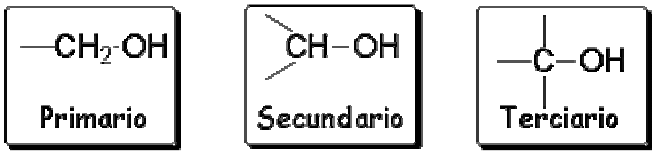
TEMA 4
ALCOHOLES, FENOLES, ETERES Y TIOLES

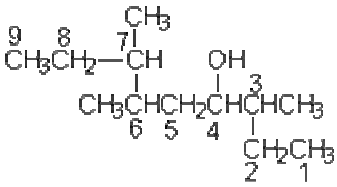
4.1- INTRODUCCIÓN.

- Alcoholes

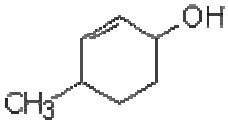


- Cadena carbonada más larga que contenga el grupo –OH. Cada nombre se deriva agregando al nombre del alcano correspondiente una letra "ol" final.

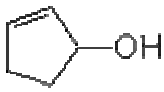
- El grupo hidroxilo tiene que recibir el número más pequeño posible.



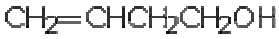
3,6,7-Trimetil-4-nonanol



4-Metil-2-ciclohexen-1-ol



3-Ciclopentenol



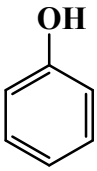
3-Buten-1-ol

- Fenoles.

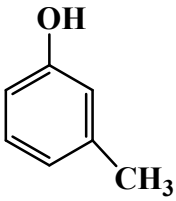
- Fórmula general ArOH, donde Ar es fenilo, fenilo sustituido.

- El grupo –OH esta directamente unido al anillo aromático.

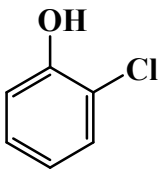
-Generalmente se nombran como derivados del miembro más sencillo de la familia, el fenol.



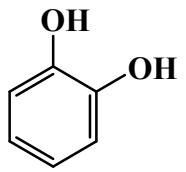
Hidroxibenceno
Fenol



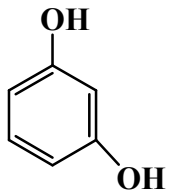
3-Metilfenol



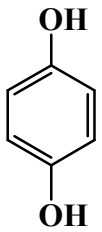
2-Clorofenol



1,2-Dihidroxibenceno
Catecol



1,3-Dihidroxibenceno
Resorcinol



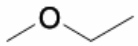
1,4-Dihidroxibenceno
Hidroquinona

- Éteres.

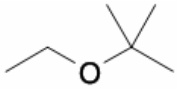
- Se tratan como alcanos con un sustituyente alcoxi, o sea como alcoxialcanos.

- El sustituyente más pequeño se considera parte del sustituyente alcóxido.

- Pueden considerarse derivados de los alcoholes, donde los nombres de los dos sustituyentes alquílicos acompañan a la palabra éter.

