

## **Tema 5**

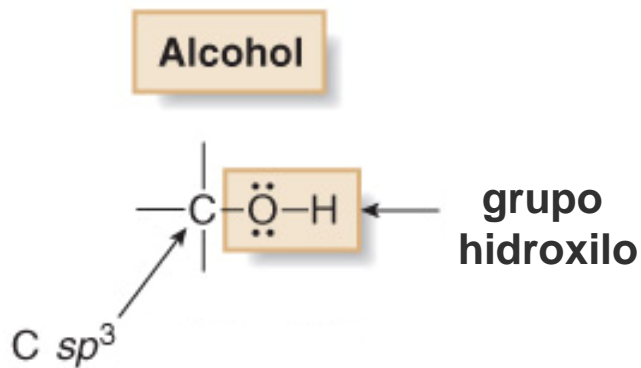
# **Alcoholes**

Compuestos hidroxílicos: clasificación. Propiedades físicas. Reactividad general. Acidez y basicidad. Reacciones de los alcoholes. Deshidratación de alcoholes. Transposiciones de Wagner-Meerwein. Esterificación. Transformación en derivados halogenados. Oxidación de alcoholes y glicoles.

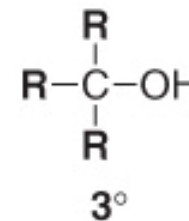
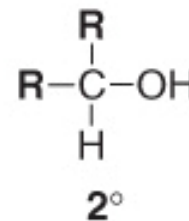
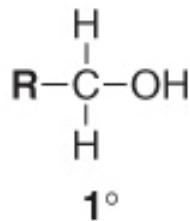


# Alcoholes. Clasificación

- Se clasifican en primarios, secundarios y terciarios según el número de grupos R que estén unidos al carbono.

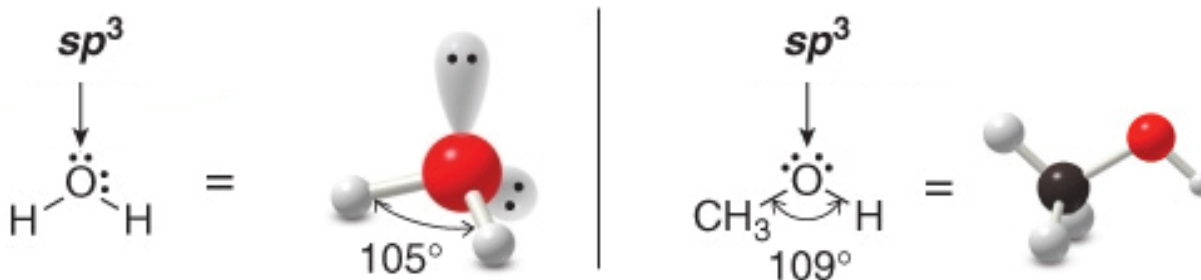


## Clasificación de los alcoholes

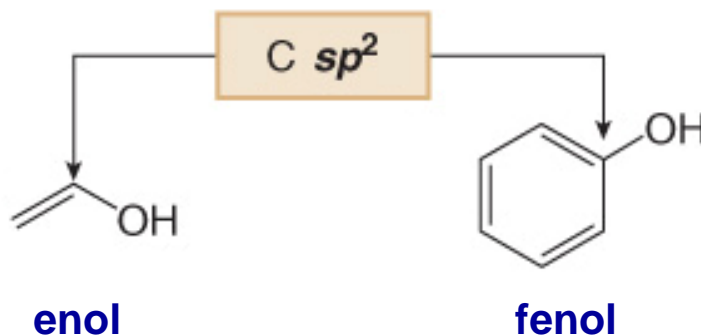


# Alcoholes. Clasificación

- El grupo OH de los alcoholes está unido a un C con hibridación  $sp^3$

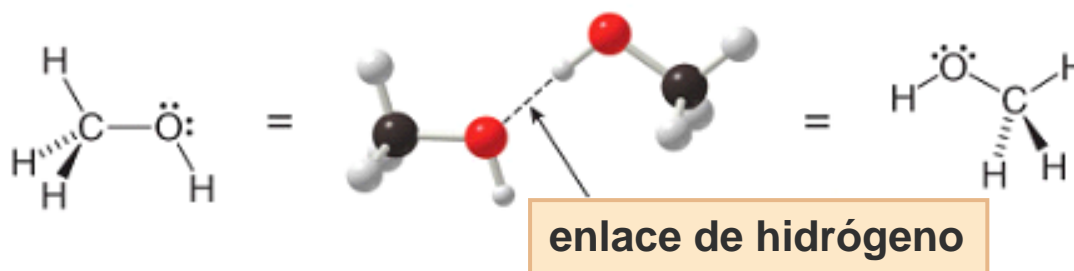


- Los compuestos con el grupo hidroxilo (OH) unido a un C con hibridación  $sp^2$  — **enoles** y **fenoles** — experimentan reacciones diferentes a las de los alcoholes.

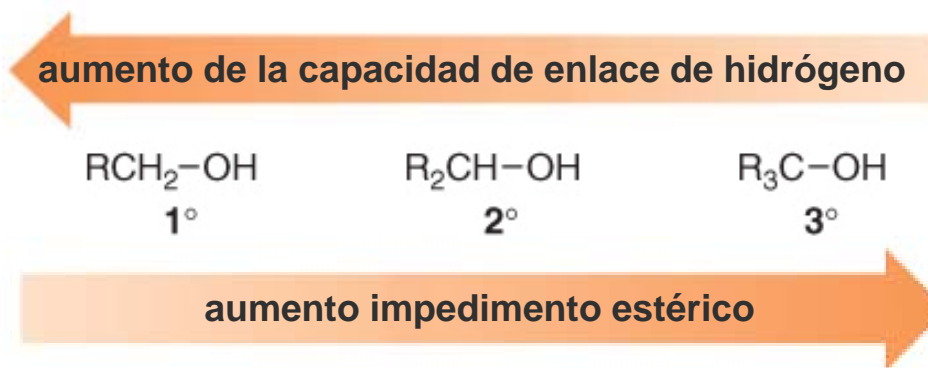


# Alcoholes. Propiedades físicas

- Las moléculas de los alcoholes tienen enlaces polares (C—O y O—H) y eso hace que presenten momentos dipolares  $\neq 0$  ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$   $\mu = 1,7\text{D}$ )
- Los alcoholes establecen enlaces de hidrógeno intermoleculares.

