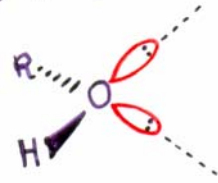
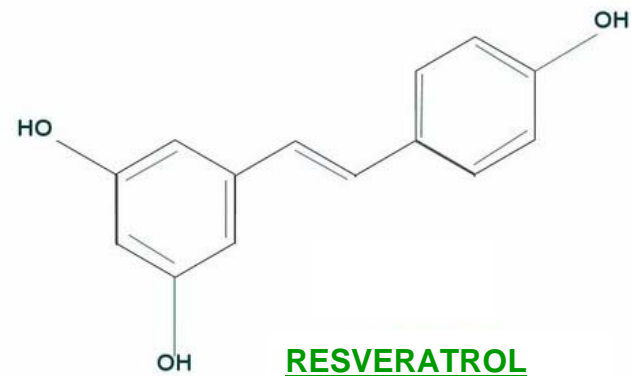
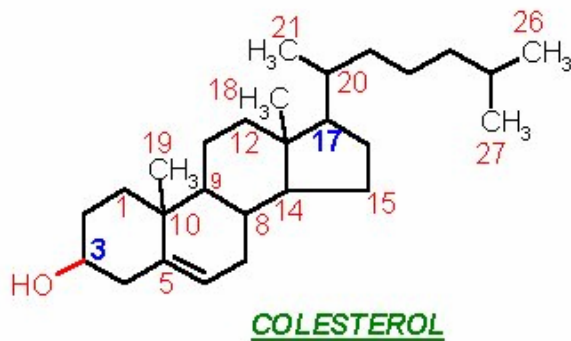


El grupo funcional:



Tema 7.- Alcoholes, fenoles y tioles.



Nomenclatura de los alcoholes

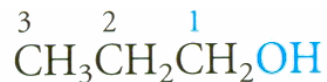
- En el sistema de la IUPAC, los alcoholes se nombran añadiendo la terminación **-ol** al hidrocarburo de referencia e, indicando la posición del C en el que tiene lugar la sustitución del átomo de hidrógeno por el grupo hidroxilo. Para nombres comunes, se añade por separado la palabra **alcohol** situándola delante del nombre del grupo alquilo, al cual se le añade la terminación **ílico**.



metanol
(alcohol metílico)

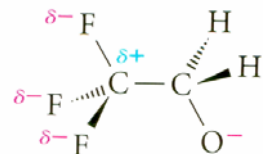
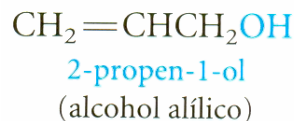


etanol
(alcohol etílico)



1-propanol
(alcohol *n*-propílico)

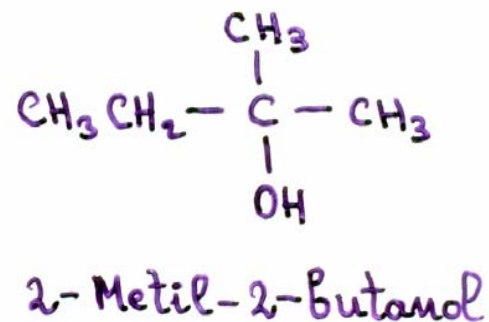
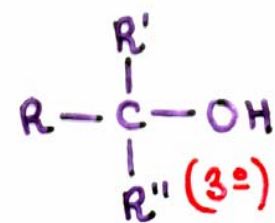
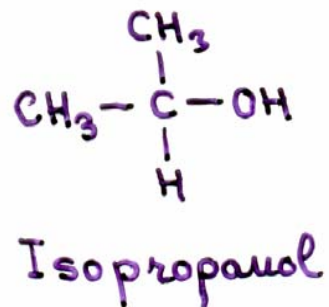
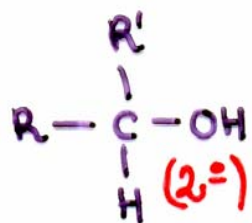
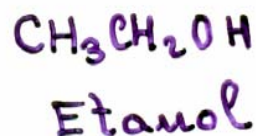
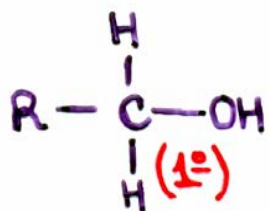
Nomenclatura de los alcoholes



ion 2,2,2-trifluoretóxido

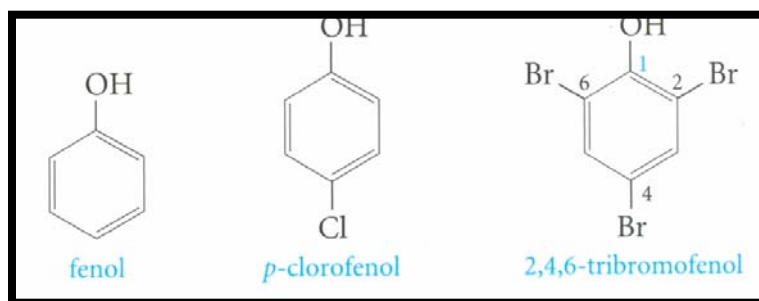
- Tienen preferencia sobre las insaturaciones y radicales, por tanto la cadena se empieza a numerar dando a los grupos $-\text{OH}$ los números más bajos posibles.
- Si se han sustituido dos o más hidrógenos, se antepone a la terminación $-\text{ol}$ los prefijos di, tri, tetra, etc.
- Si tienen insaturaciones y/o radicales se nombran en este orden: radicales-, insaturaciones-, grupos OH con los localizadores correspondientes.
- Los radicales que resultan de eliminar el átomo de hidrógeno del grupo $-\text{OH}$ se denominan alcoxi y se nombran añadiendo la terminación $-\text{do}$ al nombre del radical y a continuación el nombre del metal.

Clasificación de los alcoholes

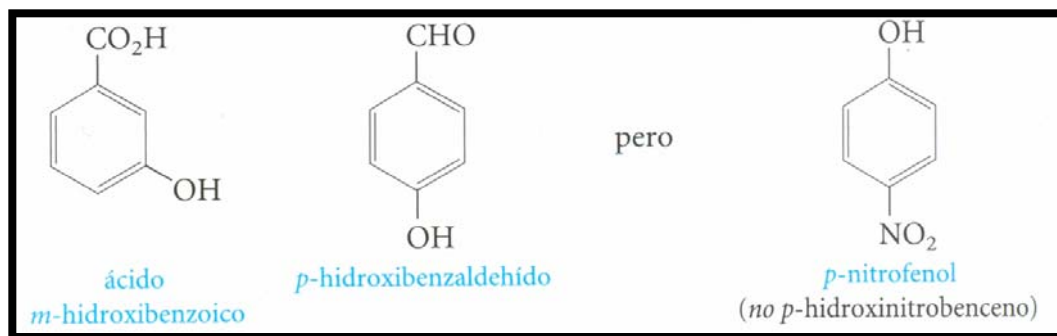


Nomenclatura de los fenoles

- Los fenoles normalmente se nombran como estructuras derivadas del compuesto principal del que proceden.



- El grupo hidroxilo se nombra como si se tratase de un sustituto cuando se encuentra unido a la misma molécula que un grupo funcional ácido carboxílico, un aldehído o una cetona, los cuales tienen preferencia a la hora de ser nombrados.



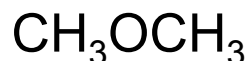
Propiedades físicas de los alcoholes

- Los **puntos de ebullición** de los alcoholes resultan **muy superiores** a los de los éteres o hidrocarburos con pesos moleculares similares.