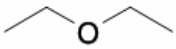


Metoxietano
Etil, metil, éter

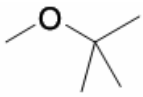


2-Etoxi–2-metil-propano
terc-Butil, etil, éter

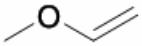
1-Metoxi-propano
Metil, propil, éter



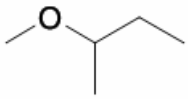
Etoxietano
Dietil éter



2-Metoxi–2-metil-propano
terc-Butil, metil, éter



Metoxieteno
Metil, vinil, éter
Etenil, metil, éter



2-Metoxi-butano
sec-Butil, metil, éter

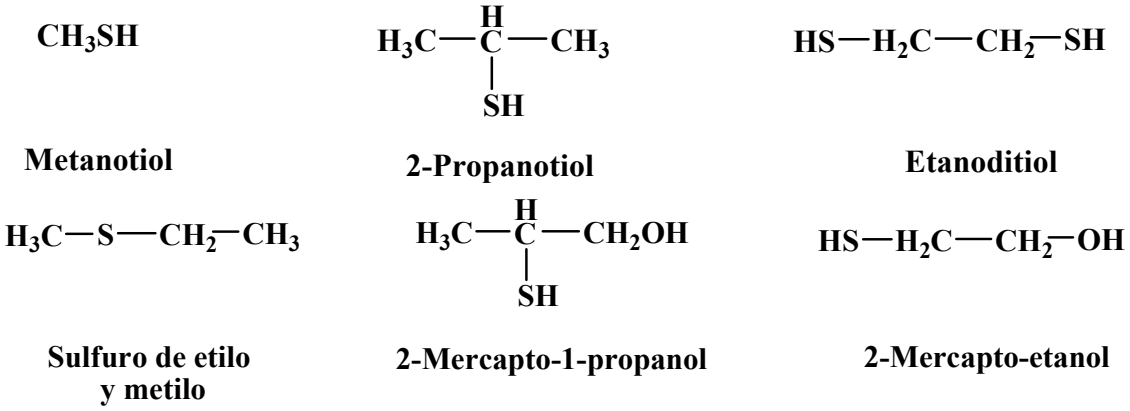
- Tioles.

- Análogos con azufre de alcoholes y éteres son los tioles y sulfuros.

- La fórmula general de los tioles es: R-SH.

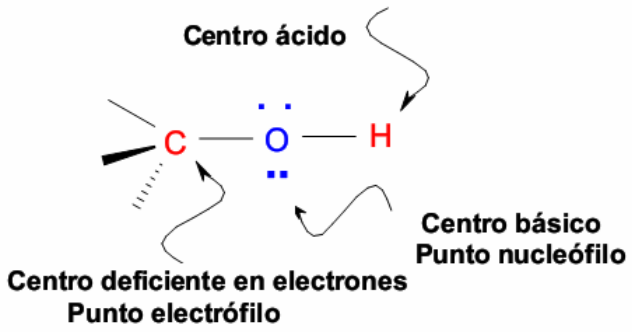
- Los tioles se forman añadiendo el sufijo –tiol; -ditiol, y así sucesivamente, al nombre del hidrocarburo progenitor.

- Los nombres vulgares se construyen con el nombre del radical seguido de la palabra mercaptano. Cuando este grupo funcional deba nombrarse como prefijo se utiliza el nombre mercarto-.



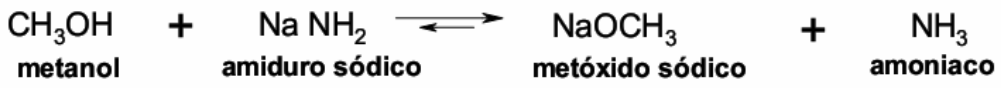
4.2- PROPIEDADES FÍSICAS:

4.2.1- Alcoholes.

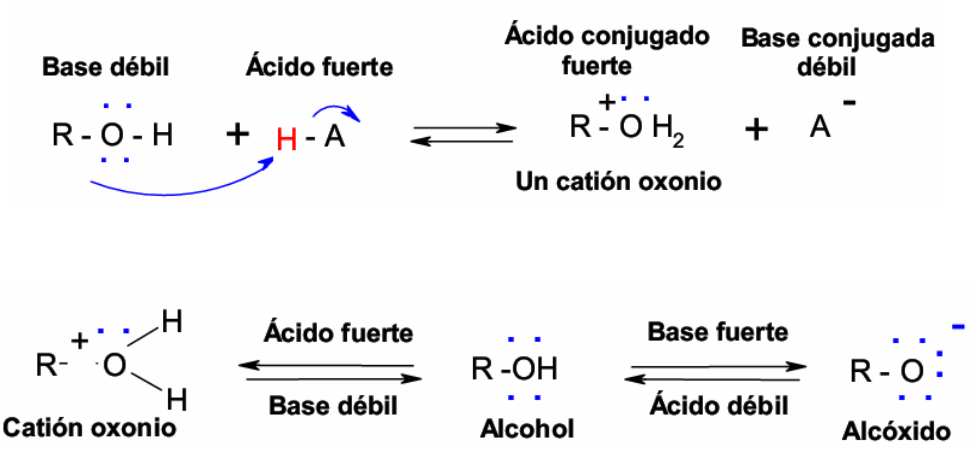


El grupo –OH da a los alcoholes sus propiedades físicas características y el grupo alquilo es el que las modifica, dependiendo de su tamaño y forma.

Se necesitan bases fuertes para convertir los alcoholes en sus bases conjugadas:

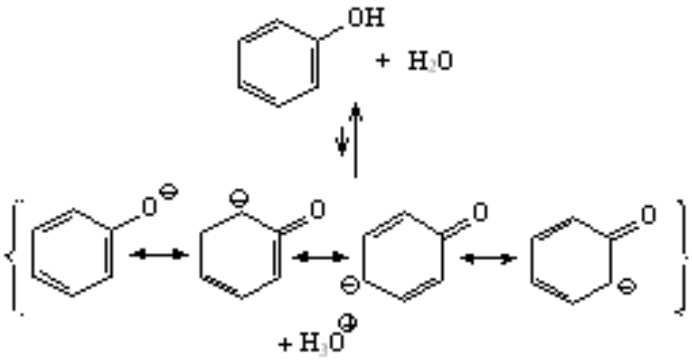


Con ácidos muy fuertes, se encuentra en forma de iones alquiloxonio, en medio neutro como alcoholes, y con bases muy fuertes como alcóxidos.

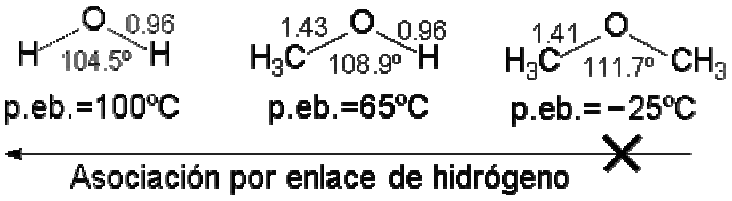


4.2.2- Fenoles.

Los fenoles son un millón de veces más ácido que un alcohol, y esto es debido a que una vez formado el ion fenóxido este esta estabilizado por resonancia.



4.2.3- Eteres.



No puede establecer enlaces de hidrógeno consigo mismo y sus puntos de ebullición y fusión son mucho más bajos que los alcoholes relacionados.

4.2.4- Tioles.

Los tioles son más ácidos que los alcoholes:

$$RSH + H_2O \rightleftharpoons RS^{\ominus} + H_3O^{\oplus}$$

El azufre es un átomo de mayor tamaño que el oxígeno y es capaz de deslocalizar la carga mejor, así que un sulfuro es más estable que un alcóxido.

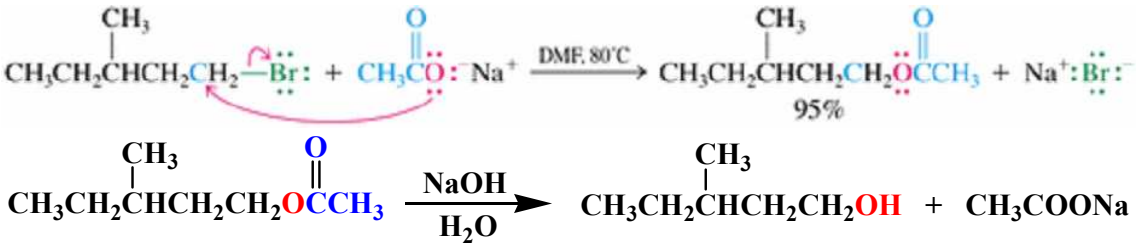
4.3- SÍNTESIS DE ALCOHOLES.

4.3.1- Síntesis de alcoholes a partir de alquenos.

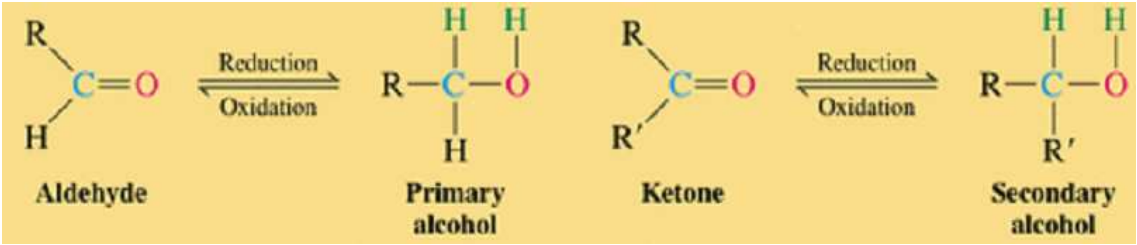
- Adición de agua, hidratación.
- Tratamiento de alquenos con ácidos hipohalogenosos.
- Oximercuración-Desmercuración.
- Hidroboración-Oxidación.
- Hidroxilación.

4.3.2- Síntesis de alcoholes por sustitución nucleofílica.

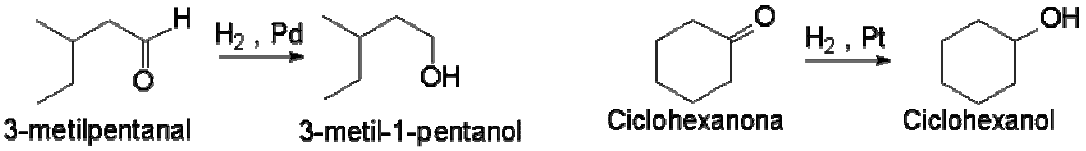
Una forma de soslayar el problema de eliminaciones E2 competitivas en la reacción S_N2 de nucleófilos oxígenados, con sustratos secundarios o impedidos estéricamente es la siguiente:



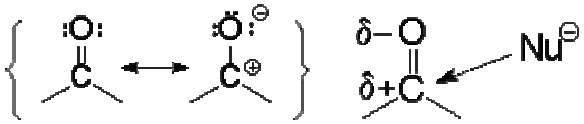
4.3.3- Síntesis de alcoholes. Procesos de oxidación-reducción.



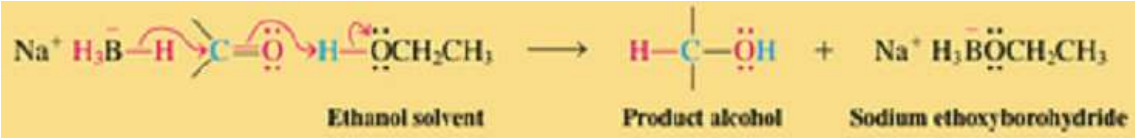
4.3.4- Hidrogenación Catalítica.



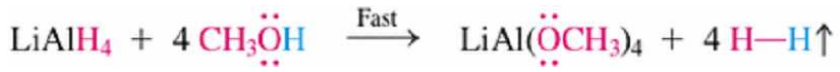
4.3.5- Reducción del grupo carbonilo.



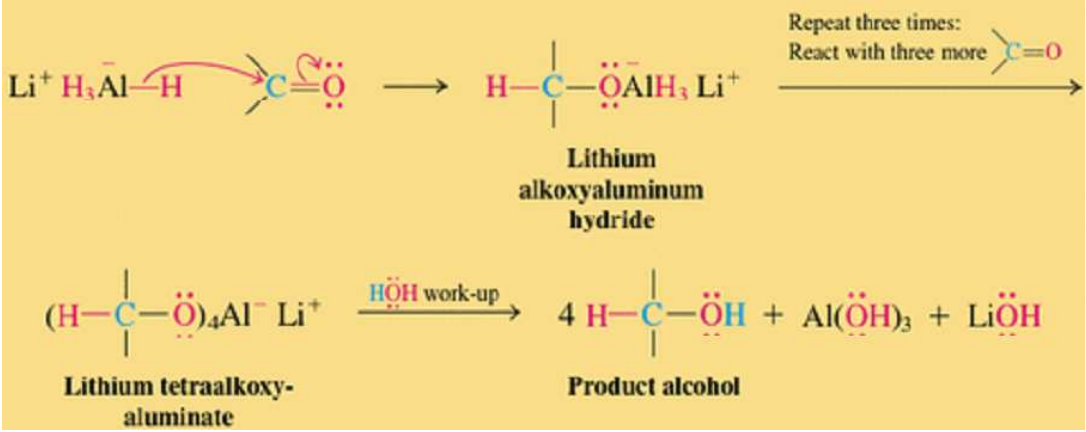
Al ser electrófilo, el carbono carbonílico este puede ser atacado por el hidruro nucleófilo, que suministran los hidruros metálicos. Borohidruro sódico ($NaBH_4$), y el hidruro de aluminio y litio ($LiAlH_4$).



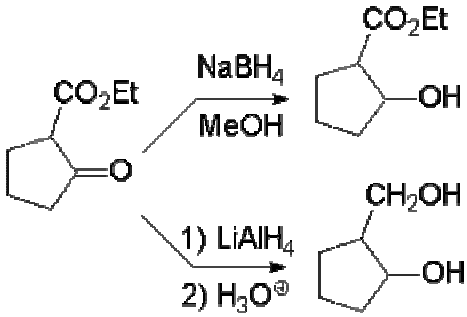
Estas reducciones se llevan a cabo en disolventes apróticos como el éter dietílico.