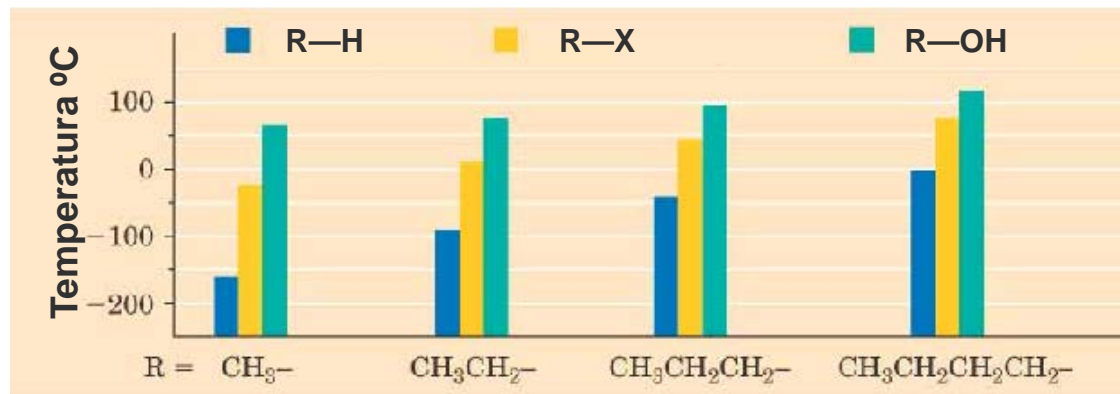


- Los factores estéricos afectan a los enlaces de hidrógeno.

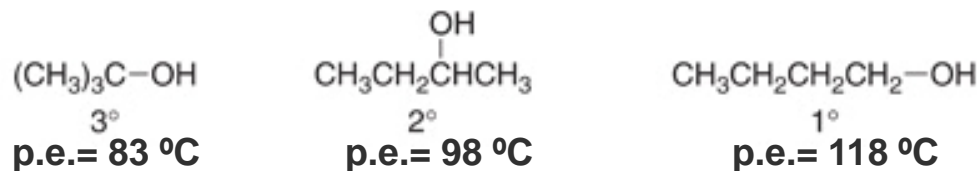


# Alcoholes. Propiedades físicas

- La solubilidad en H<sub>2</sub>O disminuye a medida que aumenta la parte alifática de la molécula.
- Los p.f. y p.e. de los alcoholes son más elevados que los de los correspondientes alcanos y haluros de alquilo:



- Los p.f. y p.e. son mayores a medida que aumenta la capacidad de establecer enlaces de hidrógeno:



Solubilidad de los alcoholes en agua a 25 °C	
Alcohol	Solubilidad en H <sub>2</sub> O
metanol	Total
etanol	Total
<i>n</i> -propanol	Total
<i>t</i> -butanol	Total
isobutanol	10.0%
<i>n</i> -butanol	9,1%
<i>n</i> -pentanol	2.7%
ciclohexanol	3.6%
<i>n</i> -hexanol	9.3%
1,6-hexanodiol	Total



# Alcoholes. Propiedades físicas

## Alcoholes interesantes:



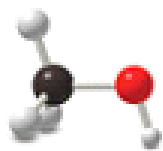
### **Etanol o alcohol etílico:**

Se obtiene por fermentación de las uvas. Es el alcohol del vino



# Alcoholes. Propiedades físicas

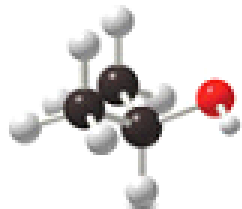
## Alcoholes interesantes:



### Metanol o alcohol metílico:

se obtiene calentando madera a alta temperatura en ausencia de aire, es altamente tóxico ya que al metabolizarse ocasiona ceguera permanente. Se emplea como componente de los anticongelantes, como disolvente y como combustible.

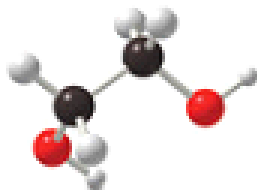
---



### Isopropanol o alcohol isopropílico:

se usa principalmente como diluyente de pinturas, lacas, barnices, etc., en la formulación de esencias, aceites esenciales, productos de higiene y de limpieza. Normalmente se utiliza como desinfectante para utensilios médicos.

---



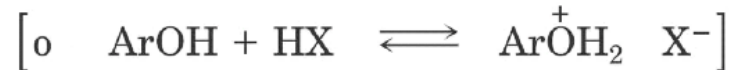
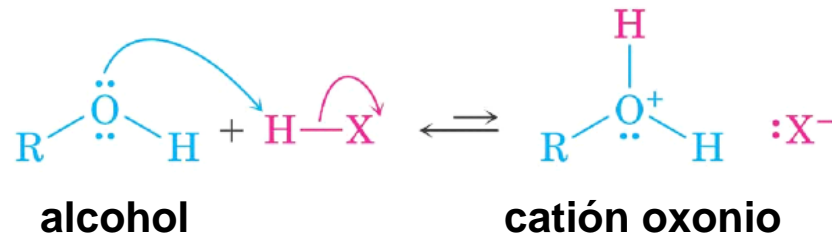
### Etilenglicol:

principal componente de los anticongelantes, es altamente tóxico.

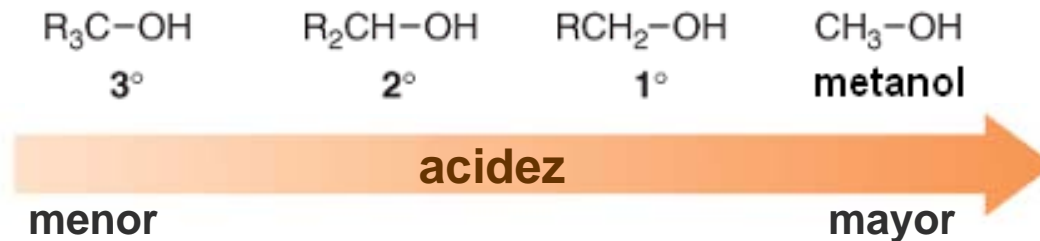


## Alcoholes. Propiedades ácido-base

- Los alcoholes son ácidos débiles y bases aún más débiles.
- Frente a ácidos muy fuertes, como el  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , se comportan como bases de Brönsted protonándose y formando iones oxonio,  $\text{ROH}_2^+$



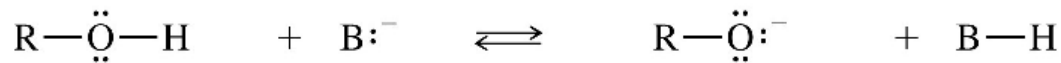
- La acidez de los alcoholes en disolución acuosa aumenta en el siguiente sentido:





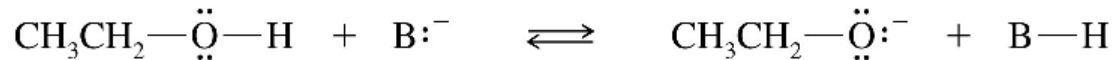
## Alcoholes. Propiedades ácido-base

- Los alcoholes pueden perder el protón y generar un ión alcóxido, aunque para ello hay que emplear bases muy fuertes como Na, NaH, NaNH<sub>2</sub> o RMgX.