PM = 46

P.e.= +78.5°C



PM = 46

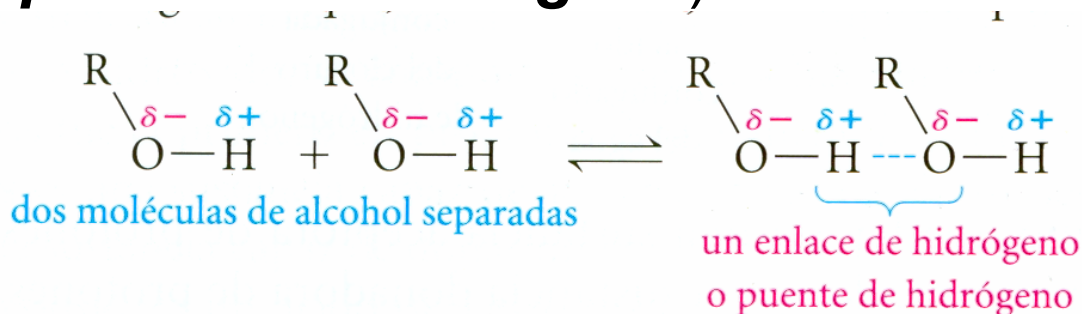
P.e.= -24°C



PM = 46

P.e.= -42°C

¿A qué es debido esto? La explicación es que los alcoholes presentan **enlaces de hidrógeno** (también denominados **puentes de hidrógeno**) entre sus moléculas.



Propiedades físicas de los alcoholes

- Los alcoholes de menor peso molecular pueden reemplazar rápidamente las moléculas de agua que conforman una red unida por enlaces de hidrógeno. Este hecho supone que los alcoholes de bajo peso molecular sean totalmente miscibles en agua.

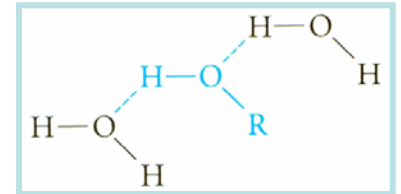


TABLA 7.1 PUNTO DE EBULLICIÓN Y SOLUBILIDAD EN AGUA DE ALGUNOS ALCOHOLES

Nombre	Fórmula	p.e. (°C)	Solubilidad en H ₂ O en g/100g a 20°C
metanol	CH ₃ OH	65	completamente miscible
etanol	CH ₃ CH ₂ OH	78,5	completamente miscible
1-propanol	CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH	97	completamente miscible
1-butanol	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	117,7	7,9
1-pentanol	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	137,9	2,7
1-hexanol	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	155,8	0,59

Acidez de alcoholes y fenoles

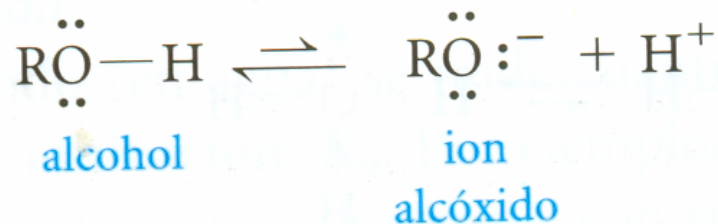
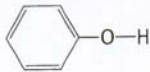

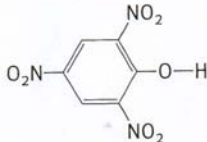


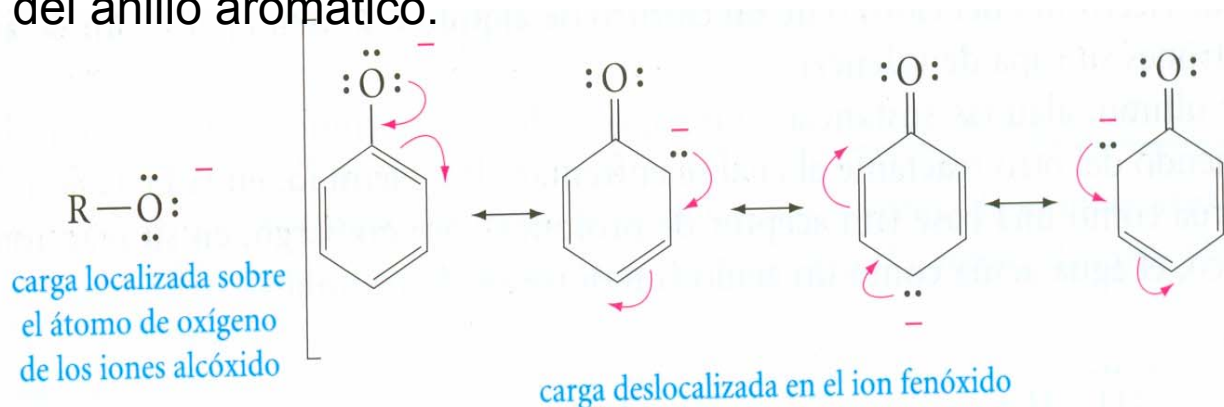
TABLA 7.2 VALORES DE pK_a PARA ALGUNOS ALCOHOLES Y FENOLES FRECUENTES EN DISOLUCIÓN ACUOSA

Nombre	Fórmula	pK_a
agua	$\text{HO}-\text{H}$	15,7
metanol	$\text{CH}_3\text{O}-\text{H}$	15,5
etanol	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}-\text{H}$	15,9
alcohol <i>t</i> -butílico	$(\text{CH}_3)_3\text{CO}-\text{H}$	18
2,2,2-trifluoretanol	$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}-\text{H}$	12,4
fenol		10,0
<i>p</i> -nitrofenol		7,2
ácido pícrico		0,25

El fenol es un ácido mucho más fuerte que el etanol. ¿Cómo puede explicarse esta diferencia de acidez entre los alcoholes y los fenoles?

La explicación está en la capacidad de deslocalización de la carga negativa.

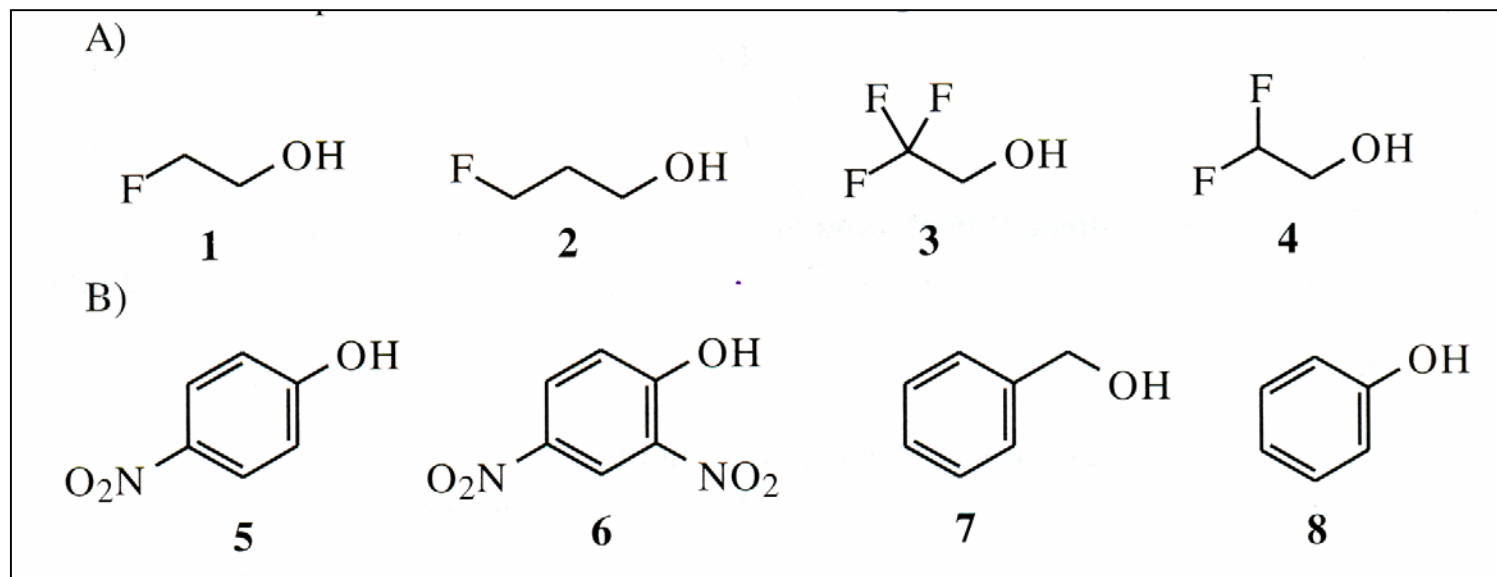
Los fenoles son ácidos más fuertes que los alcoholes debido, principalmente, a que los iones fenóxidos correspondientes se encuentran **estabilizados por resonancia**. La carga negativa de un ion alcóxido se concentra sobre el átomo de oxígeno, mientras que la carga negativa de un ion fenóxido puede deslocalizarse, mediante resonancia, hacia las posiciones orto y para del anillo aromático.



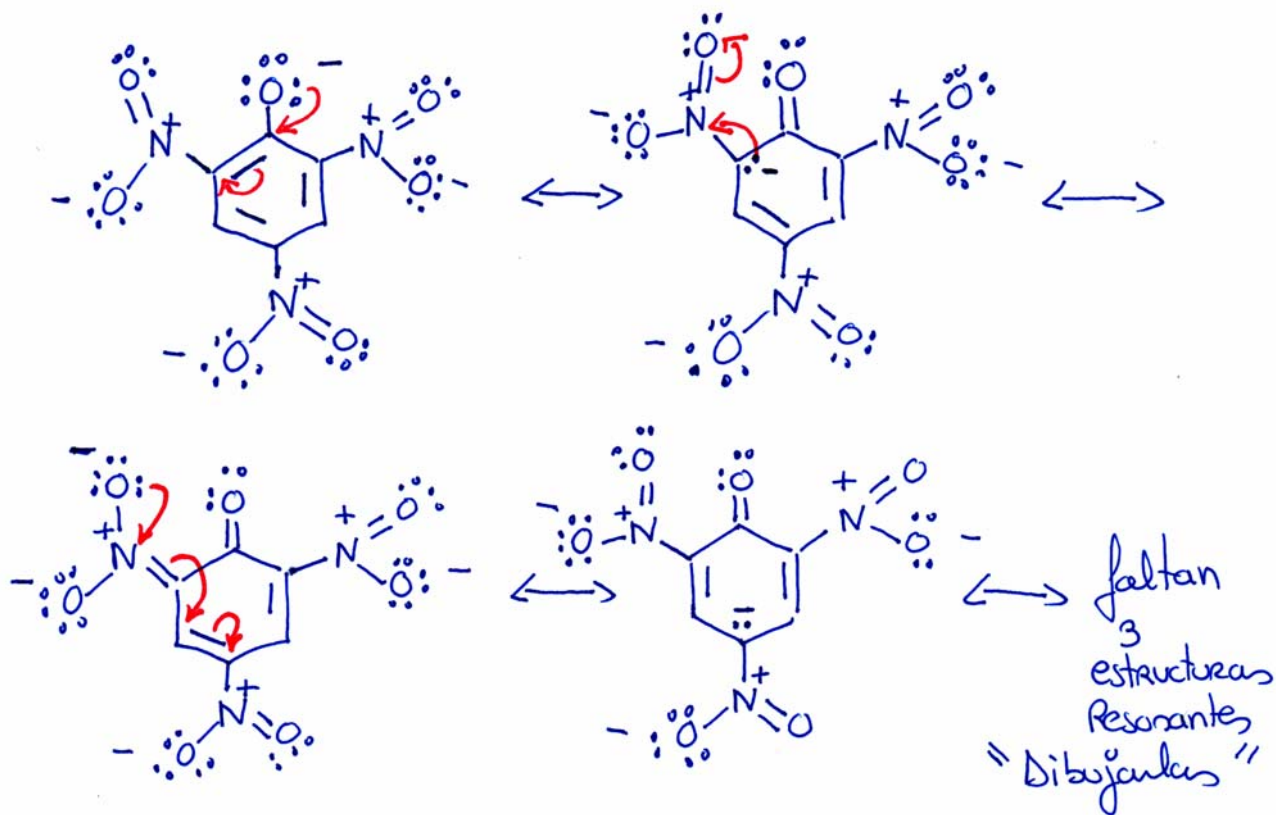
Dado que los iones fenóxido se estabilizan de esta manera, sus equilibrios de formación resultan mucho más favorables que los equilibrios de formación de los iones alcóxido. Por tanto, los fenoles resultan ser ácidos más fuertes que los alcoholes.

Los **efectos inductivos atractores electrónicos** por parte de elementos electronegativos como el flúor, pueden también estabilizar la carga negativa de los alcóxidos, aumentando la acidez de los correspondientes alcoholes. Así en la serie A) del cuadro inferior el orden de acidez de mayor a menor sería $3 > 4 > 1 > 2$.

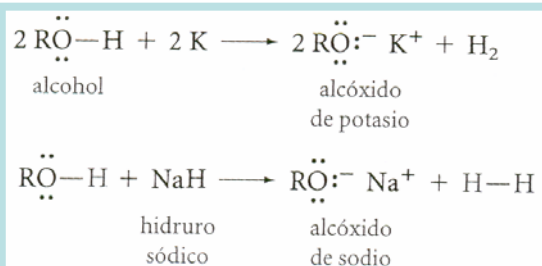
En la serie B) El compuesto 7 no es un fenol y por tanto es el menos ácido; el resto son fenoles que al perder el protón sobre el alcohol pueden deslocalizar la carga negativa sobre el anillo aromático y sobre los grupos nitro en los casos 5 y 6 (los grupos nitro estabilizan por **efecto inductivo atractor electrónico y por efecto resonante de deslocalización de carga**). En la serie B) el orden de mayor a menor acidez será $6 > 5 > 8 > 7$.



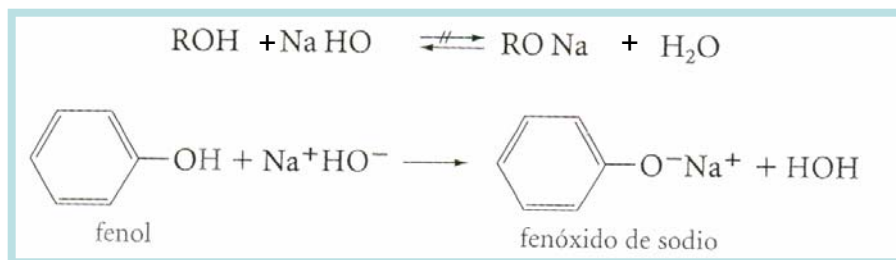
- **PROBLEMA 7.1.-** Ordene los siguientes compuestos en orden decreciente de su acidez, y explique las razones por las cuales ha elegido ese orden: ciclohexanol, fenol, p-nitrofenol, 2-clorociclohexanol.
- **PROBLEMA 7.2.-** Dibuje las contribuciones de resonancia para el ion 2,4,6-trinitrofenóxido (picrato) indicando cómo se deslocaliza la carga negativa sobre el átomo de oxígeno.



Los alcóxidos, las bases conjugadas de los alcoholes, son bases fuertes de la misma manera que lo es el ion hidróxido. Se trata de compuestos iónicos y se utilizan frecuentemente como bases fuertes y como nucleófilos en química orgánica. Pueden prepararse por reacción de un alcohol con sodio o potasio metálicos, o con un hidruro metálico.

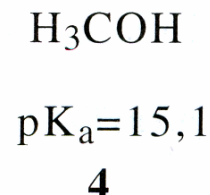
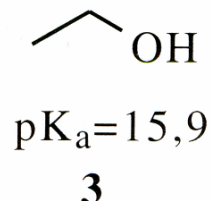
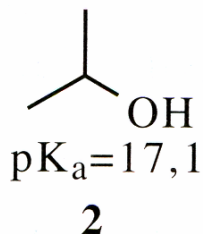
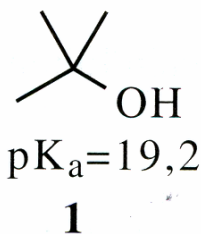


Normalmente, el tratamiento de alcoholes con hidróxido de sodio no da lugar a la formación de alcóxidos. Esto es debido a que los alcóxidos son bases más fuertes que el ion hidróxido, por lo que la reacción sólo tiene lugar en dirección inversa. Los fenoles, sin embargo, pueden convertirse en fenóxidos empleando esta vía.



Problema 7.3.-

Los alcoholes **1-4** presentan en disolución acuosa los valores de pK_a indicados. Sus alcóxidos pueden ser utilizados como bases y como nucleófilos. Señala:



- El alcohol cuyo alcóxido es la base más fuerte.
- El alcohol cuyo alcóxido es la base más débil.
- El alcohol cuyo alcóxido es el nucleófilo con mayor impedimento estérico.

“Recordar”:

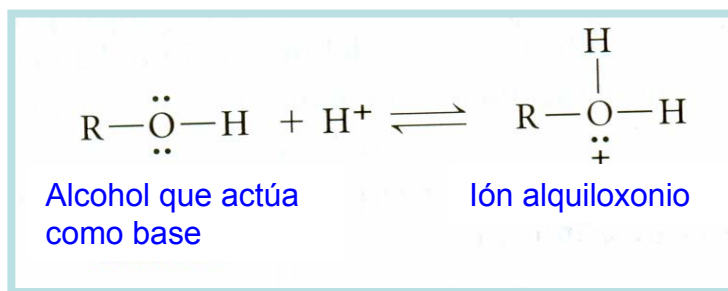
1.- $pK_a = -\log K_a$; si $pK_a = -19,2$ esto significa que $K_a = 10^{-19,2}$.

2.- que cuanto más débil es un ácido (menor K_a), más fuerte es su base conjugada (mayor K_b)

3.- que para calcular el valor de la constante de las bases conjugadas (en este caso los alcóxidos) sólo tenemos que dividir el producto iónico del agua entre la constante del ácido. $K_b = 10^{-14} / K_a$

Basicidad de alcoholes y fenoles

- Los alcoholes (y los fenoles) no sólo actúan como ácidos débiles, también son capaces de actuar como bases débiles. Presentan pares de electrones desapareados situados sobre el átomo de oxígeno y, por tanto, son bases de Lewis. Estas sustancias pueden protonarse en presencia de ácidos fuertes. El producto formado, análogo al ion oxonio o hidronio, H_3O^+ , es el denominado ion alquiloxonio.

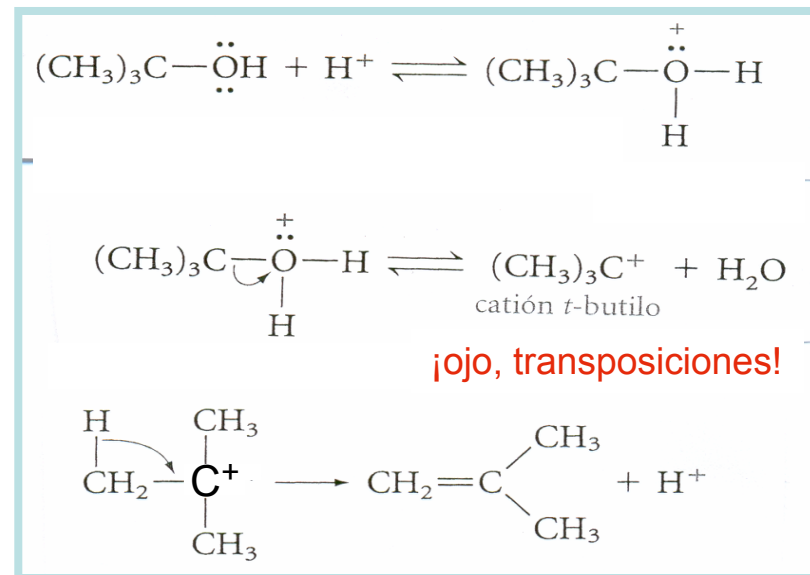


El **ion alquiloxonio** contiene a un buen grupo saliente (H_2O) y puede dar **sustitución** y **eliminación** como los compuestos halogenados. Lo veremos a continuación.

Deshidratación de alcoholes a alquenos

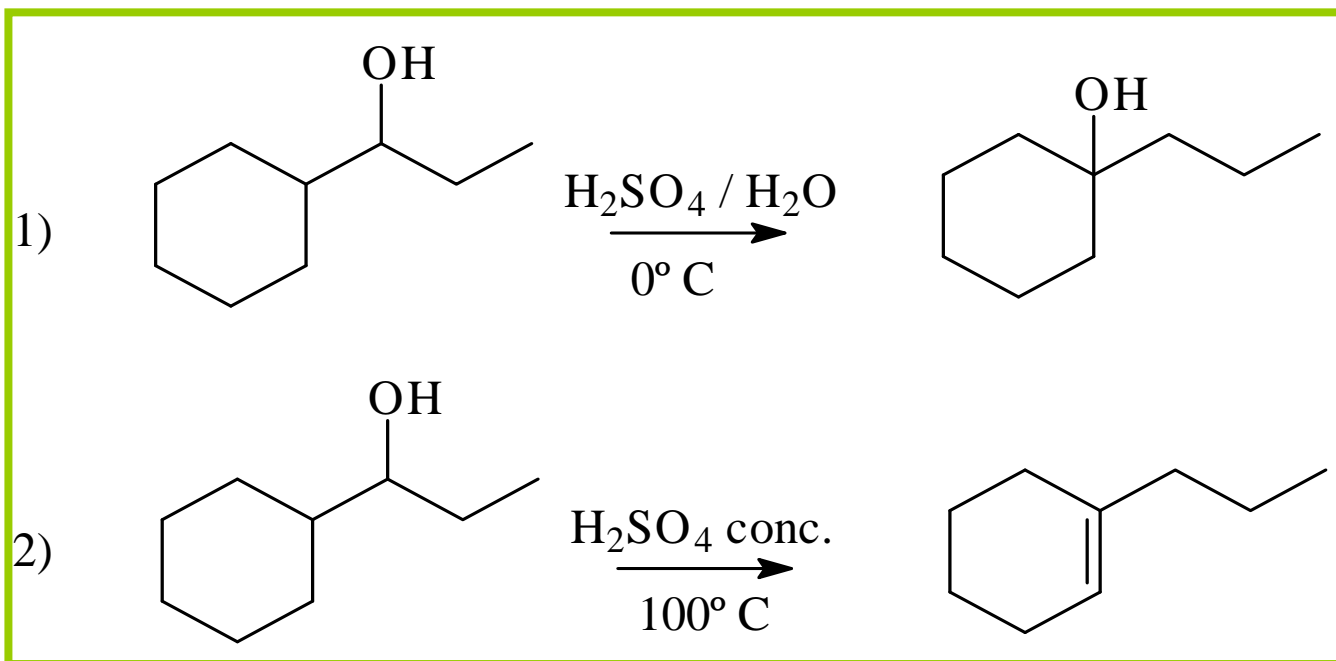
- Los alcoholes pueden deshidratarse por calentamiento con un ácido fuerte. Se trata de una reacción de eliminación y puede tener lugar a través de un mecanismo E1 o un mecanismo E2, en función del tipo de alcohol de partida.
- Los alcoholes terciarios se deshidratan mediante el mecanismo E1:

La facilidad con que tiene lugar la deshidratación de un alcohol transcurre según $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$ (en el mismo orden en el que se favorece la estabilidad del carbocatión).

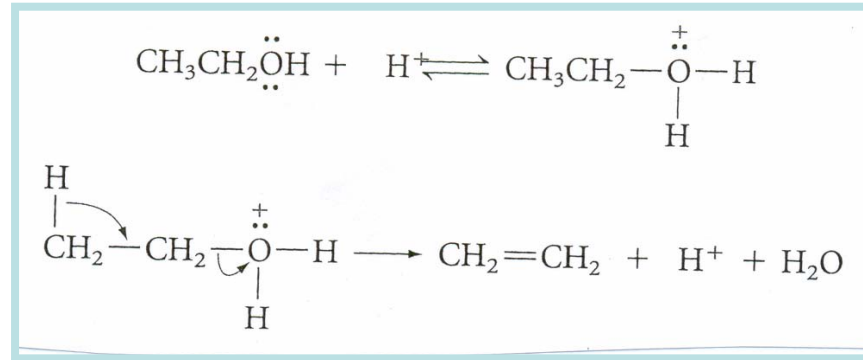


Problema 7.4.-

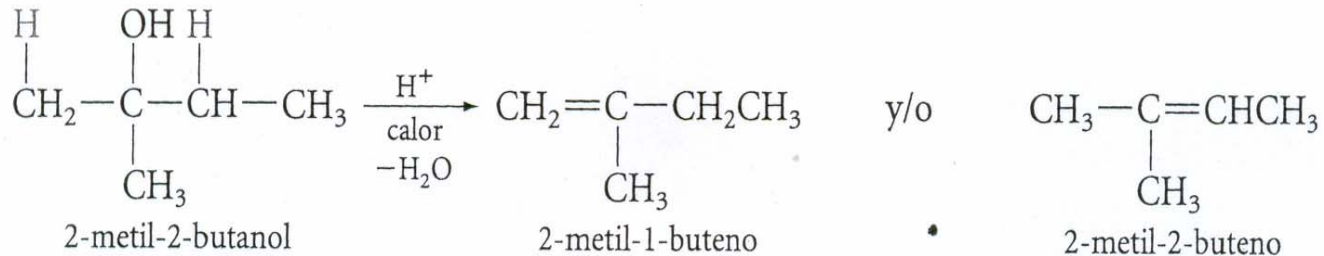
Escriba mecanismos de reacción que expliquen cómo se forman ambos productos:



Los alcoholes primarios se deshidratan mediante un mecanismo E2:

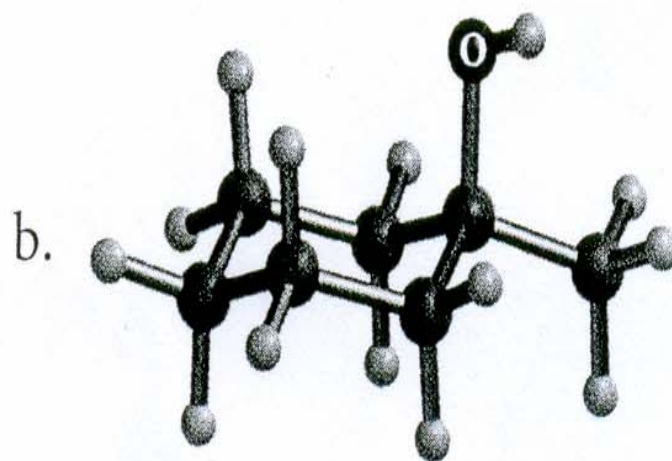
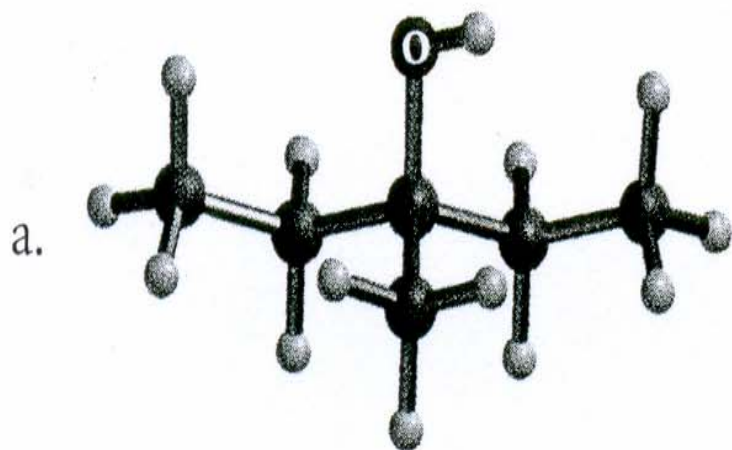


En ocasiones, un alcohol sencillo da lugar a la formación de dos o más alquenos. En estos casos *normalmente predomina el alqueno con el doble enlace más sustituido*.



Alqueno más sustituido
(mayoritario)

PROBLEMA 7.5.- Escriba la estructura para los productos obtenidos para todas las posibles reacciones de deshidratación de los siguientes alcoholes:

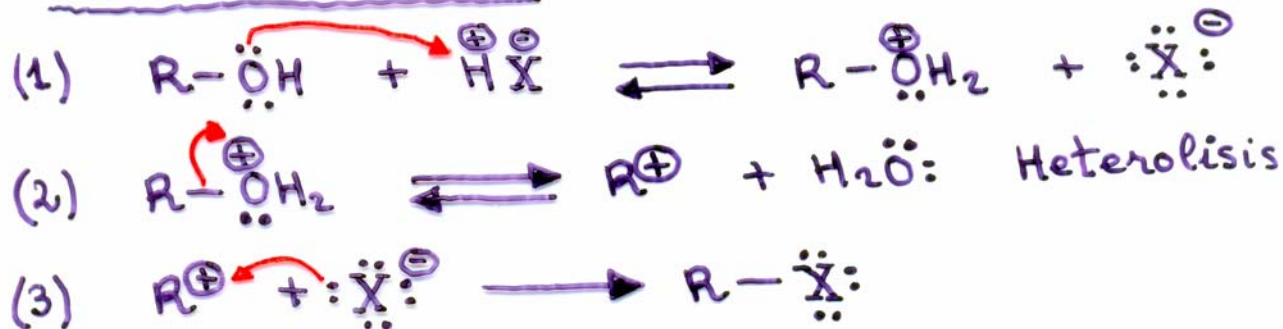


En cada caso, ¿qué producto cree que cabría obtenerse mayoritariamente?

Reacciones entre alcoholes y halogenuros de hidrógeno



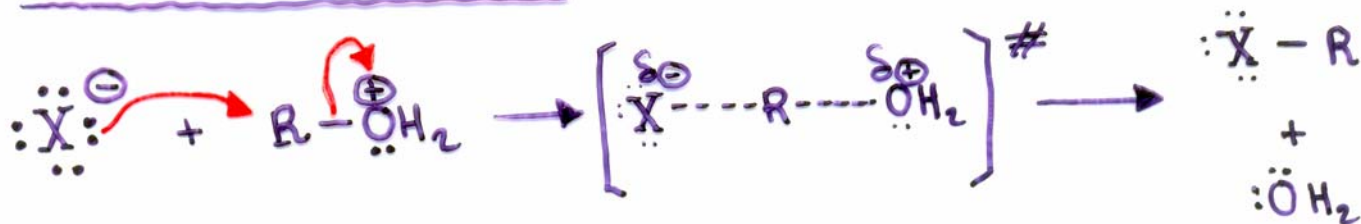
Mecanismo S_N1:



"Para todos los alcoholes, excepto CH₃OH y 1^o"

¡ojo transposiciones!

Mecanismo S_N2:



"Para el CH₃OH y la mayoría de alcoholes 1^o"

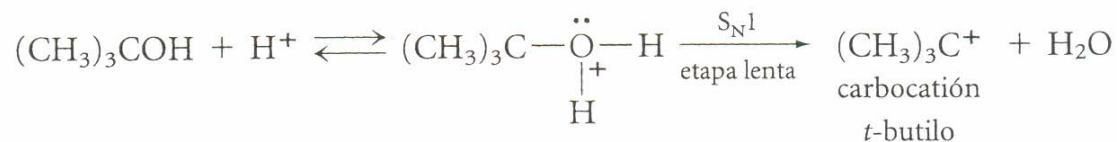
El orden de reactividad de los alcoholes es alilo, bencilo > 3^o > 2^o > 1^o.

Esta reacción es catalizada por ácidos de Lewis, ejem. ZnCl₂.

EJEMPLO:

Explique por qué el alcohol *t*-butílico reacciona con la misma velocidad con HCl, HBr y HI (para dar lugar a la formación, en cada caso, del correspondiente halogenuro de alquilo).

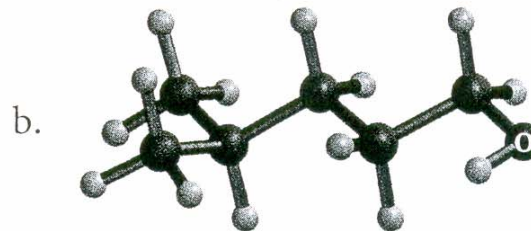
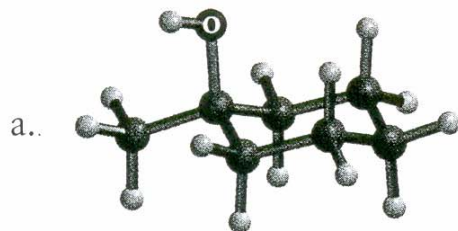
SOLUCIÓN El alcohol *t*-butílico es un alcohol terciario, por tanto reacciona mediante un mecanismo S_N1 . Como en todas las reacciones S_N1 , la etapa controlante de velocidad involucra la formación de un carbocatión, en este caso el carbocatión *t*-butilo. La velocidad de esta etapa no depende del tipo de ácido empleado, de modo que todas las reacciones tienen lugar con la misma velocidad.



La subsiguiente reacción del carbocatión con los iones Cl^- , Br^- o I^- tiene lugar de manera rápida.

PROBLEMA 7.6 Explique por qué el 1-butanol reacciona con los halogenuros de hidrógeno siguiendo el siguiente orden de velocidad de reacción: $\text{HI} > \text{HBr} > \text{HCl}$ (para formar, en cada caso, el correspondiente halogenuro de alquilo).

PROBLEMA 7.7 Escriba las ecuaciones para la reacción de los siguientes alcoholes con HBr concentrado:



PROBLEMA 7.8

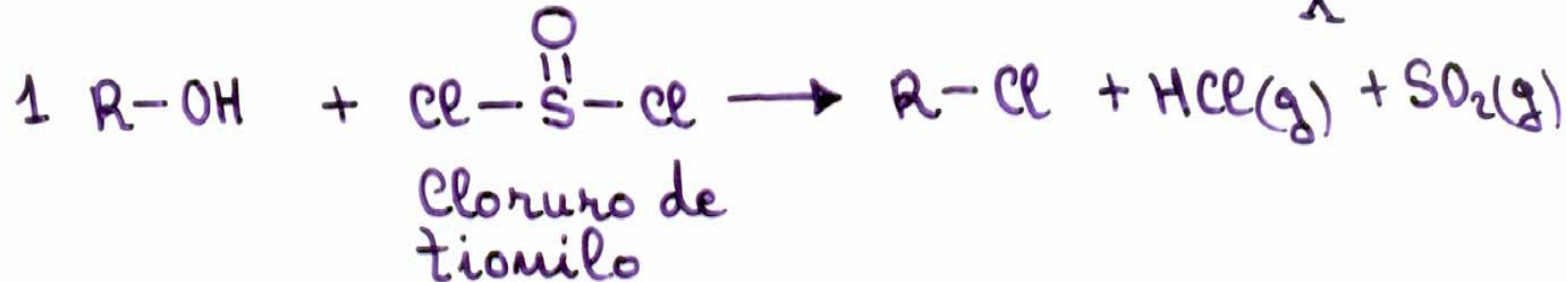
- El tratamiento de 3-buten-2-ol con ácido clorhídrico concentrado da lugar a una mezcla de dos productos de reacción, 3-cloro-1-buteno y 1-cloro-2-buteno. Escriba un mecanismo de reacción que explique cómo se forman ambos productos.

PROBLEMA 7.9

- El tratamiento de 3-metil-2-butanol con ácido clorhídrico concentrado da lugar a una mezcla de dos productos de reacción ¿Cuáles son?.

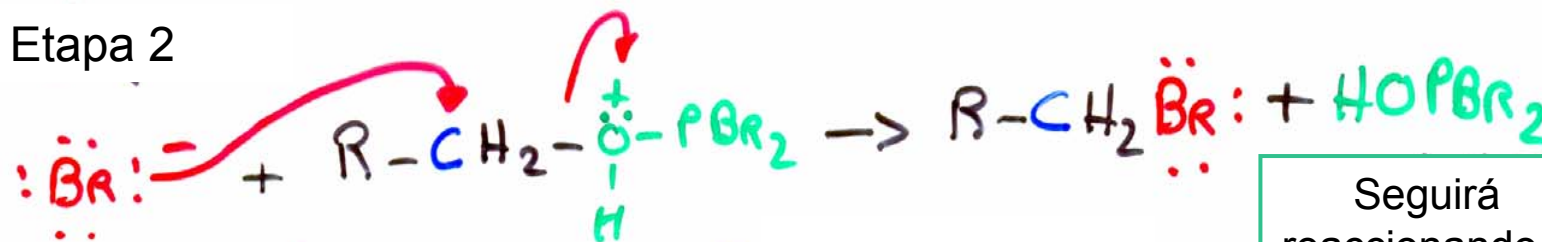
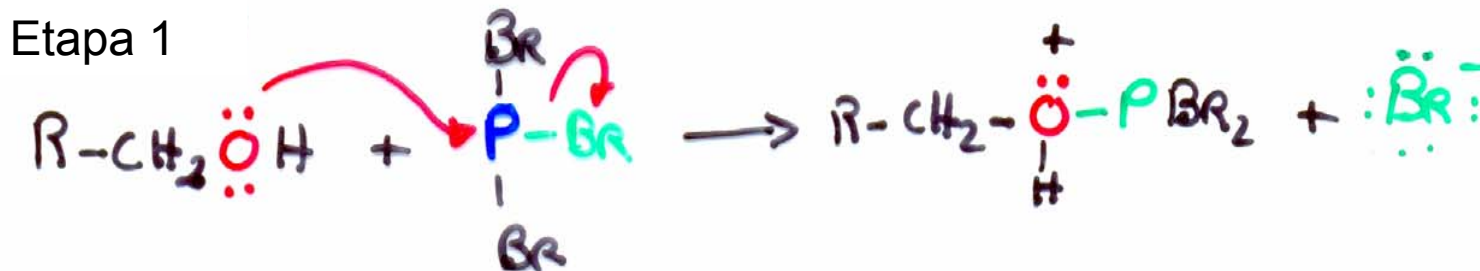
Otras vías para preparar halogenuros de alquilo a partir de alcoholes (sin transposición).

Reacción con halogenuros de fósforo
y con cloruro de tionilo.



Reacción de alcoholes con halogenuros de fósforo.

- Mecanismo:

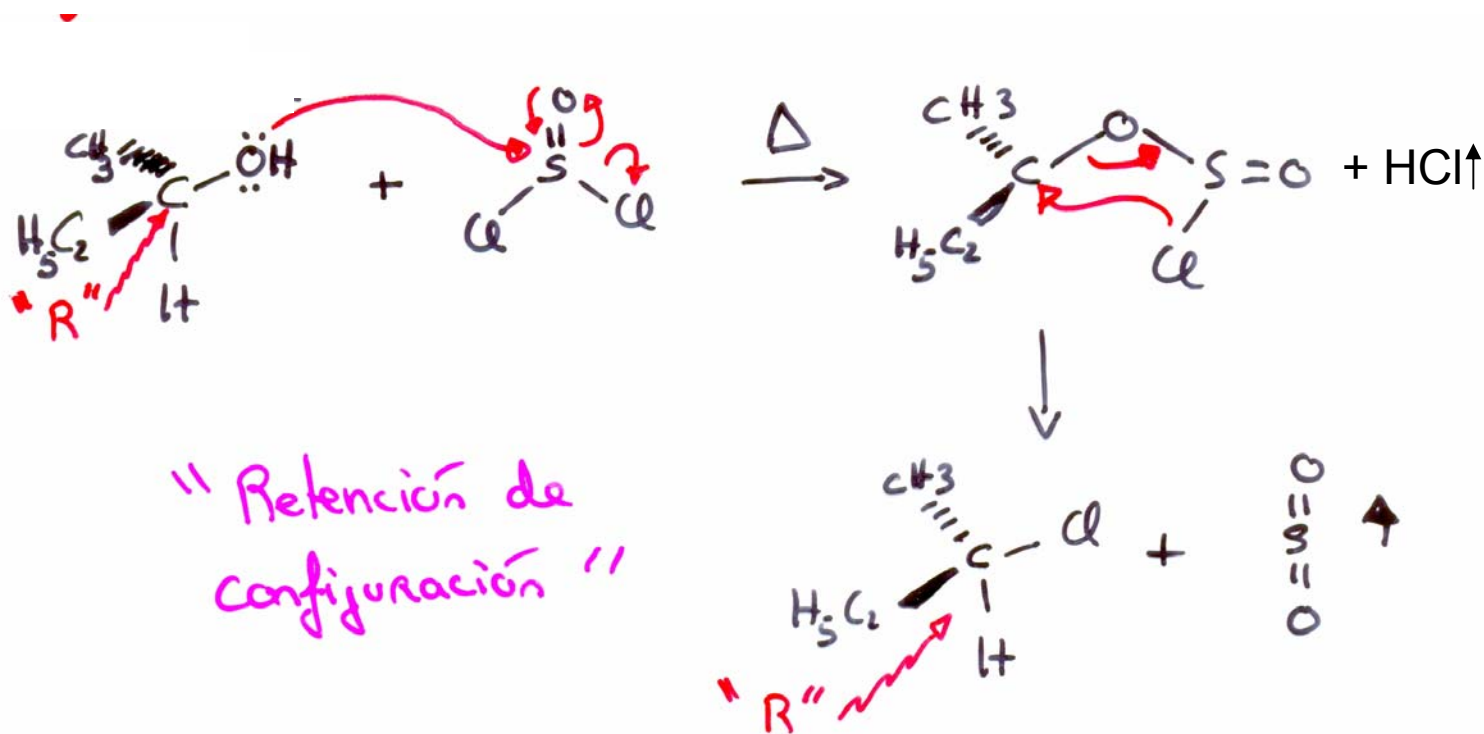


“Inversión de la configuración”

Seguirá reaccionando con otras dos moléculas de alcohol.

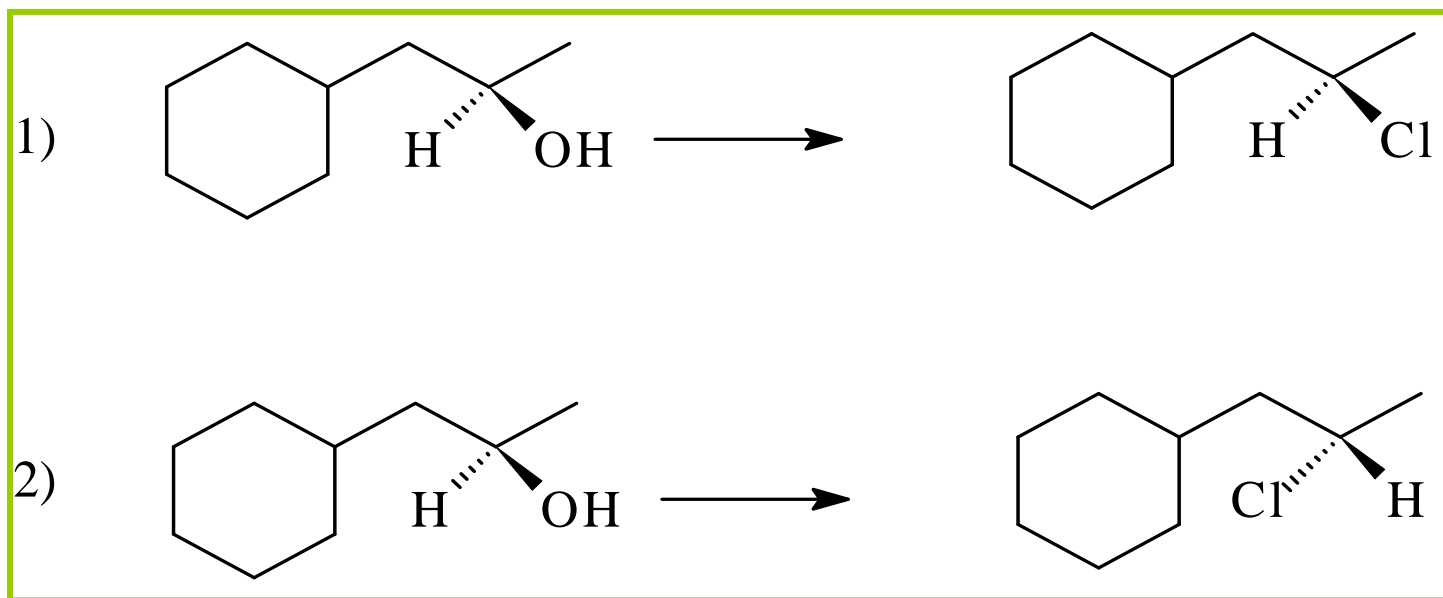
Reacción de alcoholes con cloruro de tionilo

- Mecanismo



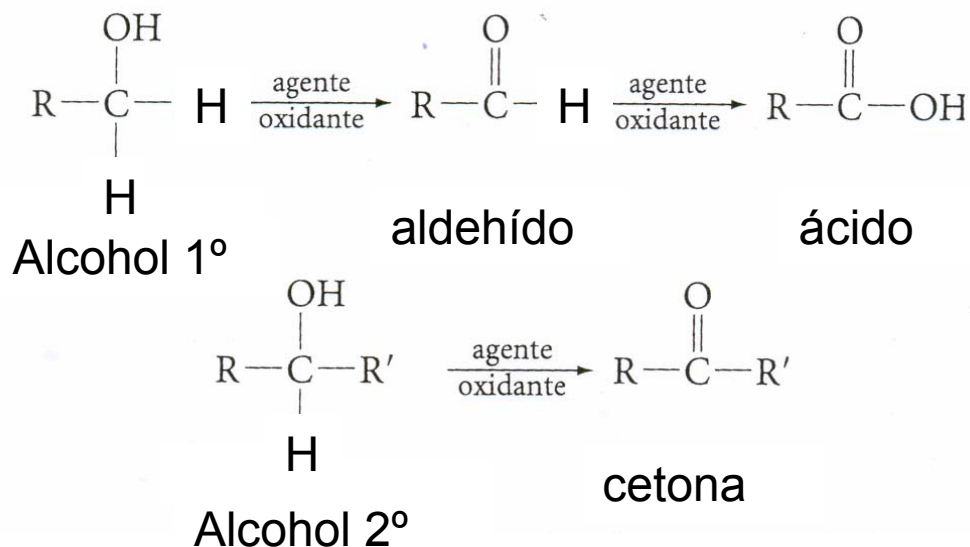
Problema 7.10

- ¿Qué reactivos serían los más apropiados para las siguientes transformaciones?

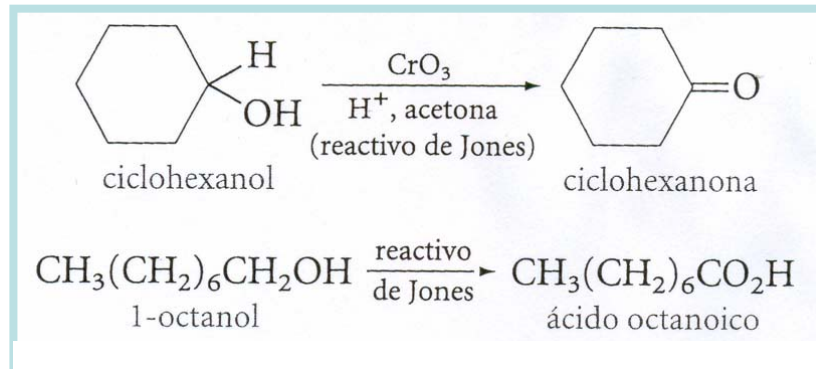


Oxidación de alcoholes

- Los alcoholes primarios dan lugar a la formación de aldehídos, los cuales pueden oxidarse posteriormente para dar lugar a ácidos carboxílicos. Los alcoholes secundarios dan lugar a la formación de cetonas, y los alcoholes terciarios no reaccionan.

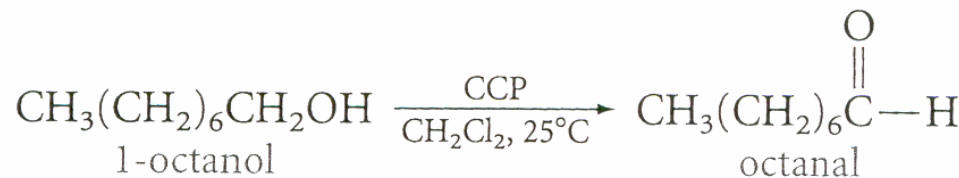


- Un agente de oxidación para alcoholes, habitual en el laboratorio, es el anhídrido crómico, CrO_3 , disuelto en ácido sulfúrico acuoso (el reactivo de Jones). Para dichas oxidaciones se emplea acetona como disolvente:



El agente CCP se prepara por disolución de CrO_3 en ácido clorhídrico y por adición posterior de piridina

- Con alcoholes primarios, la oxidación puede detenerse en la etapa de aldehído empleando agentes especiales, tales como el clorocromato de piridinio (CCP):



PROBLEMA 7.11.- Escriba una ecuación para la oxidación de:

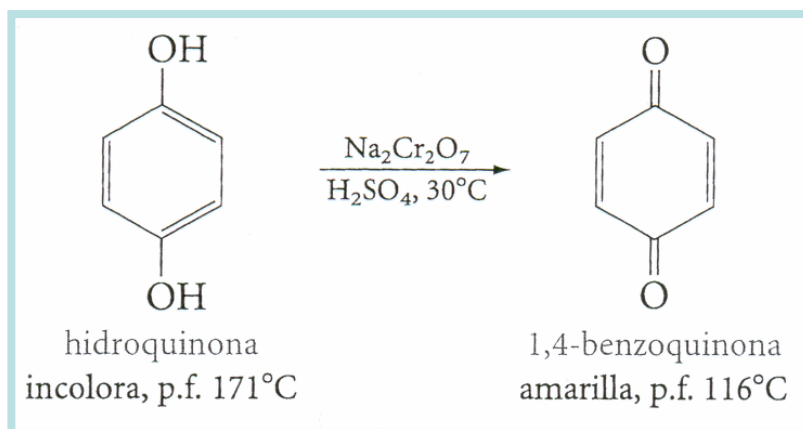
- a. 1-hexanol con el reactivo de Jones (CrO_3 , H^+).
- b. 1-hexanol con CCP.
- c. 4-fenil-2-butanol con reactivo de Jones.
- d. 4-fenil-2-butanol con CCP.

PROBLEMA 7.12.- Escriba una ecuación para cada una de las siguientes reacciones:

- a. 2-metil-2-butanol + HCl
- b. 1-octanol + $\text{HBr} + \text{ZnBr}_2$
- c. 2-feniletanol + SOCl_2
- d. 3-pentanol + Na
- e. 1-pentanol + NaOH en disolución acuosa
- f. Ciclohexanol + PBr_3
- g. 1-metilciclopentanol + H_2SO_4 , calor
- h. 1-pentanol + CrO_3 , H^+ .

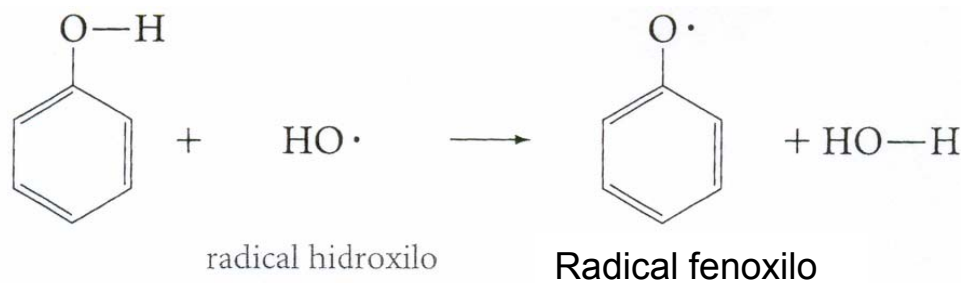
Oxidación de fenoles

- Los fenoles se oxidan fácilmente. Las muestras expuestas al aire durante cierto tiempo, a menudo acaban adquiriendo un elevado grado de coloración debido a la formación de productos de oxidación. En el caso de la hidroquinona (1,4-dihidroxibenceno), la reacción se controla con facilidad al dar lugar a la formación de 1,4-benzoquinona (comúnmente denominada quinona).

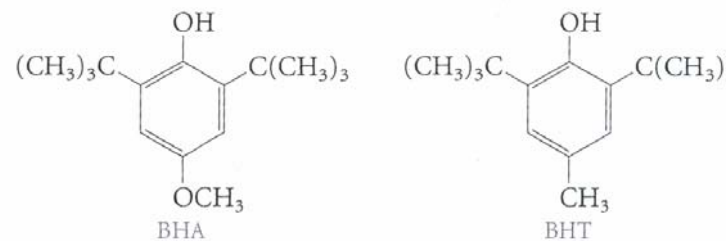


Los fenoles como antioxidantes

- Las sustancias sensibles a la oxidación por contacto con el aire, tales como alimentos y aceites lubricantes, pueden protegerse con aditivos fenólicos que reaccionan destruyendo los radicales peroxilo ($\text{ROO}\cdot$) e hidroxilo ($\text{HO}\cdot$), los cuales reaccionarían de otra manera con los alquenos presentes en los alimentos y los aceites, provocando su degradación.



Los radicales fenoxilo son más estables y provocan un menor daño de los alquenos

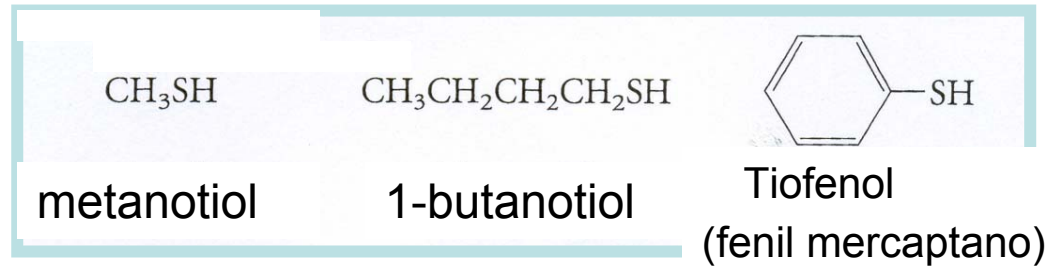


Dos antioxidantes comerciales

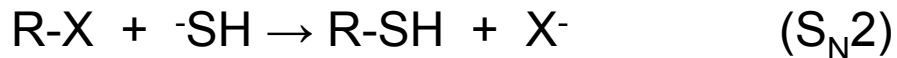
PROBLEMA 7.13.- Escriba las estructuras de resonancia que indican cómo el electrón desapareado del radical fenoxilo es capaz de deslocalizarse hacia las posiciones orto y para.

Tioles: Análogos de azufre de alcoholes y fenoles

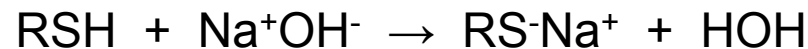
- Nomenclatura:



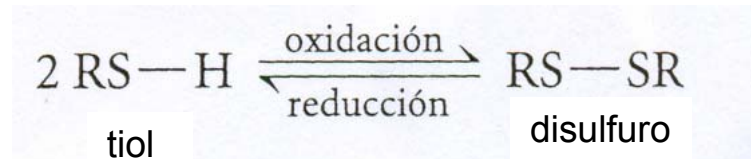
- Obtención:



- Los tioles se caracterizan por un olor intenso y desagradable.
- Los tioles son más ácidos que los alcoholes



- Los tioles son fácilmente oxidables a disulfuros



- **PROBLEMA 7.14.-** Proponer una síntesis en dos pasos de **1-butanotiol** a partir de **1-butanol**. (Pista: el alcohol debemos transformarlo en halogenuro de alquilo para mediante una S_N2 llegar al tiol)
- **PROBLEMA 7.15.-** El disulfuro que se muestra a continuación es un componente de la olorosa secreción de los visones. Describa un proceso de síntesis para este disulfuro, partiendo de 3-metil-1-butanol.