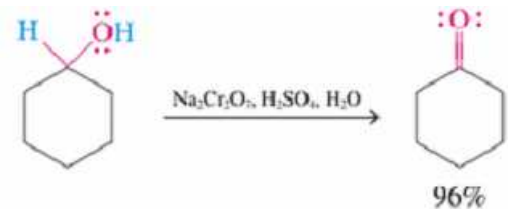
El mecanismo:



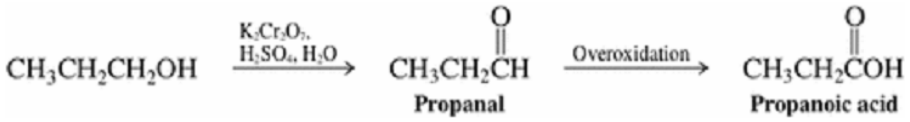
Ejemplo:



4.3.6- Oxidación de alcoholes.

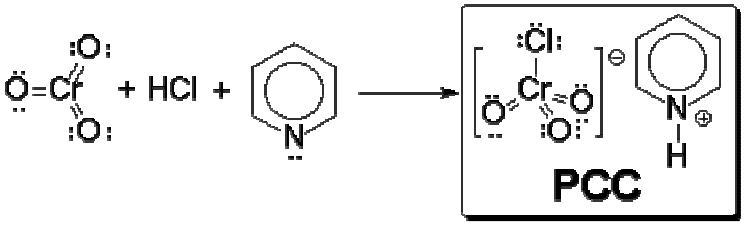


Los alcoholes primarios tienen tendencia a sobreoxidarse a ácidos carboxílicos.

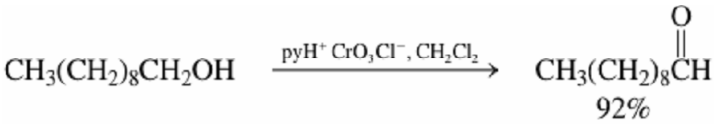


En ausencia de agua, sin embargo, los aldehídos no se sobreoxidan.

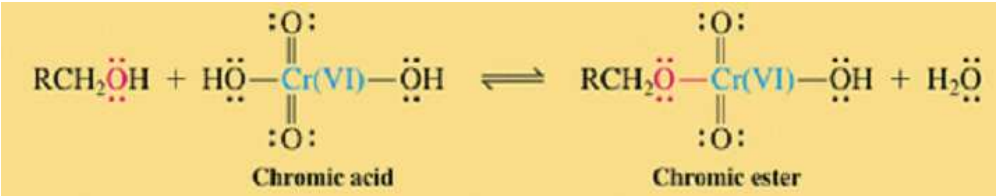
Se puede preparar un reactivo de cromo (VI) en medio anhidro.



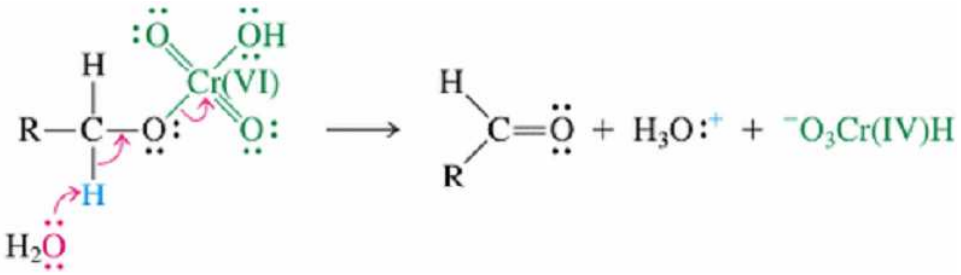
Ejemplo:



En la oxidación de alcoholes con cromo (VI) la primera etapa es la formación de un éster crómico intermedio; en él, el estado de oxidación del cromo no se altera.



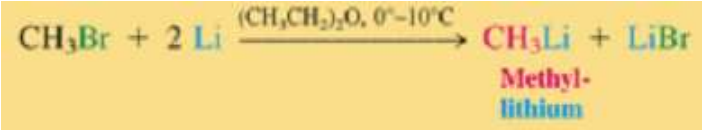
En la siguiente etapa la oxidación del alcohol es equivalente a una reacción E2.



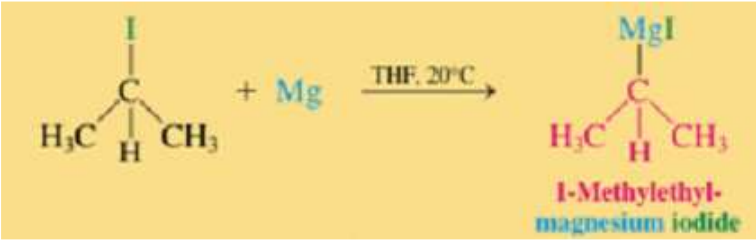
4.3.7- Síntesis de alcoholes mediante Reactivos de Grignard.

Los compuestos organometálicos de litio y magnesio pueden prepararse fácilmente por reacción directa de un haloalcano con el metal suspendido en éter dietílico o tetrahidrofurano.

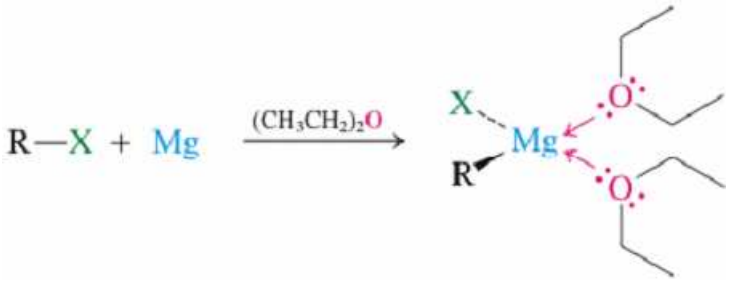
Síntesis de reactivos de alquil-litio:



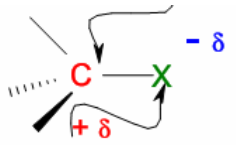
Síntesis de reactivos de alquilmagnesio (Grignard):



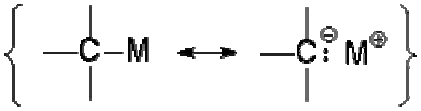
Los reactivos de Grignard son sensibles al aire y a la humedad; por tanto, deben ser preparados y manejados en atmósfera inerte y condiciones anhidras.



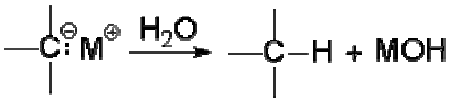
El enlace carbono-magnesio es covalente, pero muy polar; el enlace magnesio-halógeno es esencialmente iónico.
En un haloalcano, la presencia de un halógeno, más electronegativo, convierte al carbono en un centro electrófilo.:



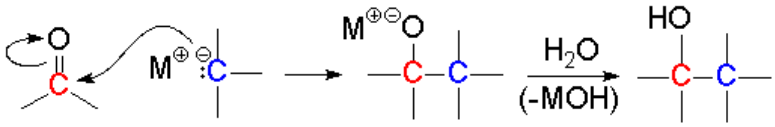
Al tratarlo con un metal, esta unidad invierte su polaridad:



En presencia de agua, los reactivos organometálicos se hidrolizan a menudo de forma violenta para dar un hidróxido metálico y un alcano.

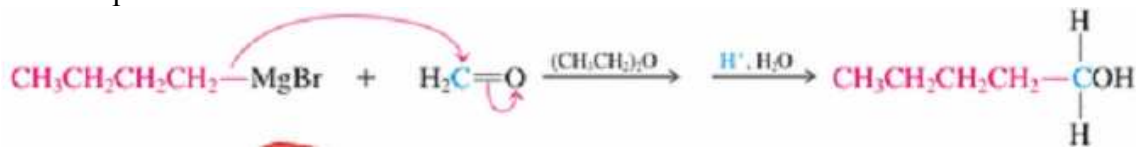


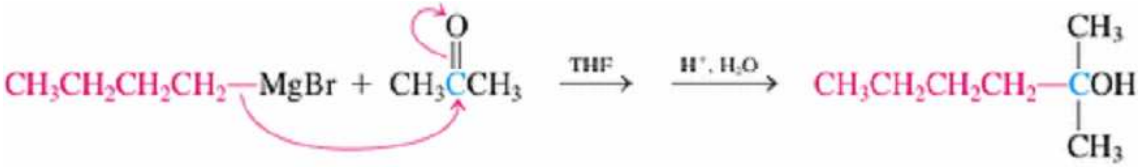
En el proceso se forma un nuevo enlace carbono-carbono.



El tipo de alcohol que resulta de una síntesis de Grignard depende del compuesto carbonílico empleado:

Alcohol primario:



Alcohol secundario:

Alcohol terciario: