

TEMA 6: alcoholes, fenoles y eteres.

Todos llevan un grupo hidroxilo, cuya propiedad principal es la de formar puentes de H, produciendo unos cambios en la solubilidad en agua y en el punto de ebullición. Las propiedades de los alcoholes recuerdan a las del agua, de la que formalmente derivan.

En los alcoholes el O es casi tetraédrico (sp^3) con un ángulo de $108,9^\circ$.

El enlace C-O es corto debido a la diferencia de electronegatividad y es + fuerte (104 kcal/mol) que el C-H (98 kcal/mol).

La diferencia de EN también produce una distribución asimétrica de la carga, dando lugar a un momento dipolar (1,7D) similar al del agua (1,8D)

Puentes de H en alcoholes y fenoles.

El punto de ebullición de los alcoholes es + alto que el de los hidrocarburos, eteres y haloalcanos con pesos moleculares similares. Esto se debe a los p de H que establecen las moléculas entre sí, que tienen de 5 a 10 kcal/mol, formando una red extensa de estas interacciones. Esto causa un aumento del p de ebullición en los alcoholes y fenoles, ya que antes de evaporarlas hay que romper los p de H que las unen.

Solubilidad.

Si el alcohol tiene poco peso molecular podría sustituir fácilmente a las moléculas de agua en la red de p de H. A medida que aumenta la cadena orgánica (y el alcohol se va pareciendo + un hidrocarburo), va disminuyendo la solubilidad en agua.

El grupo hidroxilo -OH se solvata fácilmente, al igual que otros sustituyentes polares, como COOH, -NH₂, que se llaman grupos hidrofílicos y aumentan la solubilidad de la molécula en agua.

Acidez y basicidad de los alcoholes.

La acidez de los alcoholes es débil y ya obtenidos alcoxidos hacen falta bases fuertes.

Los alcoholes también son **bases débiles**, y con ácidos fuertes forman iones oxonios.

La reactividad de los alcoholes depende de la naturaleza anfotérica del grupo -OH. De esta forma, en medio fuertemente ácido existe como ion oxonio; en medio neutro como alcohol. y en medio fuertemente básico esta como alcoxido.

Cuando hay un grupo que retira e^- , como un X se forma una carga + en el C, que neutraliza parcialmente la carga - del O mediante efecto inductivo, estabilizando el alcoxido.

La acidez de los fenoles es mayor que la de los alcoholes ya que el ion fenoxido que se forma se encuentra estabilizado por resonancia.

El paranitrofenol es un ácido + fuerte que el fenol, ya que el grupo nitro estabiliza el anión por efecto inductivo, y por efecto resonante.

Reacciones de los alcoholes.

Formacion d alcoxidos.

Se necesita una base mucho + fuerte q el alcóxido xa q este se forme, como terc-butoxido potasico, diisopropilamido d Li, butil litio, amido sodico o hidruro sodico.

Reaccion con acido fuerte.

El ion oxonio q forma un alcohol en acido puede formar un carbocation, en caso d sistemas 2° y 3°. En los carbocationes se puede dar la transposicion, en la q 1 H d un C 2° se mueve xa formar un carbocation 3° estabilizado. Tbien puede pasar un Cation 2° a otro 2°, equilibrandose ambos productos.

Tbien se dan transposiciones en las reacciones d eliminacion E1, ya q en estas tbien se producen Ccationes.

Los alcoholes 2° y 3°, cnd los ponemos en acido (HX) y hay nucleofilo (X) se produce una Sn1; si no hay nucleofilo (con H₂SO₄) se produce una E1. Los alcoholes 1° dan, con nucleofilo una Sn2, y son el una E2.

Oxidacion d alcoholes.

La **oxidacion** es la **adicion** d atomos electro- (**O**, **X** o ese **eliminan H**) a una molecula.

La **eliminacion d O**, o la **adicion d H** suponen una **reduccion**.

Estas definiciones conectan sinteticamente los alcoholes con aldehidos y cetonas. Al reducir un **aldehido** adicionandole 2H se forma un **alcohol 1°**, y a una **cetona** se forma un **alcohol 2°**.

Un ejemplo d oxidacion es la eliminacion d H en un alcohol xa formar un grupo carbonilico.

Xa las oxidaciones se usan **reactivos d Cr⁶⁺** q se reduce a Cr³⁺, y el compuesto organico se oxida en **disoluciones acuosas acidas**.

En presencia d agua, los aldehidos tienden a **sobreoxidarse** y formar **acidos** carboxilicos. Esto se evita usando un reactivo d Cr⁶⁺ anhidro, llamado **clorocromato d piridinio (PCC)**, y como disolvente ponemos **diclorometano**. D esta forma se obtienen buenos rendimientos en la oxidacion d alcoholes 1° a aldehidos.

El mecanismo consiste en 2 pasos:

1. Se forma un intermedio llamado **ester cromico**, q lleva Cr⁵⁺, q acabara oxidandose a Cr³⁺ al final dla reaccion.
2. Oxidacion dl alcohol.

El cromato no puede oxidar alos alcoholes 3° ya q estos no poseen H en el C unido al grupo funcional.

Eteres.

No forman pH consigo mismos, x lo q su punto d **ebullicion** es + **bajo** q el d los alcoholes correspondientes.

Formacion d eteres. Reaccion d Williamson.

Se hace reaccionar un **alcóxido** con un **haloalcano 1°** o con un ester sulfonato, en condiciones **Sn2**. Como disolvente se usa el alcohol dl q deriva el alcóxido, o dimetilsulfoxido (DMSO) o hexametilfosfotriamida (HMPA).

Propiedades dlos eteres.

No suelen ser **reactivos** y se usan como **disolventes** ya q solubilizan a muchos compuestos organicos. Reaccionan con **acidos fuertes** mediante **Sn2**.

Eteres ciclicos.

Se pueden preparar mediante una **reaccion d Williamson intramolecular**.

El heteroatomo se considera como un C ala hora d contarlos.

La ciclacion d Williamson es una reaccion **Sn2** y define una estereoquimica determinada en el producto final, ya q se produce una **inversion** en la **configuracion** dl C q llevaba el grupo saliente.