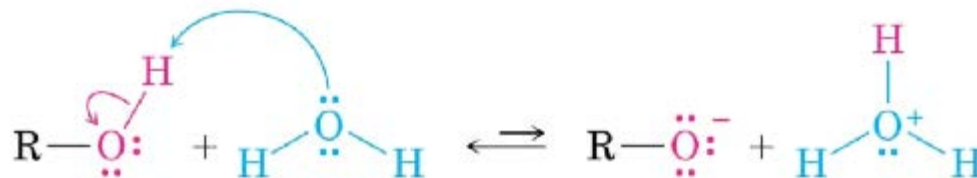


alcohol

alcóxido



- En agua, el alcohol cede el protón al agua formando H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> y un ión alcóxido, RO<sup>-</sup>.
- La constante de acidez, K<sub>a</sub>, mide la extensión en la que el alcohol ha transferido el protón al agua (TERMODINÁMICA)



$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{H}-\text{A}]}$$



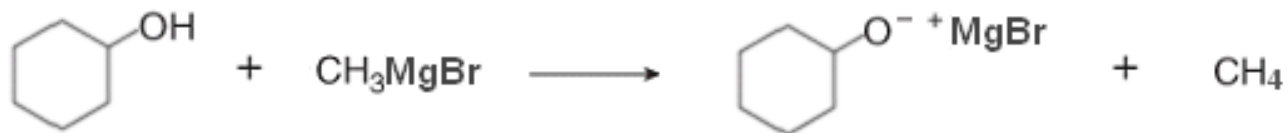
## Valores de $pK_a$ para algunos hidroxilos

Compuesto	$pK_a$	Compuesto	$pK_a$
H <sub>2</sub> O	15.7	HCl	-2.2
metanol	15.5	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-5.0
etanol	15.9	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	2.15
<i>terc</i> -butanol	18.0	HF	3.18
cloroetanol	14.3	H <sub>2</sub> S	6.97
trifluoroetanol	12.4	HOCl	7.53
fenol	10.0	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	11.64
ac. acético	4.8		



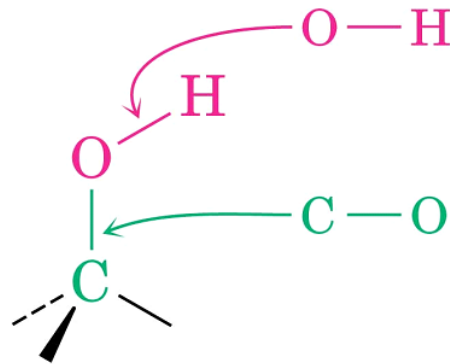
## Alcoholes. Propiedades ácido-base

- Los alcóxidos buenas bases y potentes nucleófilos.
- Se generan con bases muy fuertes como Na, K, NaH, NaNH<sub>2</sub> o RMgX.



# Alcoholes. Reactividad general

- Dos centros reactivos:
  - El enlace C–O
  - El protón del O–H



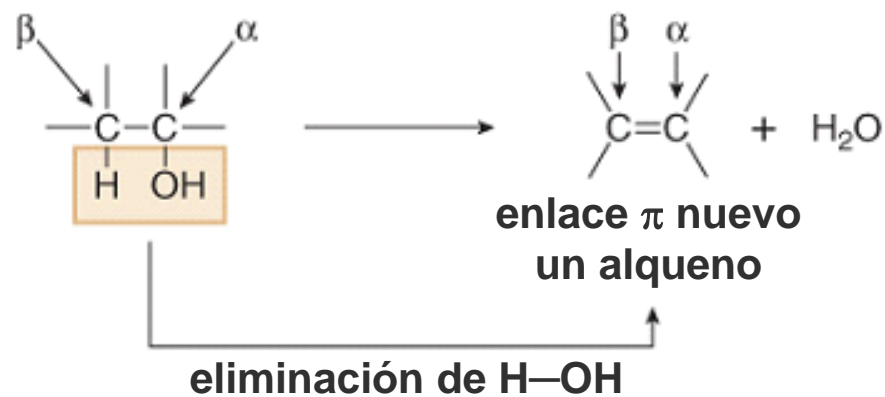
## Tipos de reacciones que sufren los alcoholes

$R-OH$	tipo de reacción	Productos
$R-OH$	deshidratación	<b>alquenos</b>
$R-OH$	oxidación	<b>cetonas, aldehidos, ácidos</b>
$R-OH$	sustitución	$R-X$ <b>haluros</b>
$R-OH$	reducción	$R-H$ <b>alcanos</b>
$R-OH$	esterificación	$R-O-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-R'$ <b>ésteres</b>
$R-OH$	tosilación	$R-OTs$ <b>tosilatos</b> (buenos grupos salientes)
$R-OH$	formación (1) del alcóxido (2) $R'X$	$R-O-R'$ <b>éteres</b>



# Deshidratación de alcoholes

- La **deshidratación**, como la deshidrohalogenación, es una  $\beta$  eliminación.
- Se eliminan un OH y un H situados en dos carbonos contiguos y lo que da lugar a un enlace  $\pi$ .

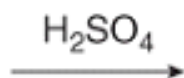
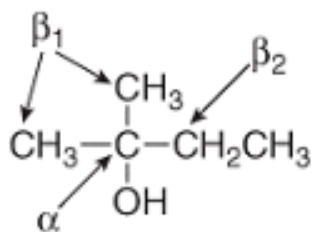


- Las deshidrataciones se pueden realizar con  $H_2SO_4$  o con otros ácidos fuertes, o con oxiclورو de fósforo ( $POCl_3$ ) en presencia de una base como la piridina.

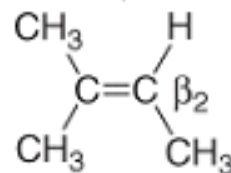


## Deshidratación de alcoholes en medio ácido

- La reacción de deshidratación de alcoholes en medio ácido es regioselectiva, se cumple la regla de Zaitsev.
- Cuando es posible que se formen varios isómeros constitucionales, el alqueno más sustituido es el producto mayoritario.

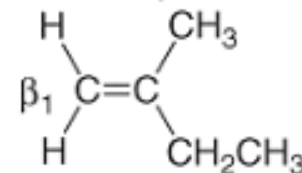


mayoritario



A

minoritario



B

dos posiciones  
 $\beta$  diferentes:  $\beta_1$  y  $\beta_2$

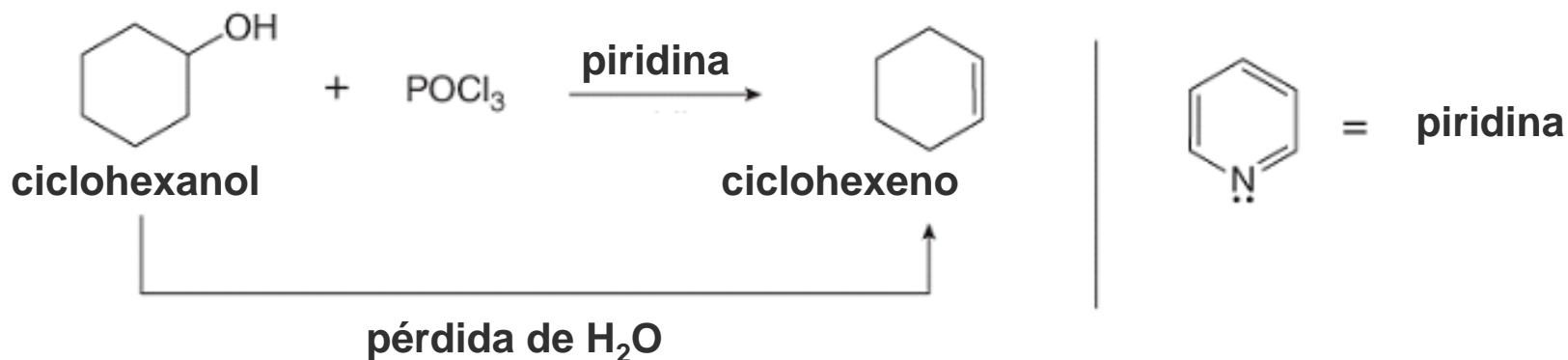






## Deshidratación de alcoholes utilizando $\text{POCl}_3$ y piridina

- Con los ROH primarios, las transposiciones y la isomerización de los productos son tan frecuentes que la deshidratación catalizada por ácidos no es un buen método para convertirlos en alquenos.
- Para evitar medios ácidos se usa oxiclورو de fósforo ( $\text{POCl}_3$ ) y piridina (una base) como disolvente.
- Ejemplo:

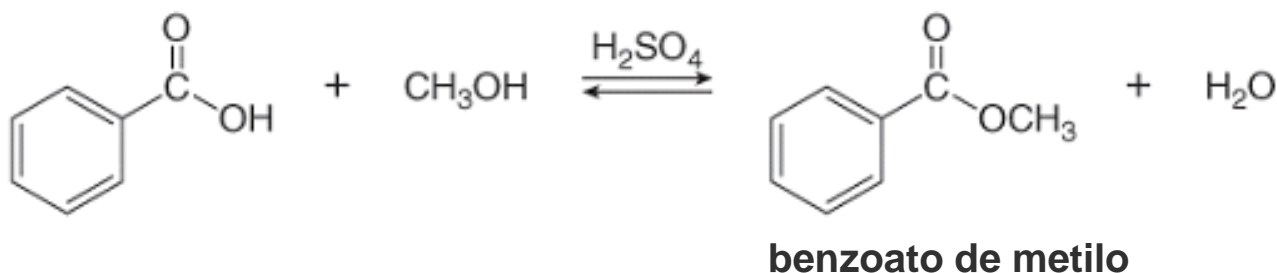
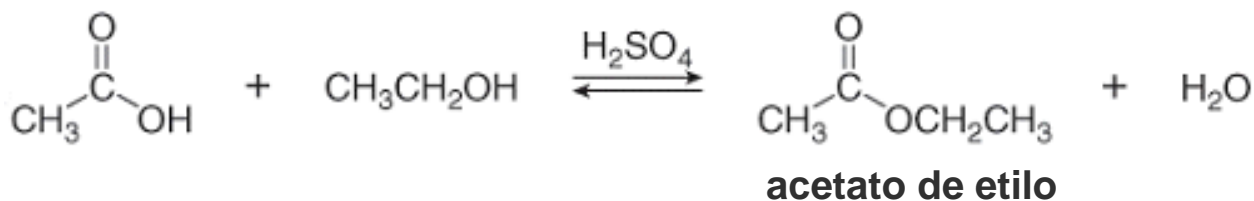


- El  $\text{POCl}_3$  juega el mismo papel que el ácido, convierte un grupo saliente malo ( $-\text{OH}$ ) en uno bueno.
- Esta deshidratación ocurre a través de un mecanismo E2.



## Esterificación de alcoholes

- La **esterificación de Fischer** es una reacción entre un ácido carboxílico y un alcohol catalizada por un ácido inorgánico para dar un éster.
- Ejemplos:

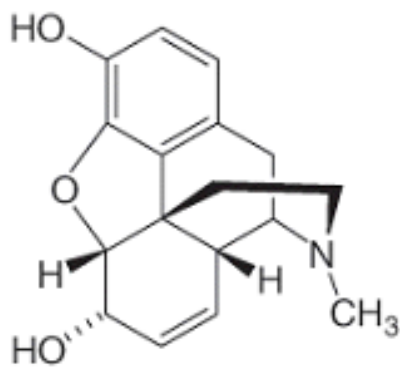


# Esterificación: reacción de alcoholes con cloruros de ácido

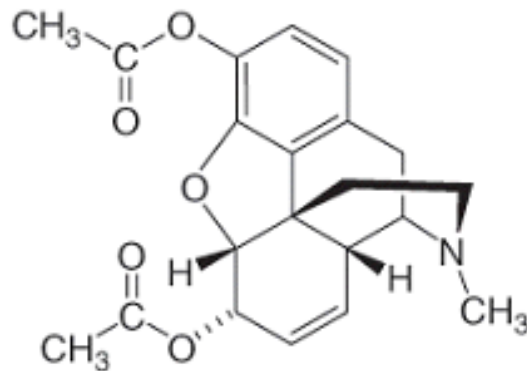
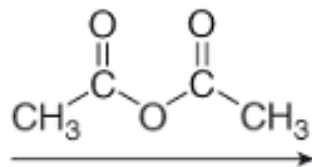
- La esterificación transcurre con mejor rendimiento si el alcohol se hace reaccionar con un cloruro de ácido o un anhídrido de ácido.
- Ambas reacciones son exotérmicas y producen el correspondiente éster con altos rendimientos.
- Ejemplo



benzoato de metilo



morfina

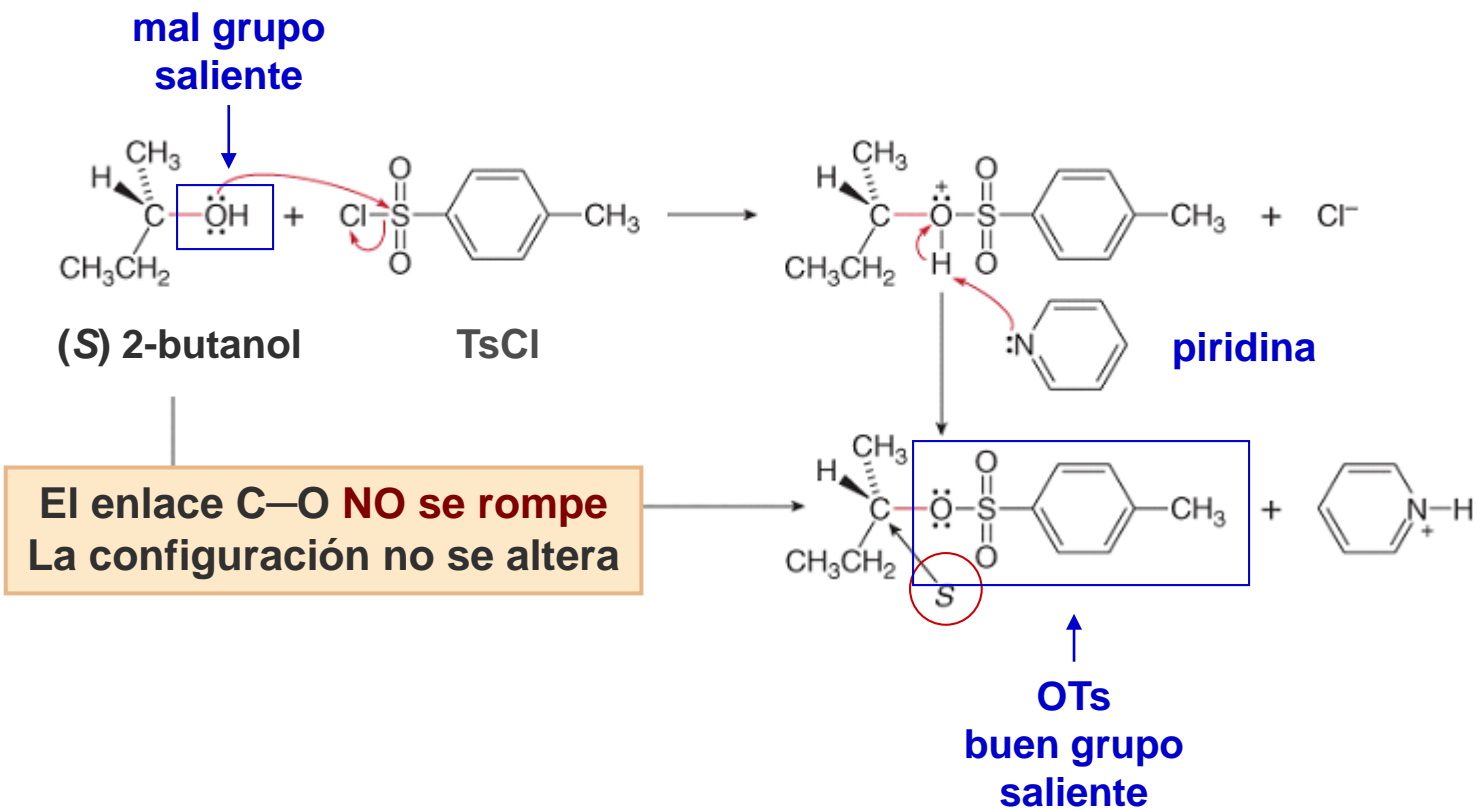


heroína



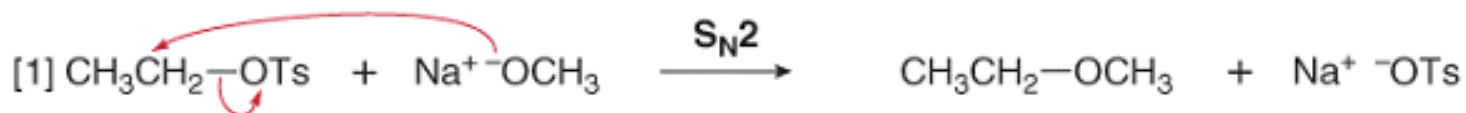
# Conversión de alcoholes en tosilatos

- Los alcoholes se transforman en tosilatos por tratamiento con cloruro *p*-toluensulfonilo (TsCl) en presencia de piridina.



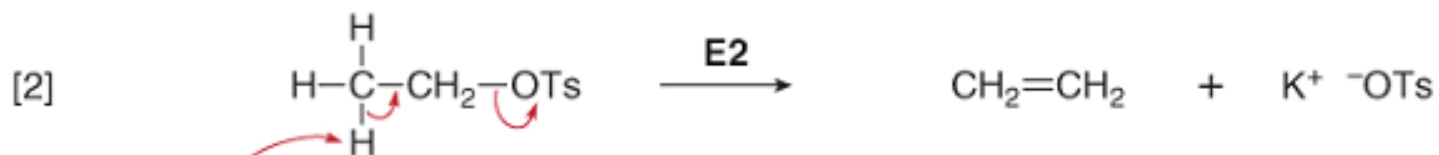
## Conversión de alcoholes en tosilatos

- Como los tosilatos de alquilo son muy buenos grupos salientes porque su ácido conjugado, el ácido *p*-toluensulfónico (TsOH) es un ácido fuerte (pKa = -2,7).



tosilato de etilo    buen nucleófilo

sustitución



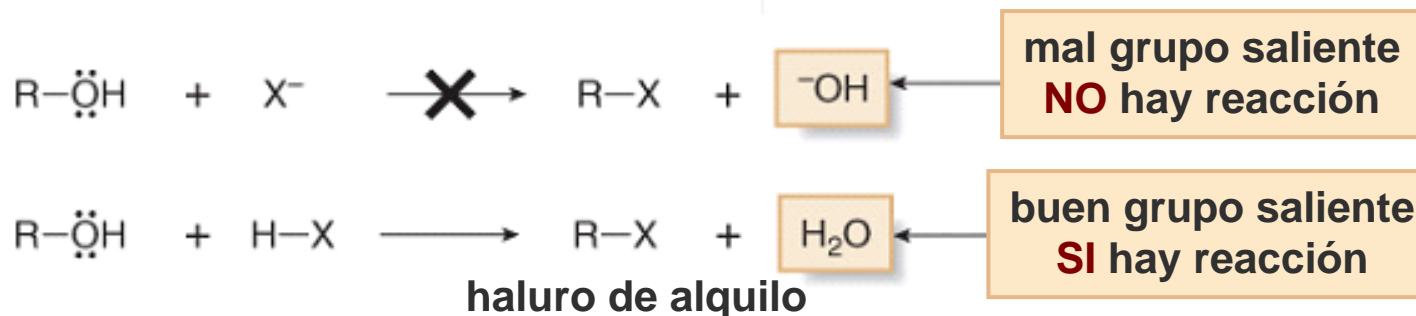
$\text{K}^+\text{-OC}(\text{CH}_3)_3$   
base fuerte  
no nucleófila

eliminación

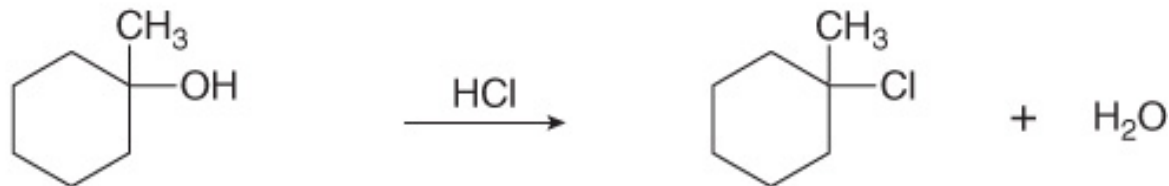


# Conversión de alcoholes en haluros de alquilo con HX

- Los alcoholes no dan reacciones de sustitución salvo que el OH se convierta en un buen grupo saliente.

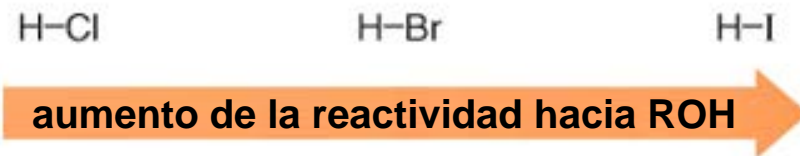


- La reacción de alcoholes con HX (X = Cl, BrI) es un método general para preparar haluros de alquilo 1°, 2° y 3°.
- Ejemplos:



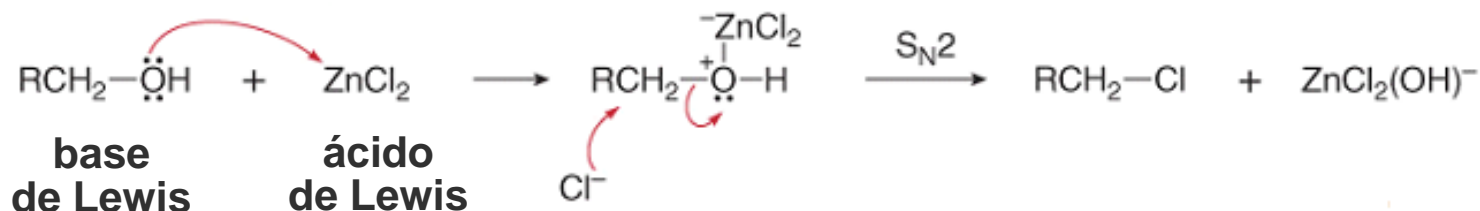
## Conversión de alcoholes en haluros de alquilo con HX

- La reactividad de los haluros de hidrógeno aumenta al incrementarse su acidez.



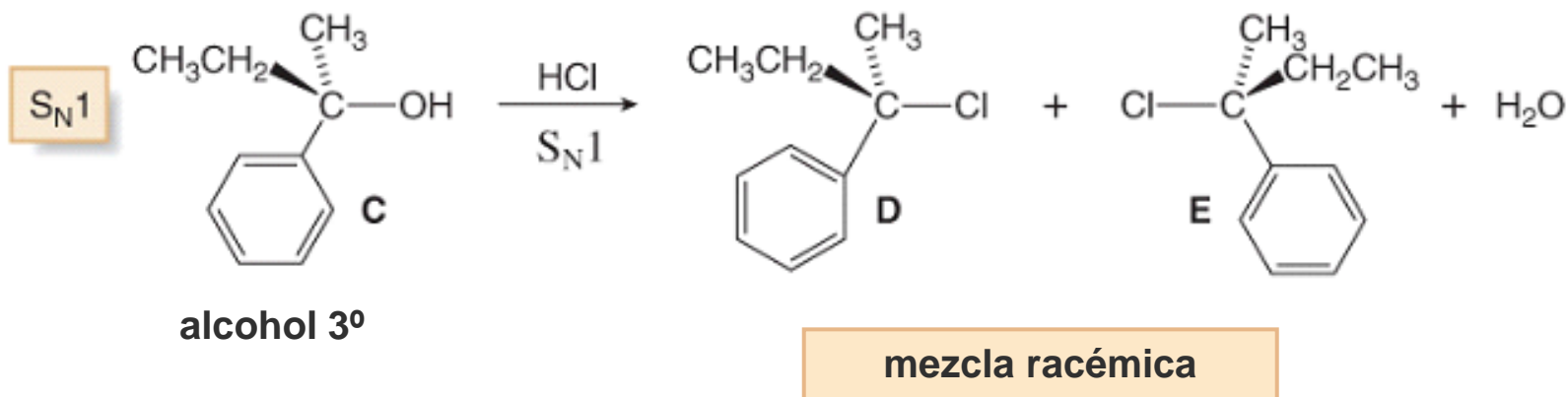
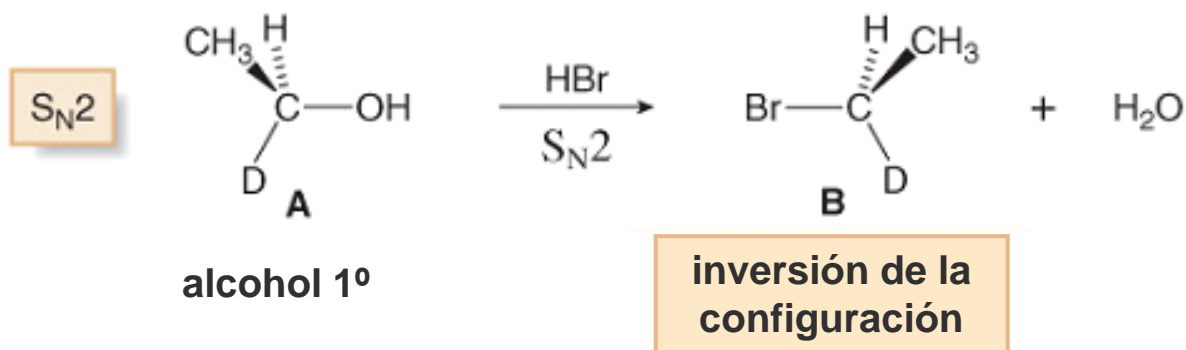
- Como el  $\text{Cl}^-$  es mucho peor nucleófilo que el  $\text{Br}^-$  o el  $\text{I}^-$ , la reacción de alcoholes  $1^\circ$  con HCl sólo ocurre en presencia de un ácido de Lewis como el  $\text{ZnCl}_2$  que actúa de catalizador. La complejación del  $\text{ZnCl}_2$  con el átomo de O del alcohol, convierte el OH en un buen grupo saliente lo que facilita la reacción  $\text{S}_{\text{N}}2$ .

alcohol  $1^\circ$



# Conversión de alcoholes en haluros de alquilo con HX

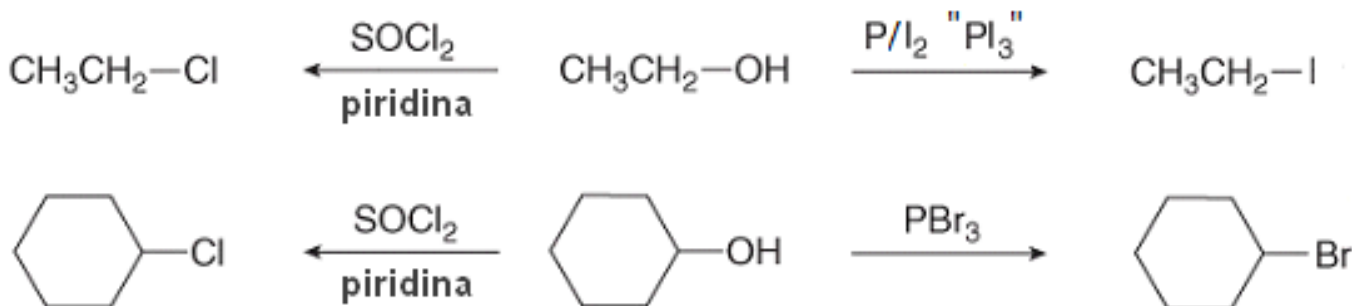
- Conociendo el mecanismo de la reacción podemos predecir la estereoquímica de los productos finales.





# Conversión de alcoholes en haluros de alquilo con $\text{SOCl}_2$ , $\text{PBr}_3$ y $\text{P/I}_2$

- Los alcoholes  $1^\circ$  y  $2^\circ$  se pueden convertir en haluros de alquilo utilizando  $\text{SOCl}_2$ ,  $\text{PBr}_3$  o  $\text{P/I}_2$  vía  $\text{S}_\text{N}2$ .
- Ejemplos:

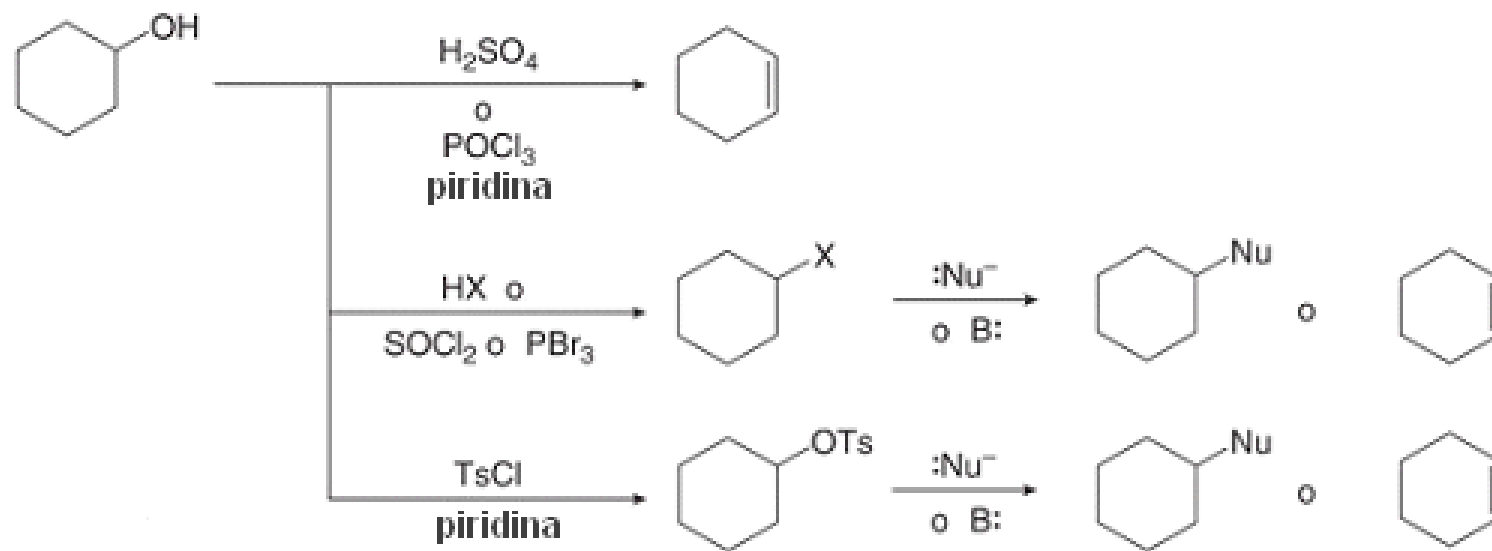


## Resumen de los métodos para ROH → RX

Reacción	Reactivo	Características
ROH → RCl	HCl	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Util para ROH 3°</li> <li>• Mecanismo S<sub>N</sub>1</li> </ul>
	SOCl <sub>2</sub>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Muy bueno para MeOH y ROH 1° y 2°</li> <li>• Mecanismo S<sub>N</sub>2 en presencia de piridina</li> </ul>
ROH → RBr	HBr	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Util para todos los ROH</li> <li>• Mecanismo S<sub>N</sub>1 para ROH 2° (pueden ocurrir transposiciones) y 3°</li> <li>• Mecanismo S<sub>N</sub>2 para ROH 1° y MeOH</li> </ul>
	PBr <sub>3</sub>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Muy bueno para MeOH y ROH 1° y 2°</li> <li>• Mecanismo S<sub>N</sub>2</li> </ul>
ROH → RI	P/I <sub>2</sub> «PI <sub>3</sub> »	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Util para ROH 1° y 2°</li> <li>• Mecanismo S<sub>N</sub>2</li> </ul>



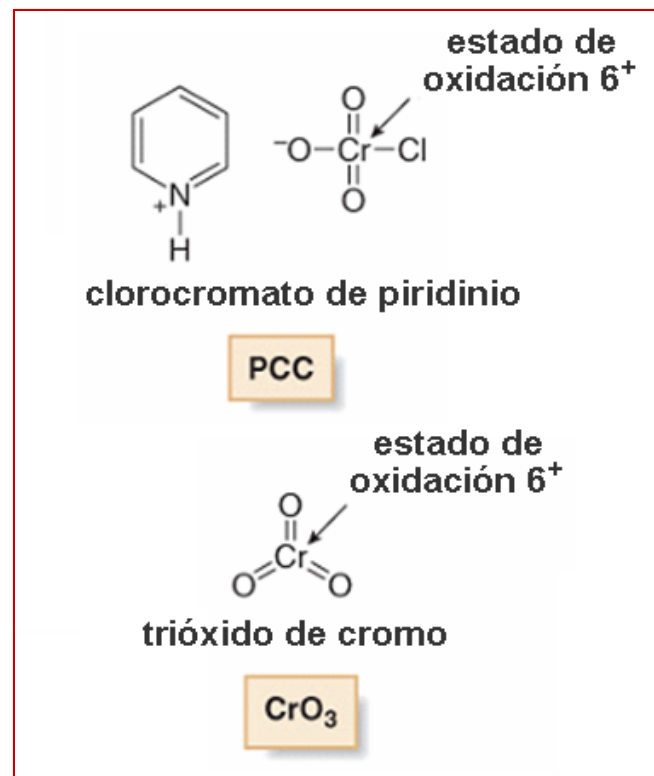
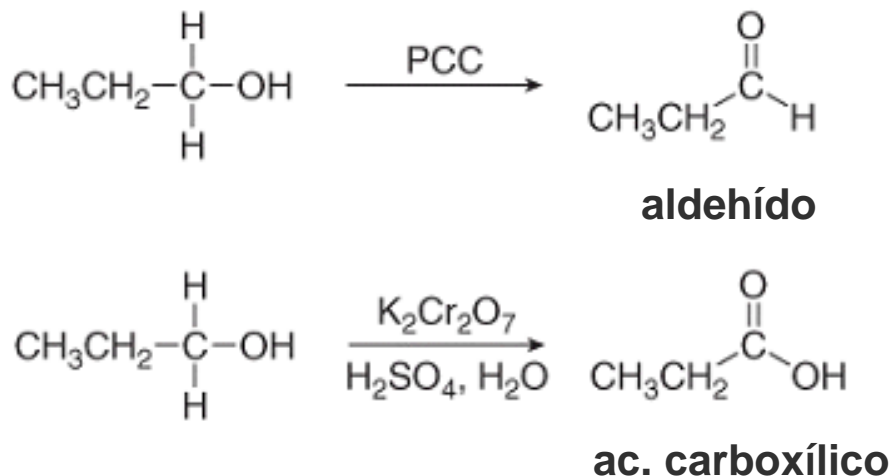
## Resumen de las reacciones de sustitución y eliminación de los alcoholes



# Reacciones de oxidación de alcoholes

## Oxidación de alcoholes 1°:

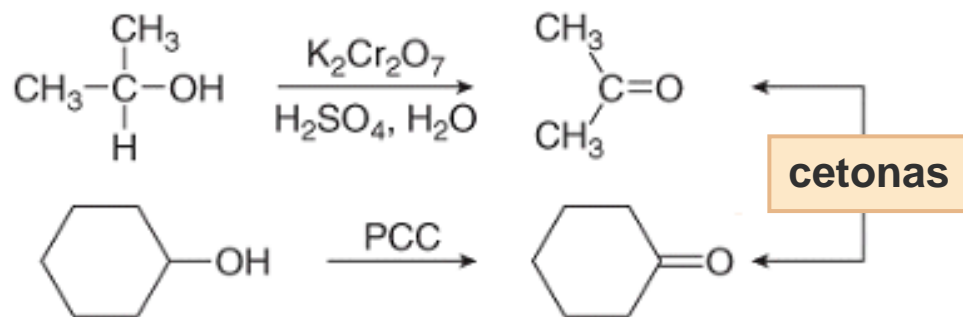
- Los alcoholes 1° se oxidan a aldehídos o a ácidos carboxílicos en función del oxidante utilizado.
- Ejemplos:



# Reacciones de oxidación de alcoholes

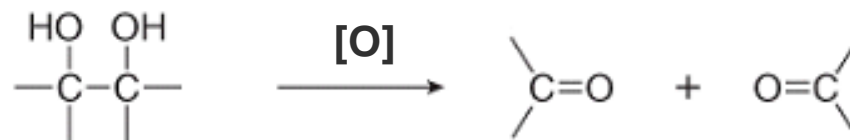
## Oxidación de alcoholes 2°:

- Los alcoholes 2° se oxidan siempre a cetonas.
- Ejemplos:



## Reacciones de oxidación de glicoles

- Los glicoles se pueden romper a los correspondientes compuestos carbonílicos mediante oxidación con ac. peryódico ( $\text{HIO}_4$ ) en  $\text{H}_2\text{O}$  o con tetraacetato de plomo ( $\text{Pb}(\text{AcO})_4$ ) en un disolvente orgánico.



- Ejemplo:

