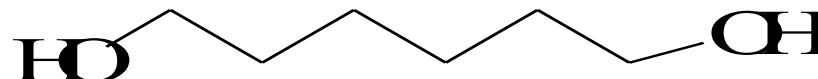


Radical Terc-butil

Alcohol t-butílico

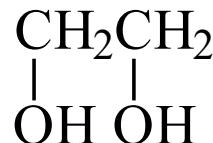
Nomenclatura de alcoholes polihidroxilados

Dioles

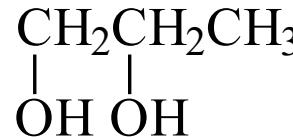


1,6-hexanodiol

Glicoles: 1,2 dioles (dioles vecinales)

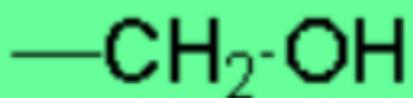


1,2-etanodiol
etilénglico

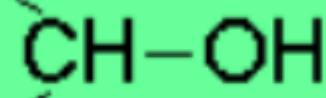


1,2-propanodiol
propilénglico

Clasificación



Primario



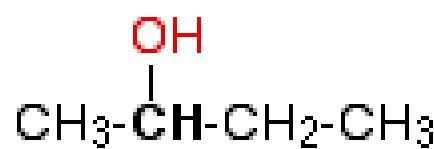
Secundario



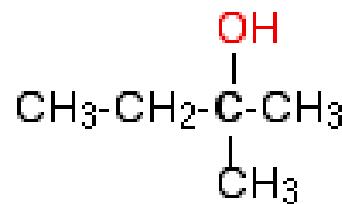
Terciario



Etanol



2-butanol

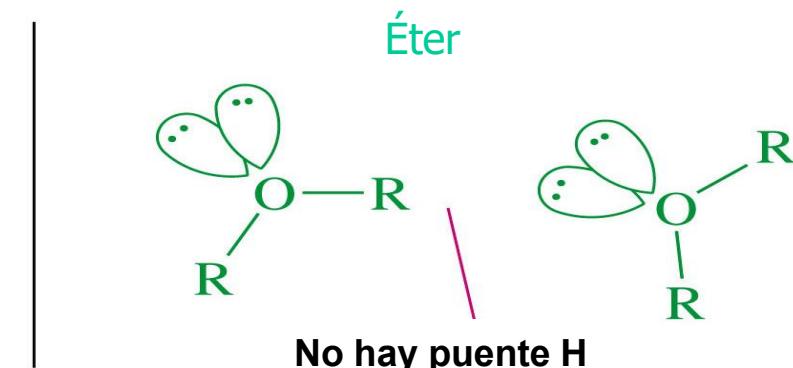
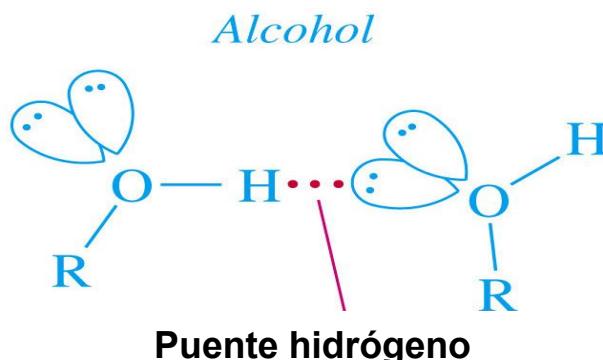
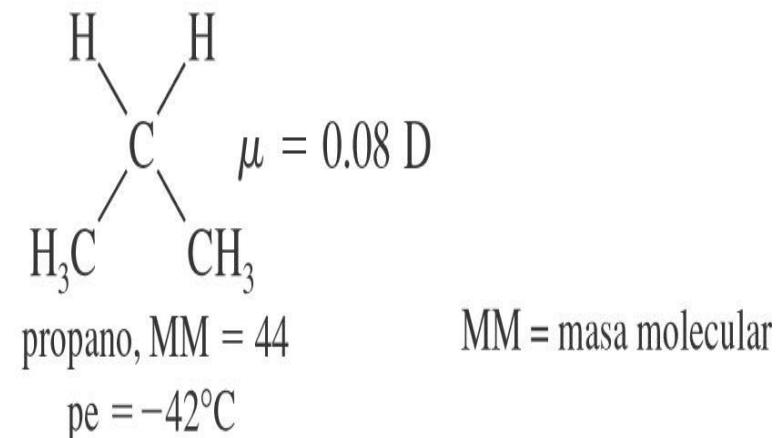
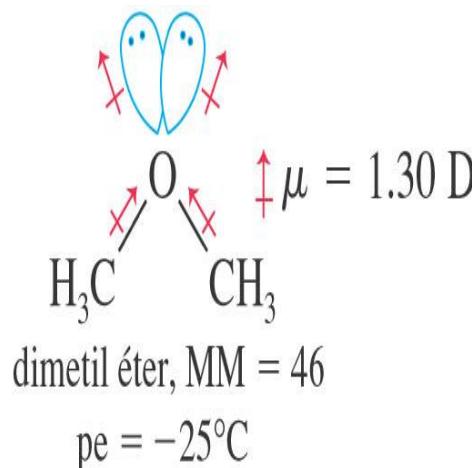
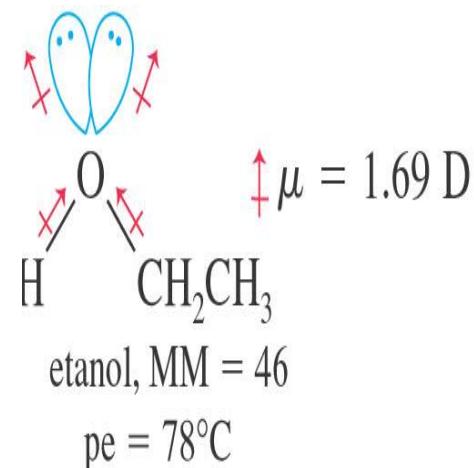


2-metil-2-butanol

Propiedades Físicas de alcoholes

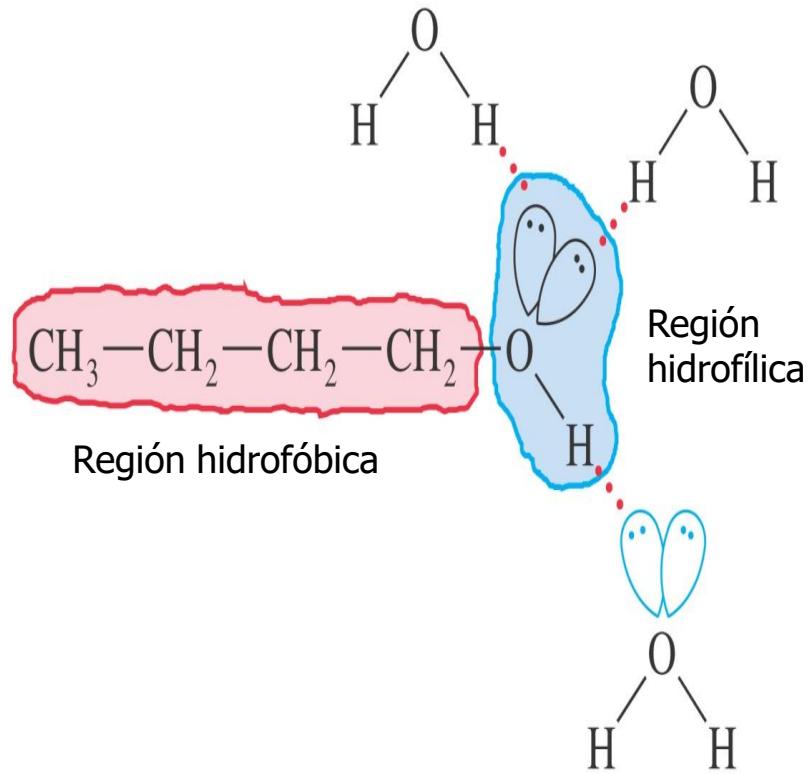
Puntos de Ebullición

- Normalmente son altos debido a los puentes de hidrógeno
- Por esto se denominan **Líquidos asociados**



Solubilidad en agua

- Disminuye al aumentar el tamaño del grupo alquílico



SOLUBILIDAD DE ALCOHOLES EN AGUA (a 25°C)

Alcohol	Solubilidad en agua
metílico	miscible
etílico	miscible
n-propílico	miscible
t-butílico	miscible
isobutílico	10%
n-butílico	9,1%
n-pentílico	2,7%
ciclohexílico	3,6%
n-hexílico	0,6%
fenol	9,3%
1,6-hexanodiol	miscible

Propiedades físicas de alcoholes

Compuesto	IUPAC	Común	p.f. (°C)	p.eb. (°C)	solub. en agua
CH_3OH	Metanol	Alcohol metílico	-97.8	65.0	Infinita
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	Etanol	Alcohol etílico	-114.7	78.5	Infinita
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}$	1-Propanol	Alcohol propílico	-126.5	97.4	Infinita
$\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$	2-Propanol	Isopropanol	-89.5	82.4	Infinita
$\text{CH}_3\text{CHClCH}_3$	2-Cloro-propano	Cloruro de isopropilo	-117.2	35.7	3.1 g/L
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$	Propano		-187.7	-42.1	0.038 g/L
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{OH}$	1-Butanol	Alcohol butílico	-89.5	117.3	80 g/L
$(\text{CH}_3)_3\text{COH}$	2-Metil-2-propanol	Alcohol <i>terc</i> -butílico	25.5	82.2	Infinita
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{OH}$	1-Pentanol	Alcohol pentílico	-79	138	22 g/L
$(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{OH}$	2,2-Dimetil-1-propanol	Alcohol neopentílico	53	114	Infinita

Los alcoholes monohidroxilados, son menos densos que el agua, mientras que los polihidroxilados presentan mayor densidad

PREPARACIÓN DE ALCOHOLÉS

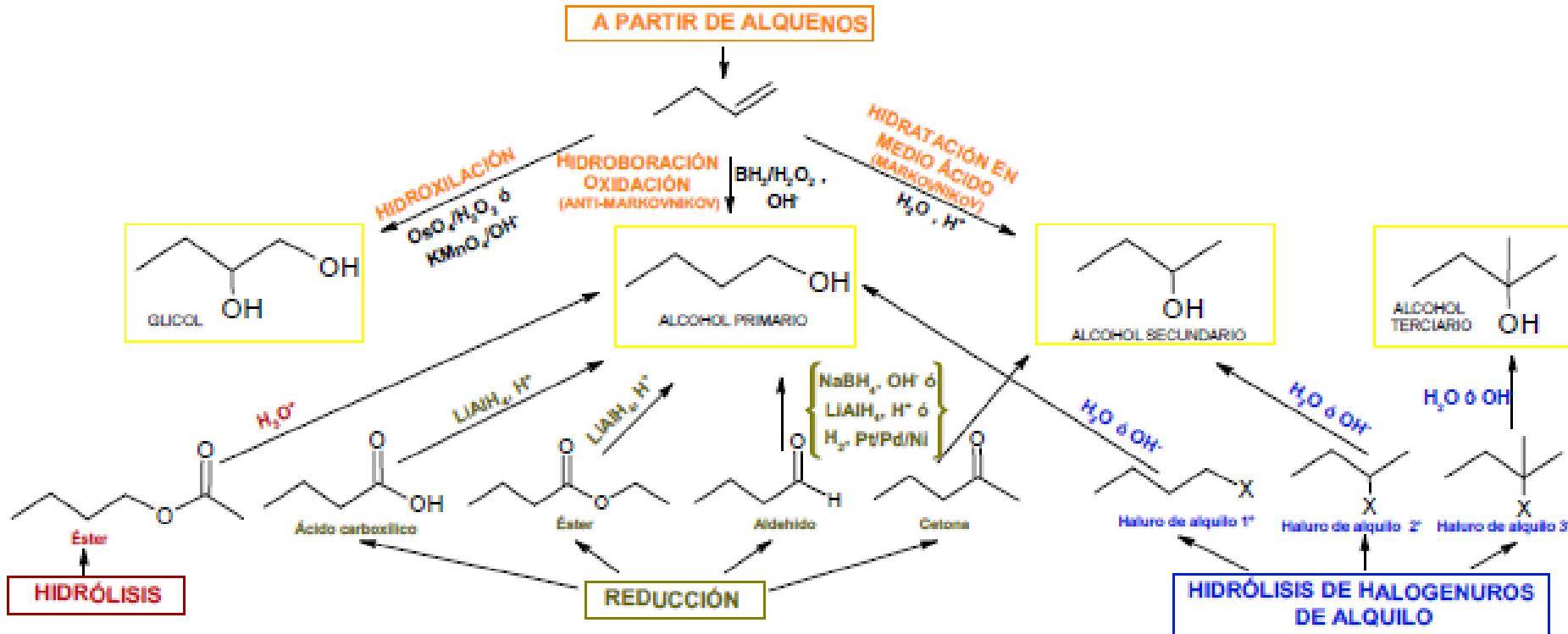
Los alcoholes pueden prepararse siguiendo tres métodos principales:

Sustitución nucleófila

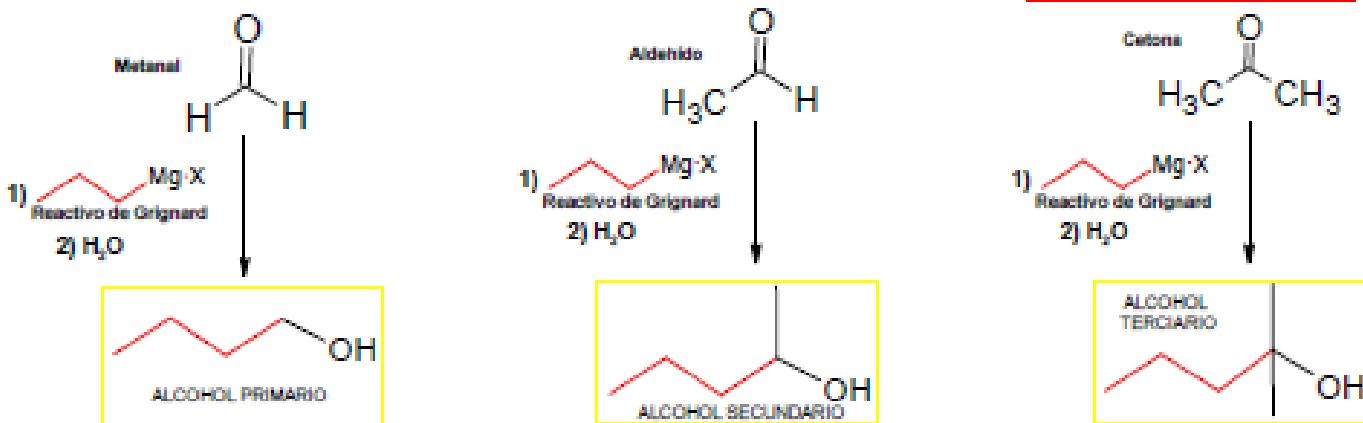
Reducción de compuestos carbonílicos

Adición de compuestos organometálicos a
aldehídos y cetonas

PREPARACIÓN DE ALCOHOLÉS: * CON MANTENIMIENTO DEL ESQUELETO HIDROCARBONADO

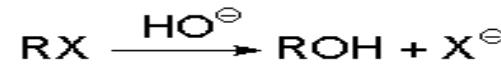


PREPARACIÓN DE ALCOHOLÉS: * CON MODIFICACIÓN DEL ESQUELETO HIDROCARBONADO: SÍNTESIS DE GRIGNARD



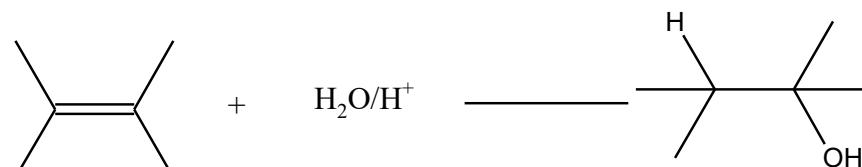
Preparación en el Laboratorio

1. Hidrólisis de halogenuros de alquilo (Sustitución nucleofílica)

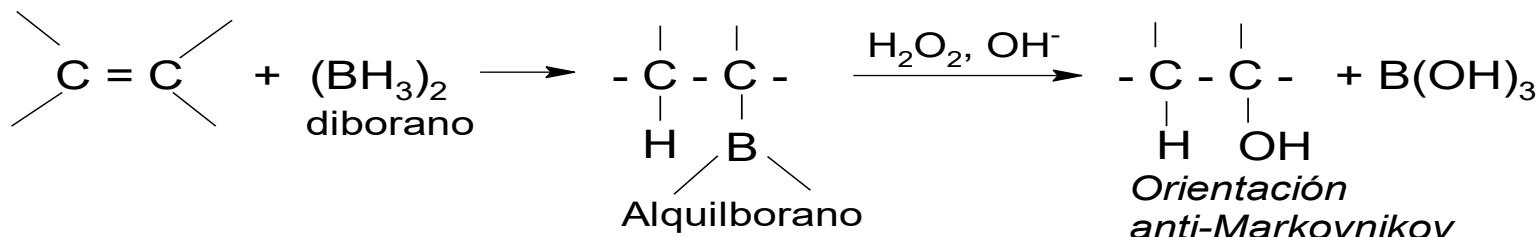


2. A partir de alquenos

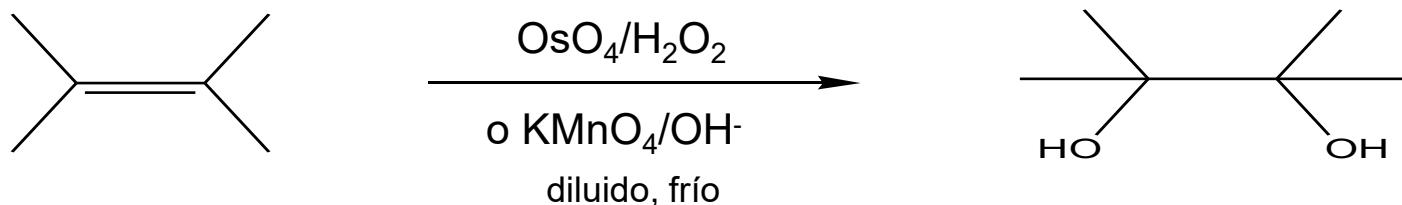
a) Hidratación en medio ácido



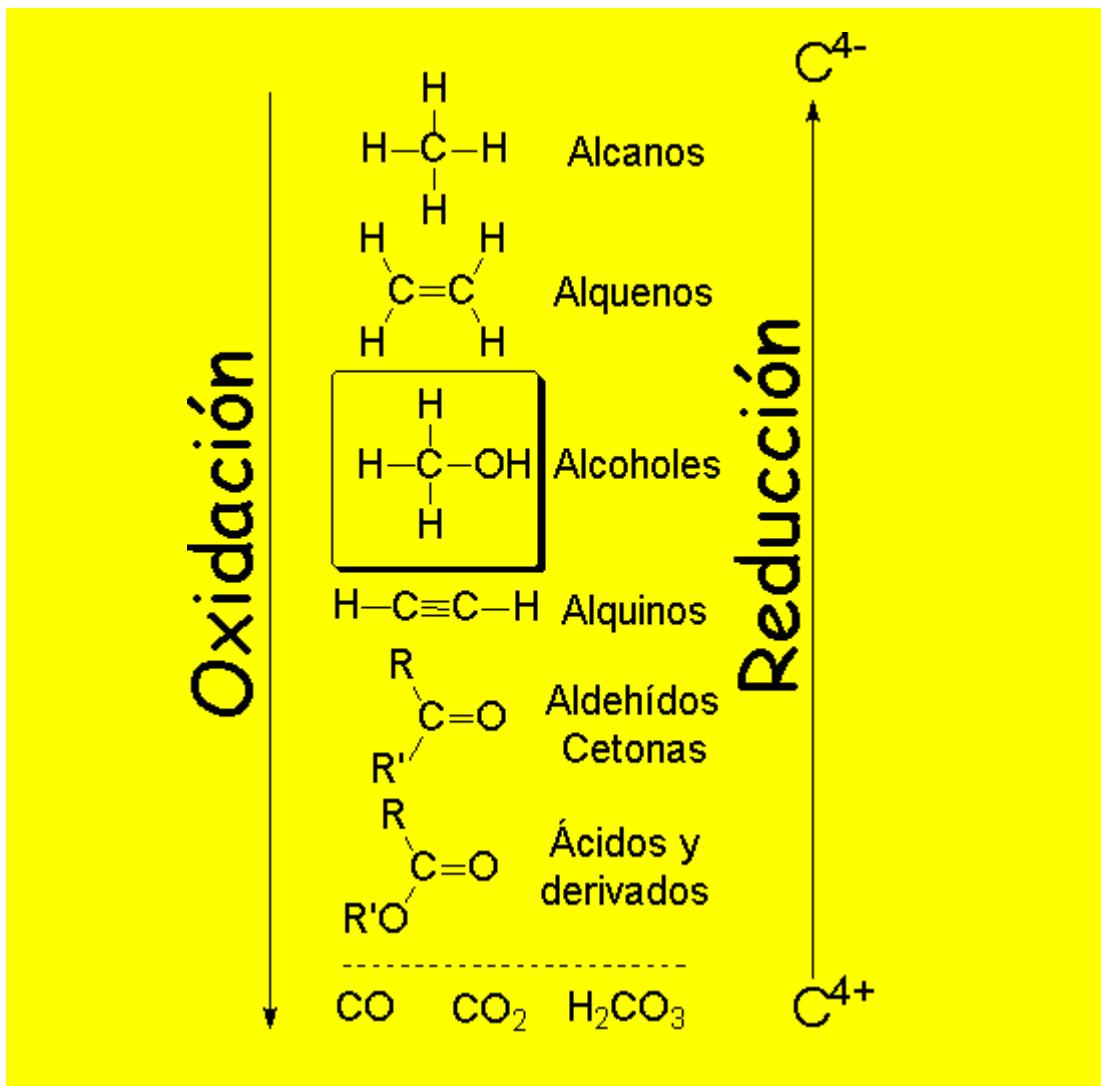
b) Hidroboración-Oxidación



c) Hidroxilación (Formación de glicoles)



3. Reducción de compuestos carbonílicos



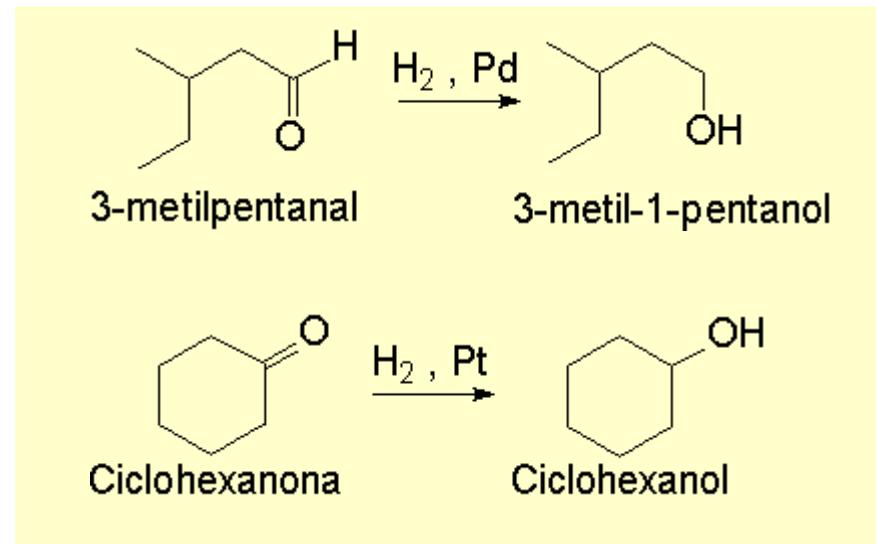
En los diferentes compuestos orgánicos el carbono posee un estado de oxidación diferente.

Por tanto, puede pensarse que unas funciones orgánicas pueden obtenerse de otras por oxidación o reducción.

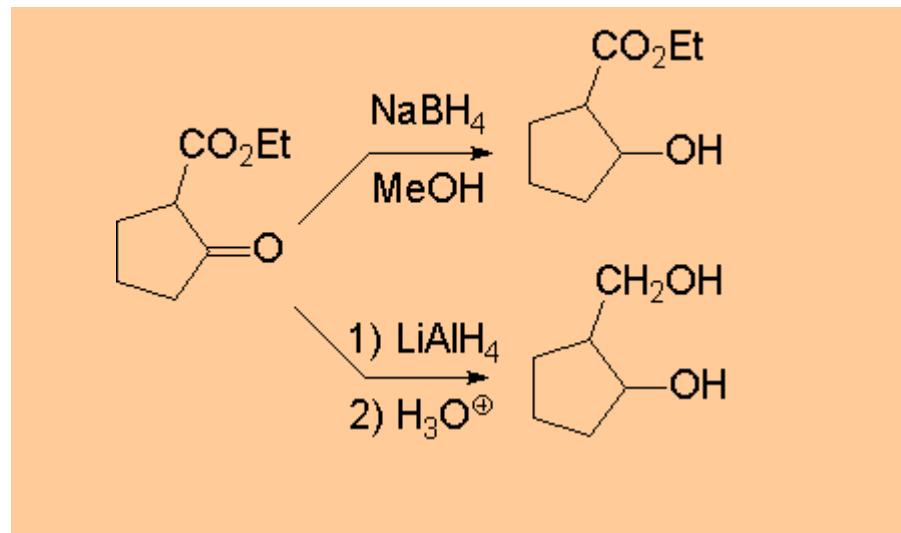
Dependiendo de dónde nos encontremos en el "árbol redox" y a dónde queramos ir utilizaremos una u otra.

La reducción de aldehídos y cetonas puede llevarse a cabo de dos maneras distintas:

Hidrogenación catalítica

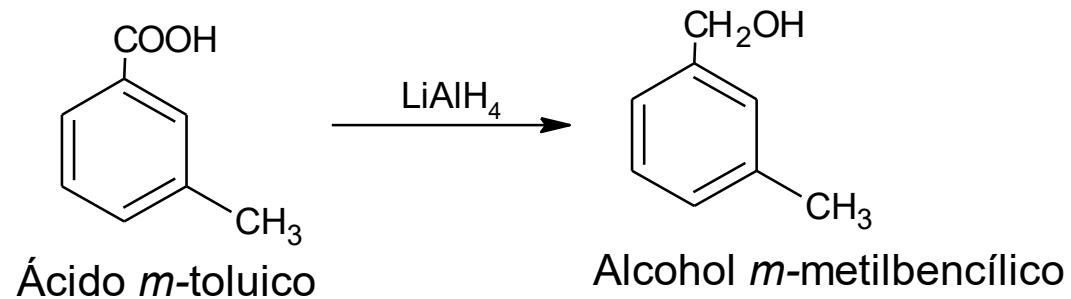


Reducción con hidruros

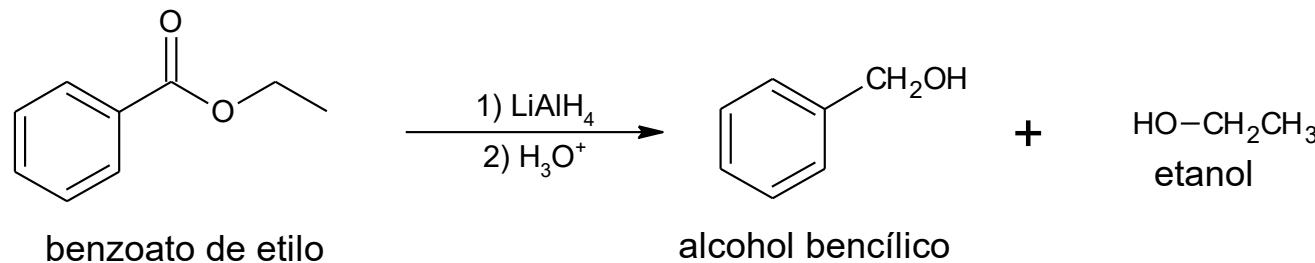


Los dos hidruros más importantes son el borohidruro sódico y el hidruro de litio y aluminio. Éste último es **más reactivo** y, como puede verse, **menos selectivo**.

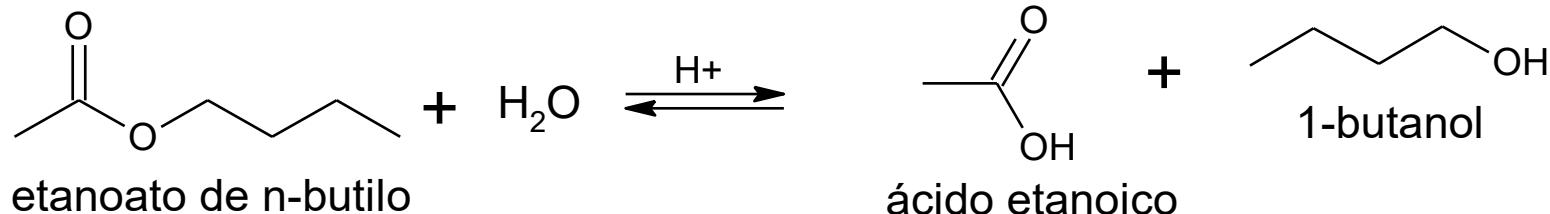
Reducción de ácidos carboxílicos



Reducción de ésteres

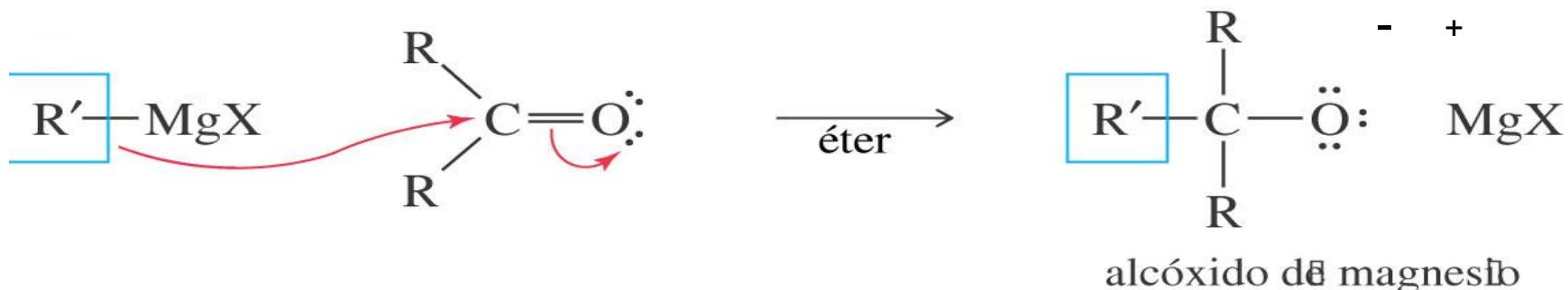


Hidrólisis de ésteres



4. Síntesis de Grignard

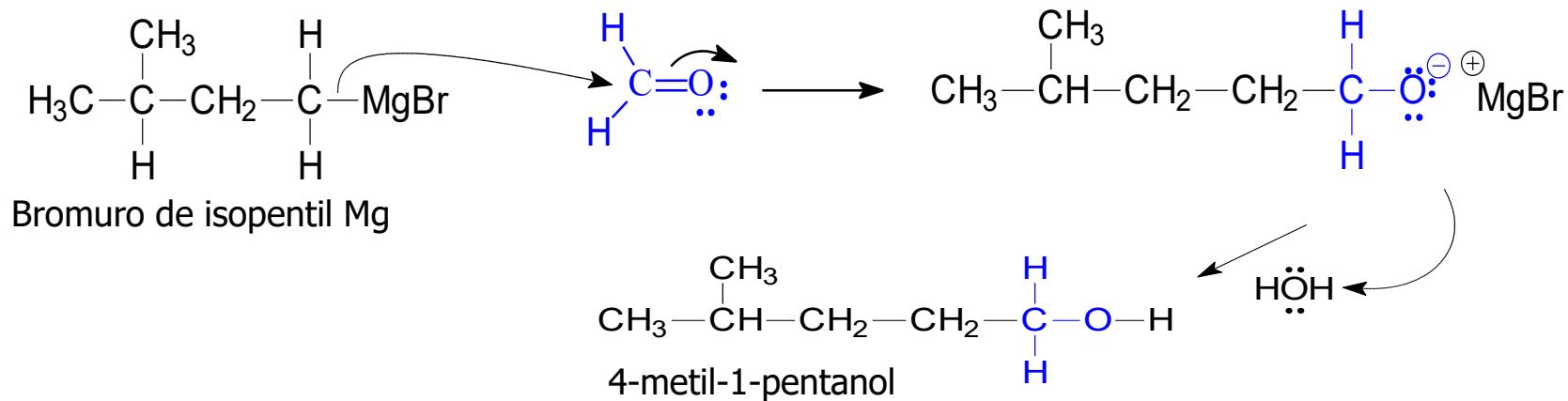
- ❖ Consiste en la adición de un **Reactivo de Grignard** a un aldehído o cetona
- ❖ El carbono nucleofílico de Grignard atacará al carbono electrofílico del carbonilo produciendo un alcóxido de magnesio
- ❖ La hidrólisis del alcóxido produce un alcohol



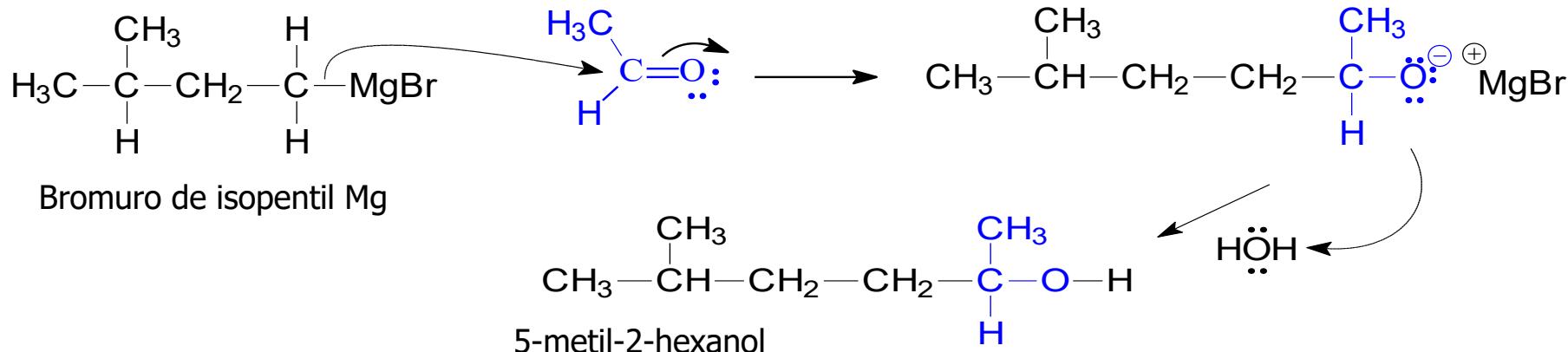
- ❖ Este método permite obtener alcoholes más complejos mediante la formación de nuevos enlaces **C-C**
- ❖ Dependiendo de la elección de los grupos R, que pueden ser **H, alquilo o arilo** se producen alcoholes **primarios, secundarios o terciarios**

Síntesis de alcoholes primarios

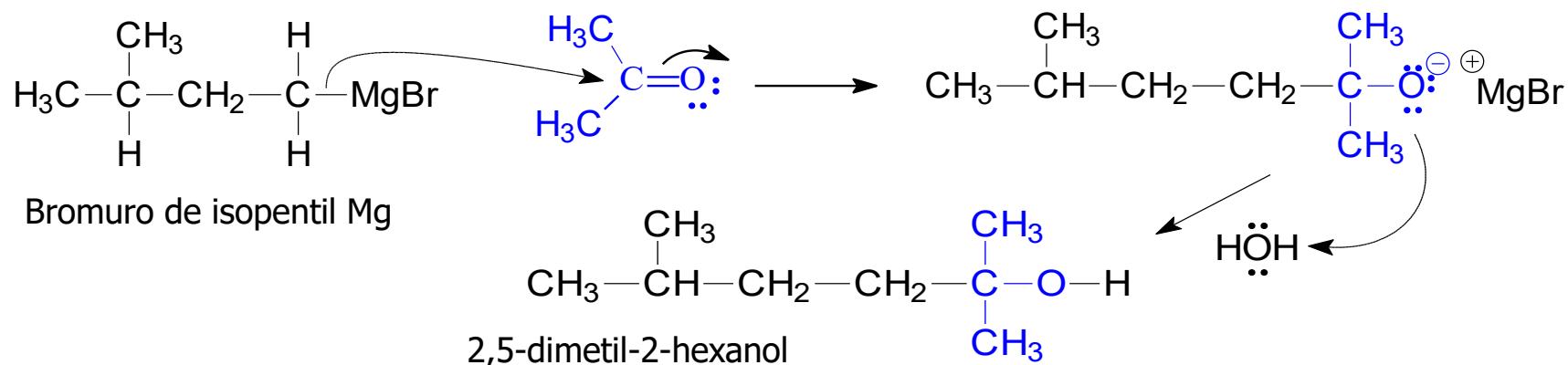
- Con **formaldehído** se produce un alcohol primario que contiene un carbono más que el grupo presente en el Reactivo de Grignard



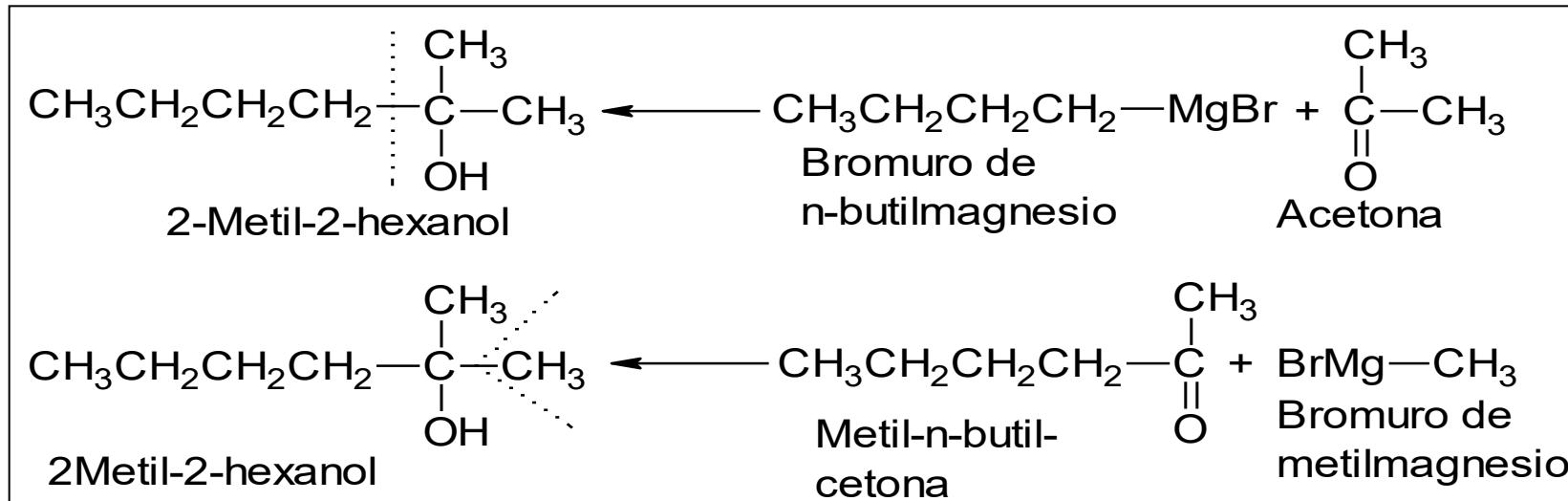
Síntesis de Alcoholes Secundarios (Por reacción con un **aldehído**)



Síntesis de alcoholes terciarios (por reacción con una cetona)

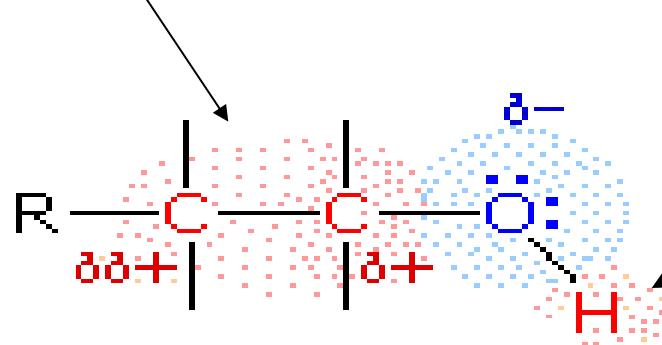


Planificación de una Síntesis de Grignard



REACTIVIDAD DE ALCOHOLES

Eliminación

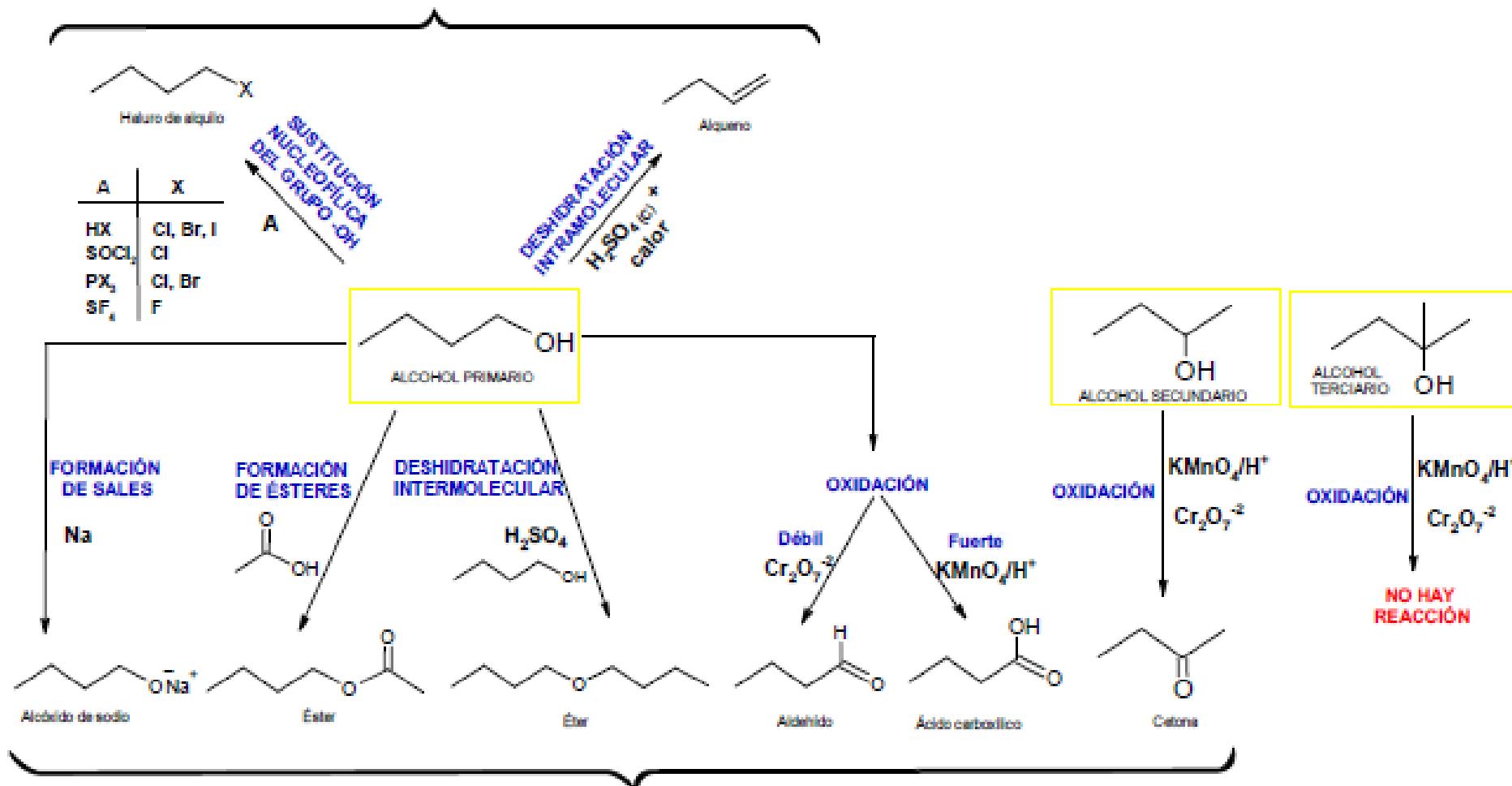


Sustitución del hidrógeno del grupo $-OH$
(Sustitución electrofílica en el Oxígeno)

Sustitución nucleofílica del grupo $-OH$

REACTIVIDAD DE ALCOHOLES

REACCIONES DE ALCOHOLÉS COMO BASES



REACCIONES DE ALCOHOLAS COMO ÁCIDOS

(Sustitución electrofílica del hidrógeno en el grupo oxihidrilo)

Reacciones de los alcoholes como ácidos



1. Formación de sales (Alcóxidos)



❖ Los alcoholes menos reactivos se tratan con K (más reactivo)



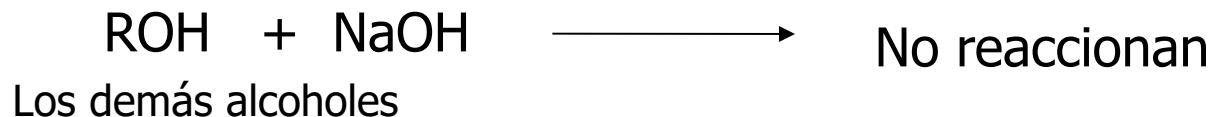
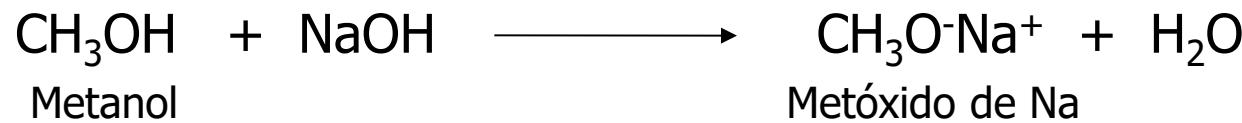
Constante de Disociación Ácida de Alcoholes Representativos

Alcohol	Estructura	K_a	pK_a
metanol	CH_3-OH	$3,2 \cdot 10^{-16}$	15,5
etanol	$\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{OH}$	$1,3 \cdot 10^{-16}$	15,9
2-cloroetanol	$\text{Cl}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$	$5,0 \cdot 10^{-15}$	14,3
2,2,2-tricloroetanol	$\text{Cl}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{OH}$	$6,3 \cdot 10^{-13}$	12,2
isopropílico	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{OH}$	$3,2 \cdot 10^{-17}$	16,5
t-butílico	$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{OH}$	$1 \cdot 10^{-18}$	18,0
ciclohexílico	$\text{C}_6\text{H}_{11}-\text{OH}$	$1 \cdot 10^{-18}$	18,0
fenol	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{OH}$	$1 \cdot 10^{-10}$	10,0

Comparación con otros ácidos

agua	H_2O	$1,8 \cdot 10^{-16}$	15,7
ácido acético	$\text{CH}_3\text{-COOH}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$	4,8
ácido clorhídrico	HCl	$1,6 \cdot 10^{-2}$	-2,2

- ❖ Estas características de acidez producen el siguiente comportamiento

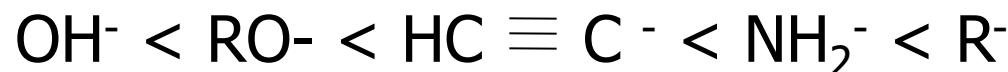


CH_3OH	> primario	> secundario	> terciario
Más ácido	Acidez creciente		Menos ácido

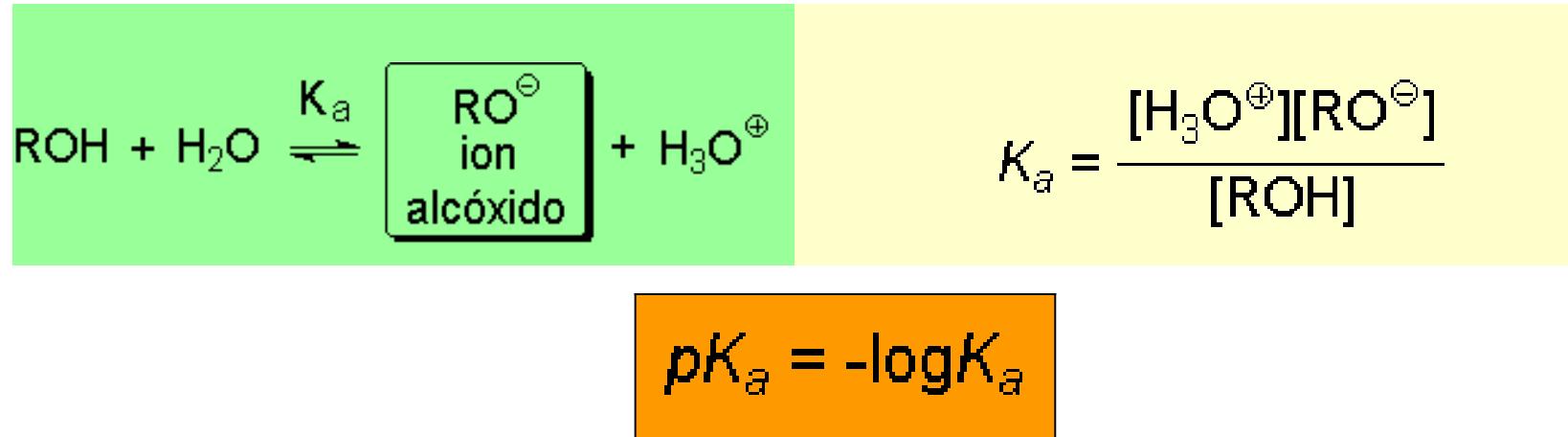
Acidez relativa



Basicidad relativa



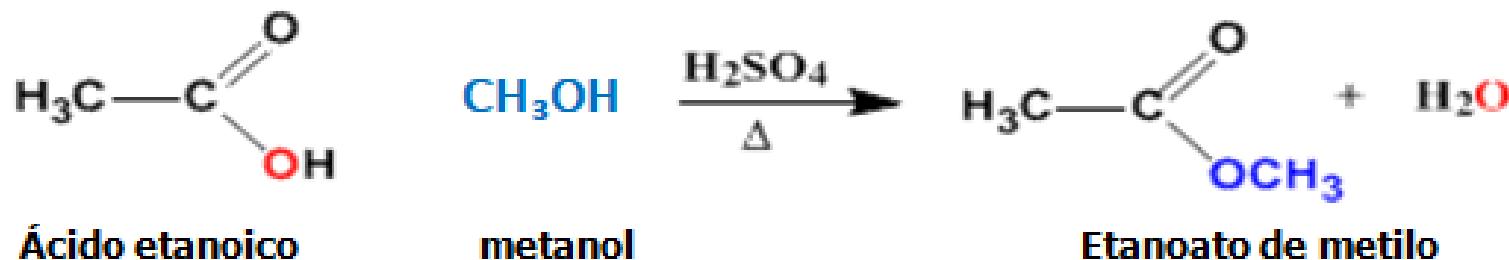
PROPIEDADES ÁCIDO-BASE



ROH	pK _a	Otros ácidos	pK _a
H	15.7	H ₂ SO ₄	-5
CH ₃	15.5	HCl	-2.2
CH ₃ CH ₂	15.9	H ₃ PO ₄	2.2
(CH ₃) ₂ CH	17.1	HF	3.2
(CH ₃) ₃ C	18.0	CH ₃ COOH	4.8
ClCH ₂ CH ₂	14.3	H ₂ S	7.0
CF ₃ CH ₂	12.4	ClOH	7.5
CF ₃ (CH ₂) ₂	14.6	C ₆ H ₅ OH	10.0
		H ₂ O ₂	11.6

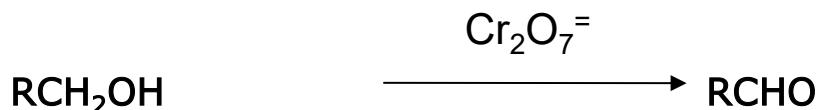
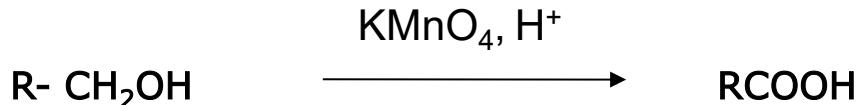
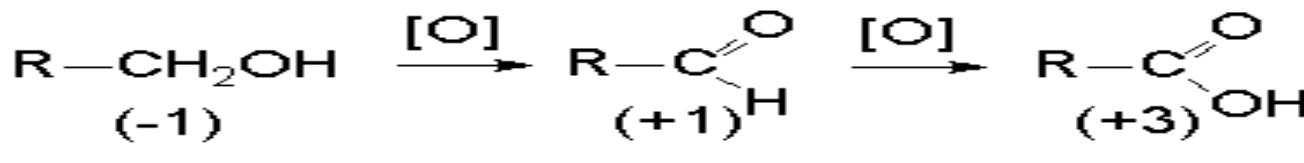
2. Formación de ésteres

ÁCIDO + ALCOHOL → ÉSTER + AGUA

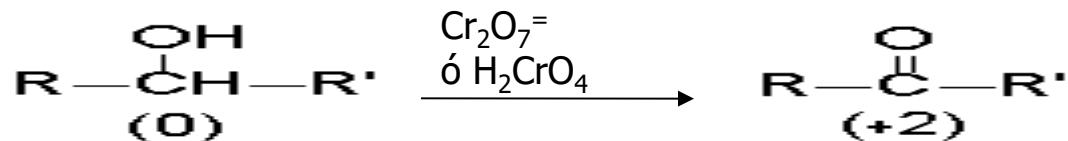


3. Oxidación

a) Alcoholes primarios



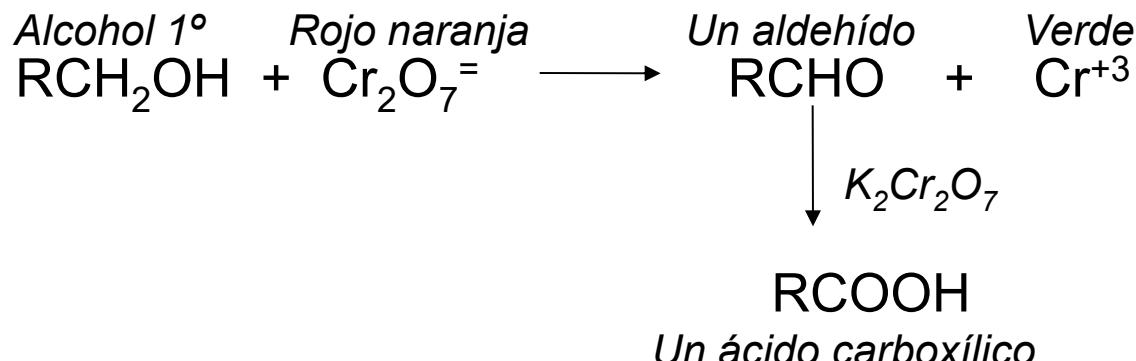
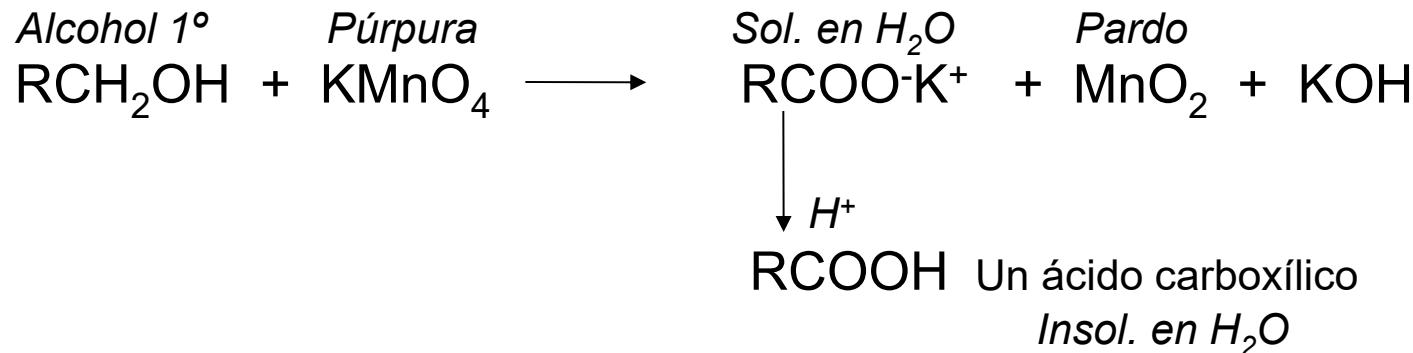
b) Alcoholes secundarios



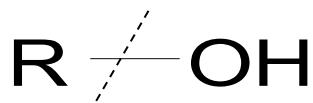
c) Alcoholes terciarios

No se oxidan

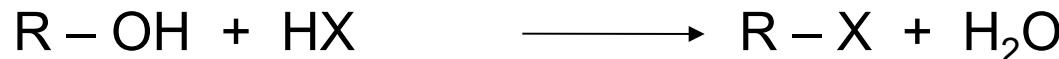
Reconocimiento de alcoholes



Reacciones de los alcoholes como bases



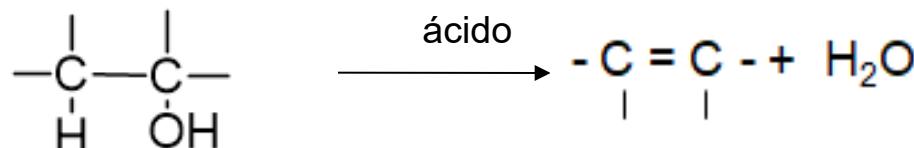
1. Reacción con ácidos halogenados –(Sustitución Nucleofílica)



Reactividad de HX : HI > HBr > HCl

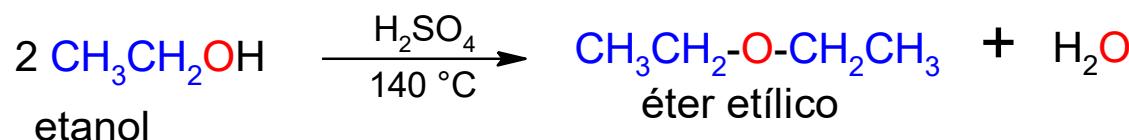
Reactividad de ROH: alílico, bencílico > 3º > 2º > 1º

2. Deshidratación- (Eliminación)

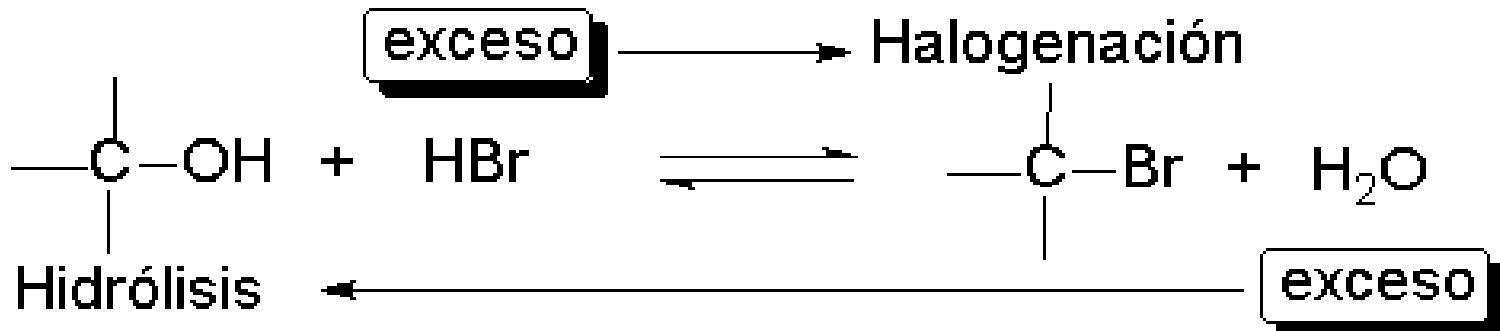


Reactividad de ROH: $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$

3. Deshidratación intermolecular



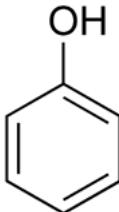
❖ La conversión haluro de alquilo/alcohol es reversible y el desplazamiento del equilibrio dependerá de qué reactivo se encuentra en exceso:



Reactivos útiles para la sustitución de alcoholes por halógeno:

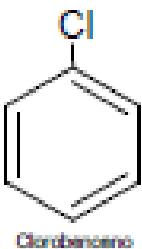
- **Cloruro de tionilo (Cl_2SO):**
- **Tribromuro de fósforo (PBr_3)**

FENOLES



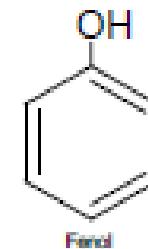
4-metilfenol <i>p</i>-metilfenol (<i>p</i>-cresol)	2-nitrofenol <i>o</i>-nitrofenol	3-bromo-4-metilfenol	Ácido <i>o</i>-hidroxibenzoico (salicílico)	Ácido <i>p</i>-hidroxibenceno sulfónico
1,2-bencenodiol (Catecol)	1,3-bencenodiol (Resorcinol)	1,4-bencenodiol (Hidroquinona)	2,4,6-trinitrofenol (ácido pícrico)	1,3,5-bencenotriol

PREPARACIÓN DE FENOLES:

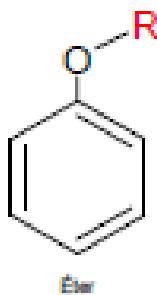


1) $\text{NaOH}_{\text{excl}} \text{ Pr}, 350^\circ\text{C}$
2) H_3O^+

SUSTITUCIÓN NUCLEOFÍLICA AROMÁTICA
(SNuAr)

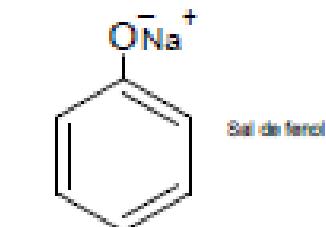


REACTIVIDAD DE FENOLES

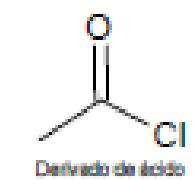
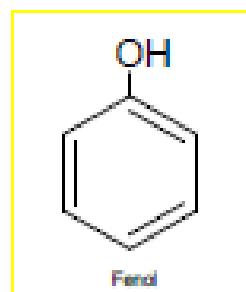


1) NaH
2) R-X (Haluro de alquilo)

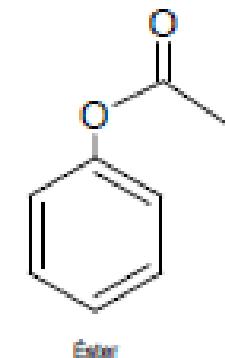
SÍNTESIS DE WILLIAMSON
Formación de éteres



ACIDEZ
Formación de sales

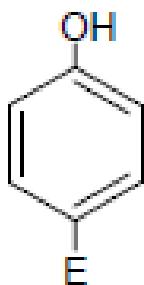


Formación de ésteres



SUSTITUCIÓN ELECTROFÍLICA
AROMÁTICA (SEAr)

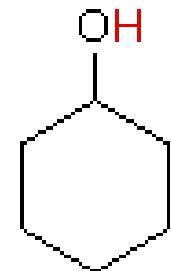
E^+



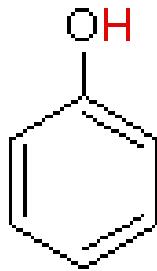
- ❖ La propiedad más llamativa de los fenoles es su acidez: son varios órdenes de magnitud más ácidos que sus homólogos, los alcoholes

Compuesto	Ejemplo de equilibrio ácido-base	pKa	Reacciona con NaCO ₃ H	Reacciona con NaOH
Alcoholes	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^- + \text{H}_3\text{O}^+$ <p>El ión alcóxido está relativamente poco estabilizado porque no se puede deslocalizar la carga negativa por resonancia. El equilibrio está muy poco desplazado hacia el anión y los alcoholes son muy poco ácidos. No reaccionan ni con una base fuerte como el NaOH</p>	16-18	NO	NO
Fenoles	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{O}^- + \text{H}_3\text{O}^+$ <p>El ión fenóxido está más estabilizado por resonancia con el anillo aromático. Las estructuras con la carga negativa sobre los carbonos contribuirán menos al híbrido, pero explican por qué <u>un fenol es más de un millón de veces más ácido que un alcohol</u>. Así reaccionan con NaOH, capaz de desprotonar cuantitativamente a un fenol en medio acuoso</p>	8-10	NO	SI

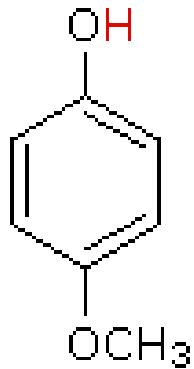
Efecto de los sustituyentes sobre la acidez



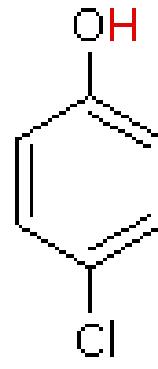
pK_a 16



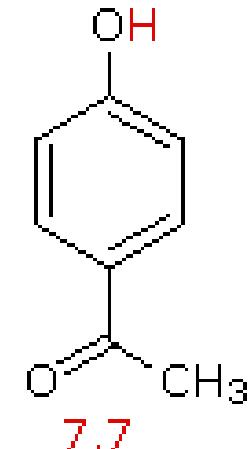
10.0



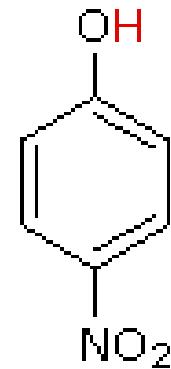
10.2



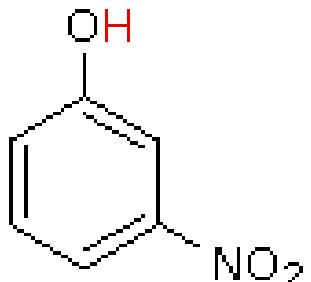
9.2



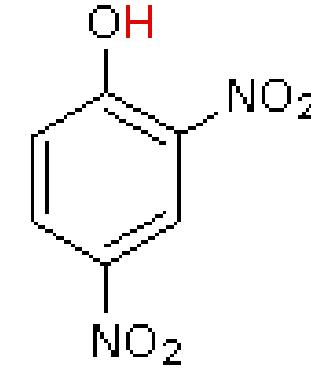
7.7



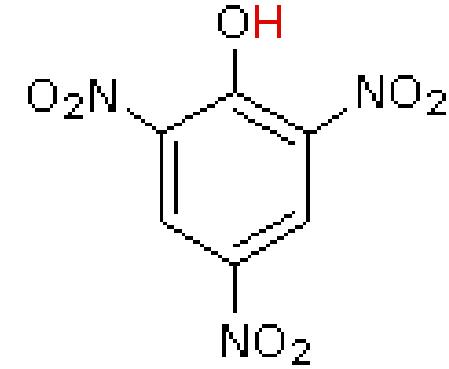
pK_a 7.2



8.3



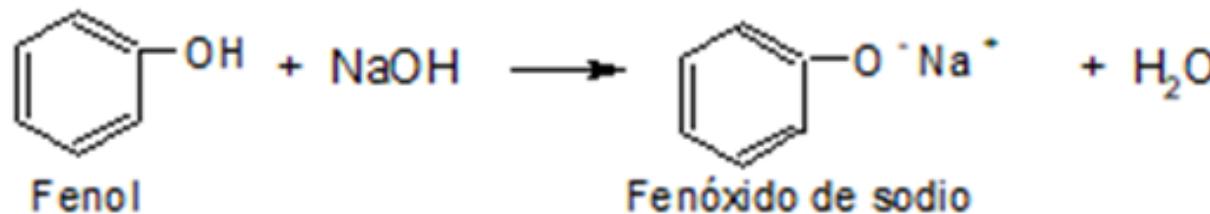
4.1



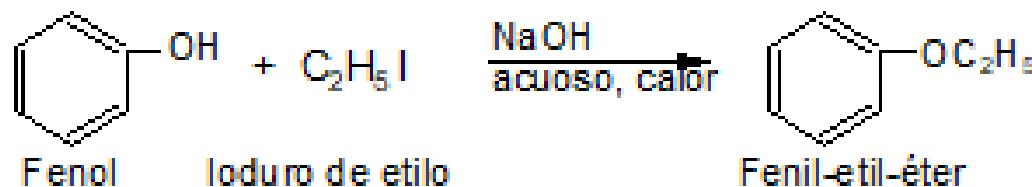
0.3

REACTIVIDAD DE FENOLES

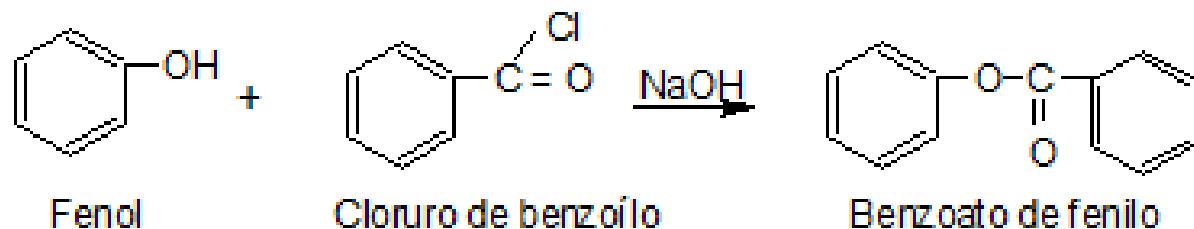
1. ACIDEZ. FORMACIÓN DE SALES.



2. FORMACIÓN DE ÉTERES. SÍNTESIS DE WILLIAMSON



3. FORMACIÓN DE ÉSTERES.



4. SUSTITUCIÓN ANULAR.

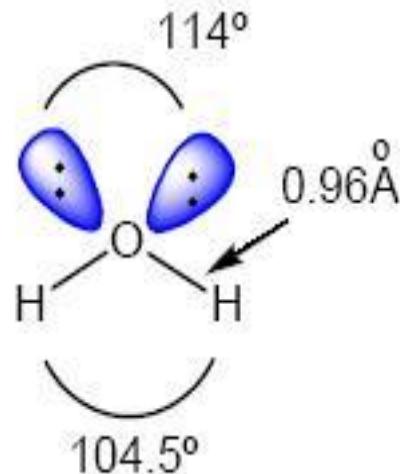
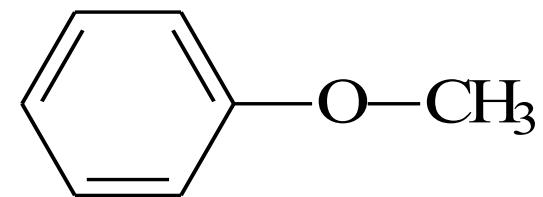
- OH] Activan poderosamente y dirigen orto-para en sustitución electrofílica aromática.
- O⁻]
- OR Menos activante que - OH.

ÉTERES

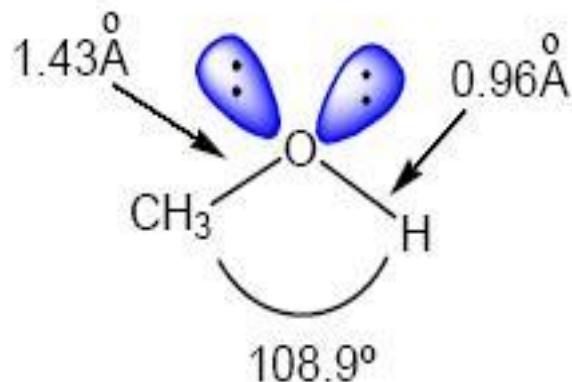
Los éteres son en general poco reactivos y se utilizan como disolventes.

Fórmula: R-O-R' R y R' grupos alquilo o arilo

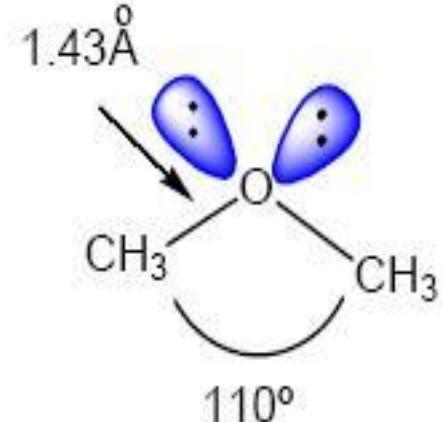
Ejemplos:



agua



metanol

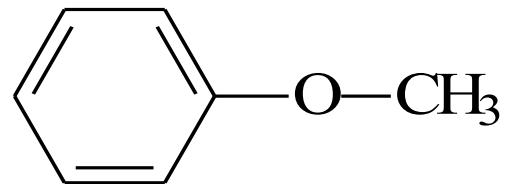
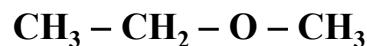


dimetil éter

Nomenclatura de éteres

Nomenclatura IUPAC (nomenclatura sustitutiva: alcoxi alcano)

Nomenclatura común (nomenclatura rádico-funcional)



Nomenclatura IUPAC

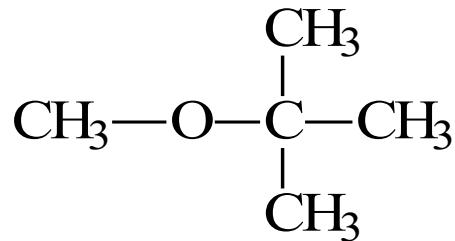
Nombre común

metoxietano

Etil metil éter

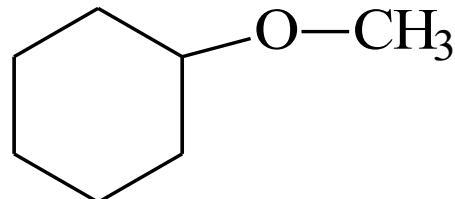
metoxibenceno

Fenil metil éter (anisol)



2-metil-2-metoxipropano

ter-butil metil éter



metoxiciclohexano

Ciclohexil metil éter

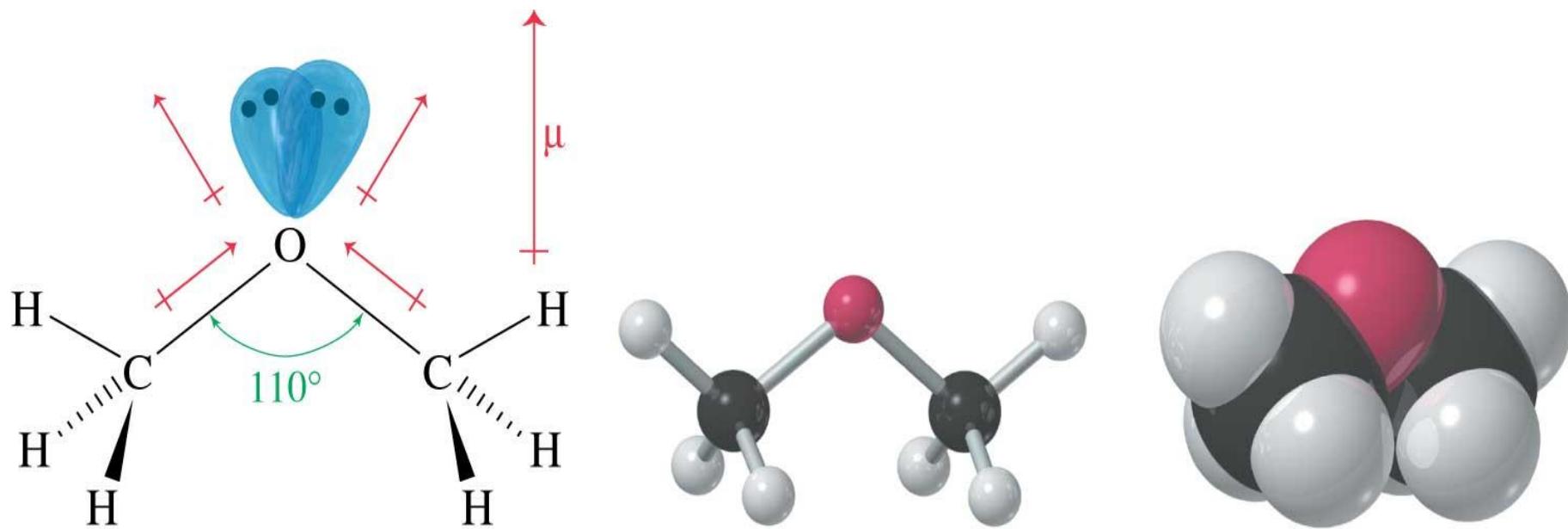


etoxietano

dietil éter (éter etílico)

Propiedades físicas de los éteres

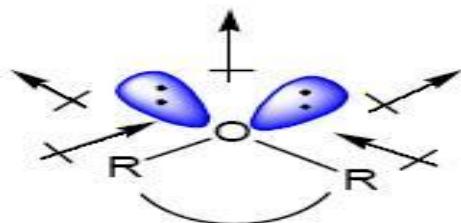
- Geometría molecular angular
- Oxígeno con hibridación sp^3
- Ángulo de enlace tetraédrico



Puntos de ebullición de los éteres

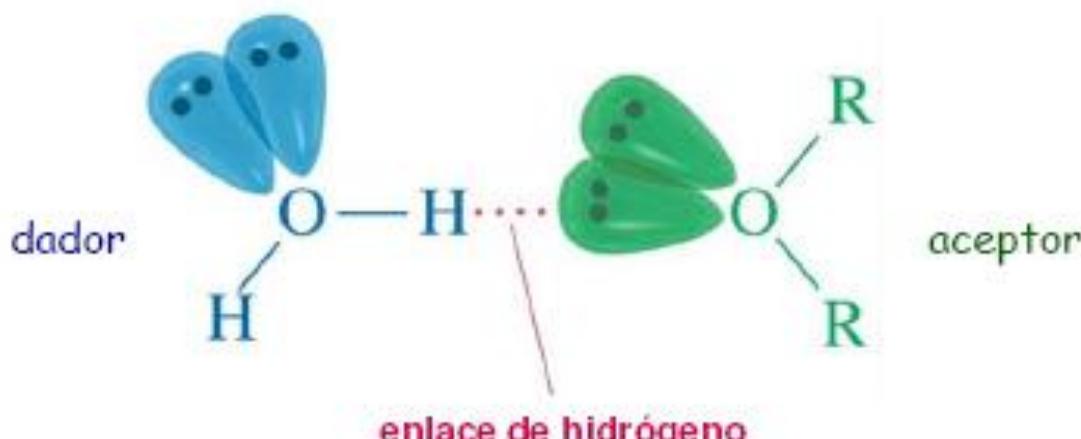
Similar a alkanos de masa molar comparable.

Momentos dipolares de un éter y Momento dipolar general



compuesto	estructura	Peso molecul.	p.eb.(°C)	Momento dipolar (D)
agua	H_2O	18	100	1.9
etanol	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-OH}$	46	78	1.7
dimetil éter	$\text{CH}_3\text{-O-CH}_3$	46	-25	1.3
propano	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$	44	-42	0.1
n-butanol	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-OH}$	74	118	1.7
dietil éter	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-O-CH}_2\text{CH}_3$	74	35	1.2
pentano	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	72	36	0.1

Solubilidad en agua



éter

2 C's

CH_3OCH_3

3 C's

$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_3$

4 C's

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$

5 C's

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$

6 C's

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$

solubilidad en agua

soluble

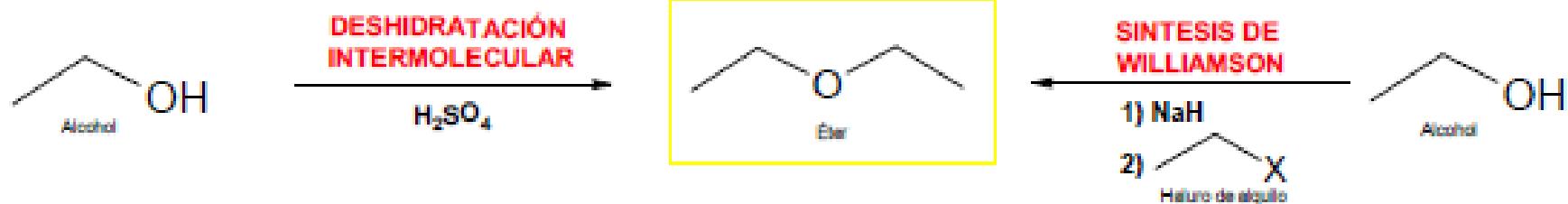
soluble

ligeramente soluble (10 g/100 g H_2O)

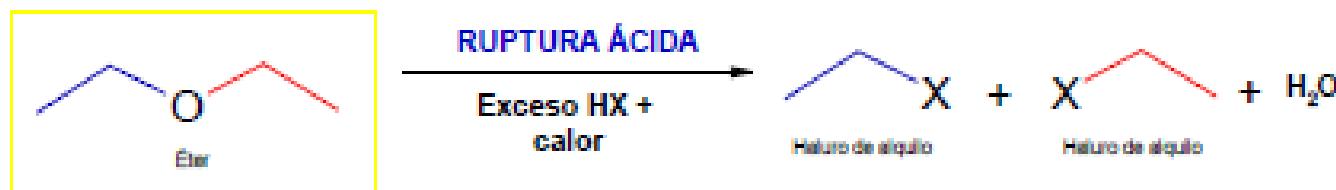
mínimamente soluble (1.0 g/100 g H_2O)

insoluble (0.25 g/100 g H_2O)

PREPARACIÓN DE ÉTERES

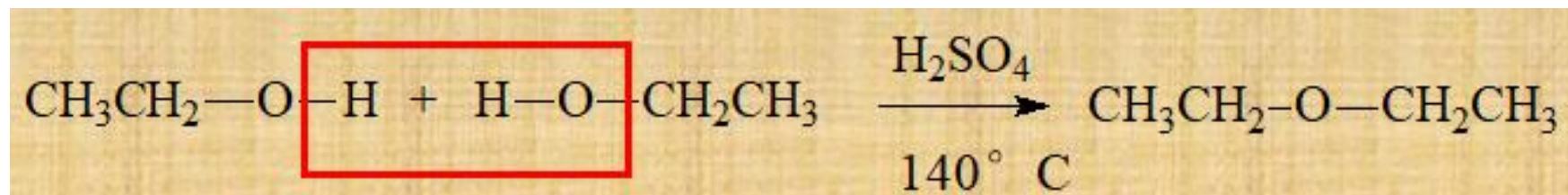


REACTIVIDAD DE ÉTERES

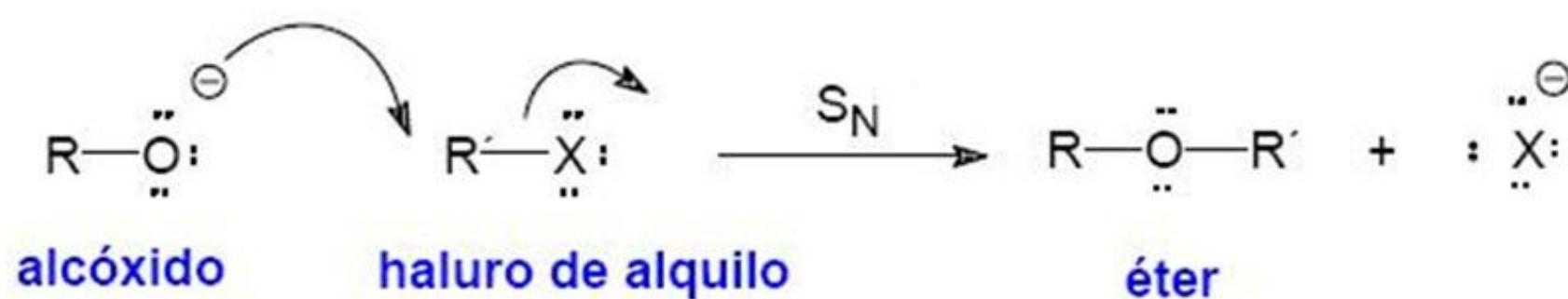


Métodos de obtención

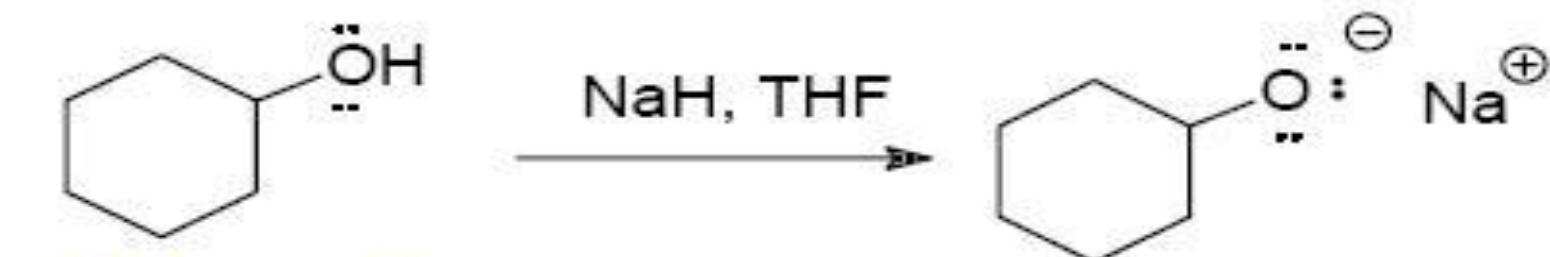
Síntesis industrial: deshidratación bimolecular de alcoholes



Síntesis de Williamson

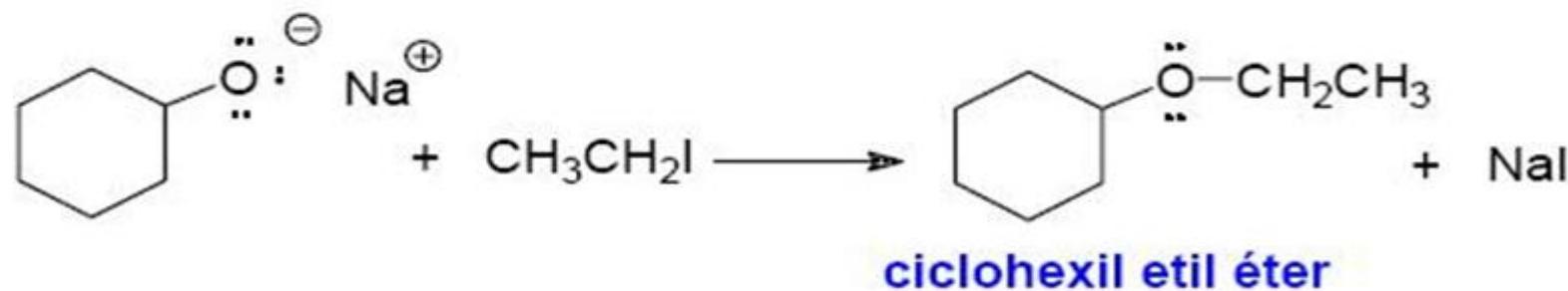


1º. Reacción de formación del alcóxido

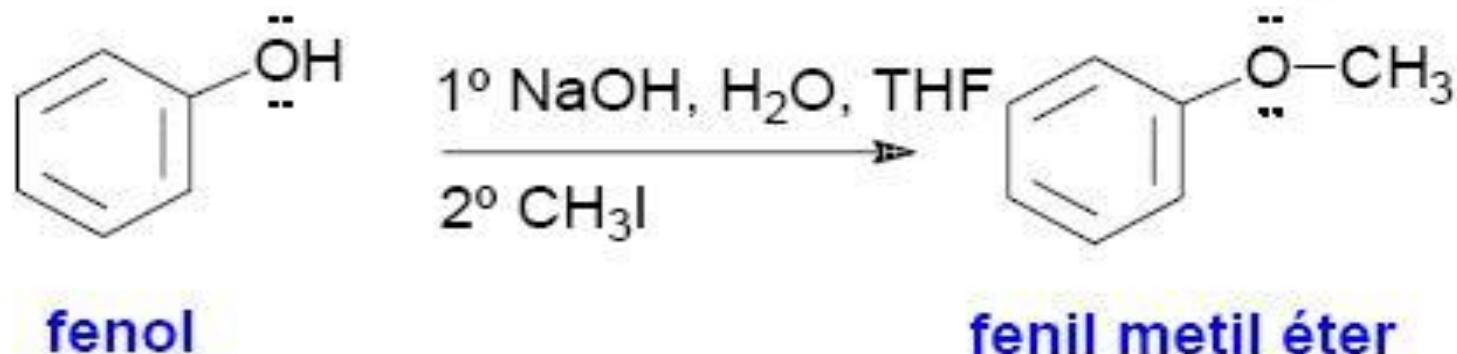


ciclohexanol

2º. Reacción S_N



ciclohexil etil éter



fenol

fenil metil éter

REACCIONES DE ÉTERES. DEGRADACIÓN CON ÁCIDOS



Reactividad de HX: $H > HBr > HCl$

