

INTRODUCCION

Los **alcoholes** son compuestos que portan el grupo Hidroxilo (-OH). Son compuestos que nos son familiares. La palabra alcohol deriva del árabe, *al-kuhl*. Inicialmente quería decir <<poder>> y más tarde <<sustancia>> o <<esencia>> . Designaban así a la esencia que podían obtener de la destilación del vino.

El **Acohol etílico** (obtenido por fermentación del vino) lo podemos encontrar en bebidas, cosméticos y fármacos. El **Alcohol Metílico** se utiliza como combustible o como disolvente. El **Alcohol isopropílico** se suele usar como desinfectante.

ESTRUCTURA

La estructura del alcohol es similar a la del agua, donde un hidrógeno se ha substituído por un grupo alquilo. El oxígeno tiene una hibridación sp^3 , pero el ángulo C-O-H es de (108.9°) mayor que el ángulo H-O-H del agua (104.5°), esto debido a que el grupo alquilo es bastante más voluminoso que el hidrógeno.

CARACTERISTICAS FISICAS

Etanol eta metanol son líquidos volátiles y de olor dulce. Los alcoholes con más átomos de carbono (del butanol al decanol) son más viscosos y algunos sólidos a temperatura ambiente.

Las razones para ser líquidos aunque sean de bajo peso molecular estriban en: *enlaces de hidrógeno y fuerzas dipolo-dipolo*.

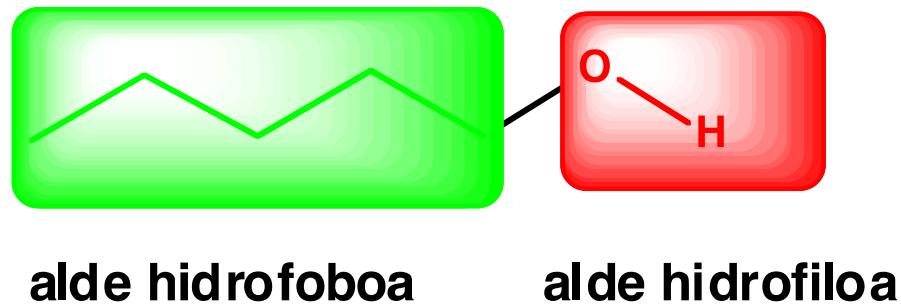
Los *Puentes de hidrógeno* son unas de las principales fuerzas intermoleculares y de ahí el elevado punto de ebullición del etanol. Debido a esos puentes el enlace hidrógeno-oxígeno está muy polarizado .

La estabilidad de esos puentes de hidrógeno es 5 kcal/mol menor que los enlaces covalentes (70-110 kcal/mol), pero mucho mayor que la de los enlaces dipolo-dipolo.

Los enlaces dipolo-dipolo también incrementan los puntos de ebullición. A semejanza del etanol (1.69 D), El dimetil éter tiene un momento dipolar elevado (1.30 D), pero al no poder formar puentes de hidrógeno su punto de ebullición es bastante bajo (-25°C), 17°C más que el propano , pero 103°C menos que el etanol. Los puentes de hidrógeno son mucho más fuertes que los enlaces dipolo-dipolo.

Solubilidad de Alcoholes

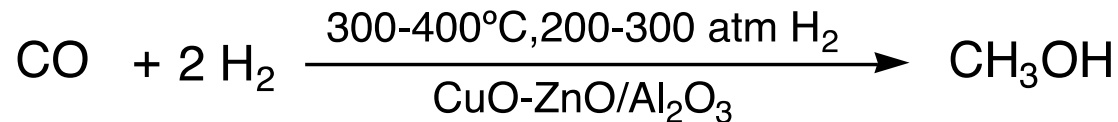
El grupo hidroxilo les proporciona solubilidad en agua (hidrofilicidad), también les convierte en solubles en agua. Los alcoholes de bajo peso molecular son miscibles con agua en cualquier proporción. Por otra parte el grupo alquilo del alcohol es hidrófobo y se disuelve en disolventes no polares.



Importancia comercial de los alcoholes

Metanol

La mayor parte del metanol se prepara mediante reacción del monóxido de carbono con hidrógeno. La reacción se realiza a elevadas presiones y temperaturas y es un proceso industrial.



El metanol es un disolvente industrial muy conocido, Con toxicidad baja salvo por ingestión y que disuelve muchos compuestos polares y apolares. Se utiliza como combustible y como materia prima para reacciones.

Etanol

La mayor parte del etanol se forma mediante reacción catalizada del etileno con agua..



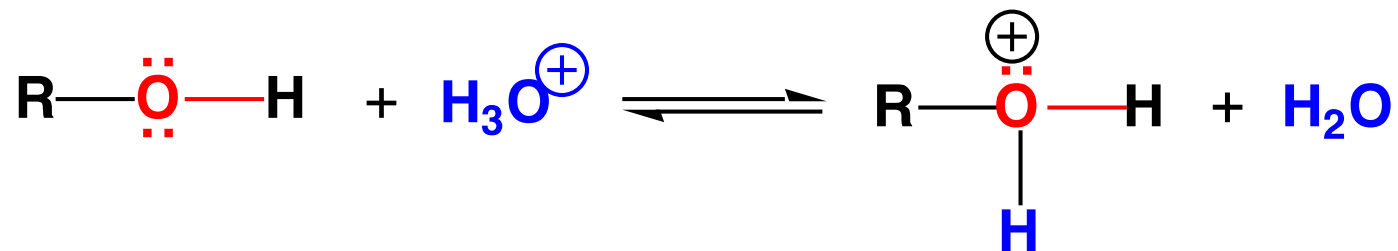
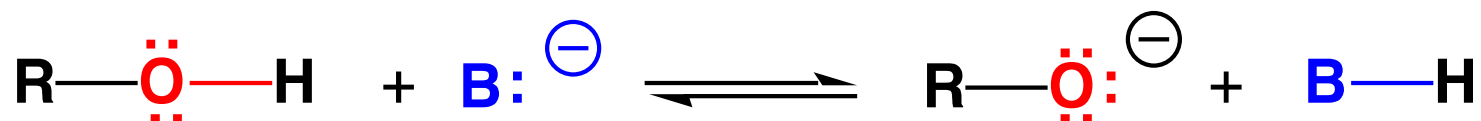
Se utiliza como disolvente y como combustible.

Isopropanol

Se prepara mediante hidratación catalítica del propileno.
Se conoce también como **Alcohol de frotar**.

ACIDEZ DE LOS ALCOHOLES

A semejanza del agua, los alcoholes son anfóteros.



$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^{\oplus}][\text{RO}^{\ominus}]}{[\text{ROH}]}$$

$$\text{p}K_a = -\log(K_a)$$

Acidez

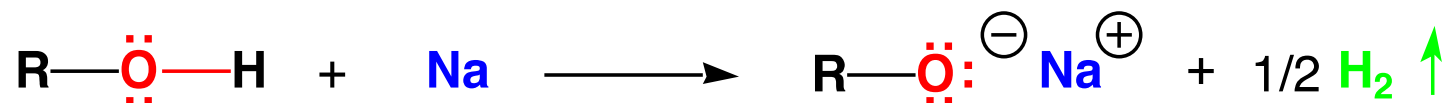
Las constantes de acidez de los alcoholes se modifican así, desde 10^{-16} del metanol hasta 10^{-18} de los alcoholes terciarios. En la medida que el grado de sustitución del radical alquilo sube la acidez baja, ya que el impedimento estérico disminuye la solvatación del hidroxilo.

Si un hidrógeno se sustituye por un halógeno la acidez se incrementa debido al efecto inductivo.

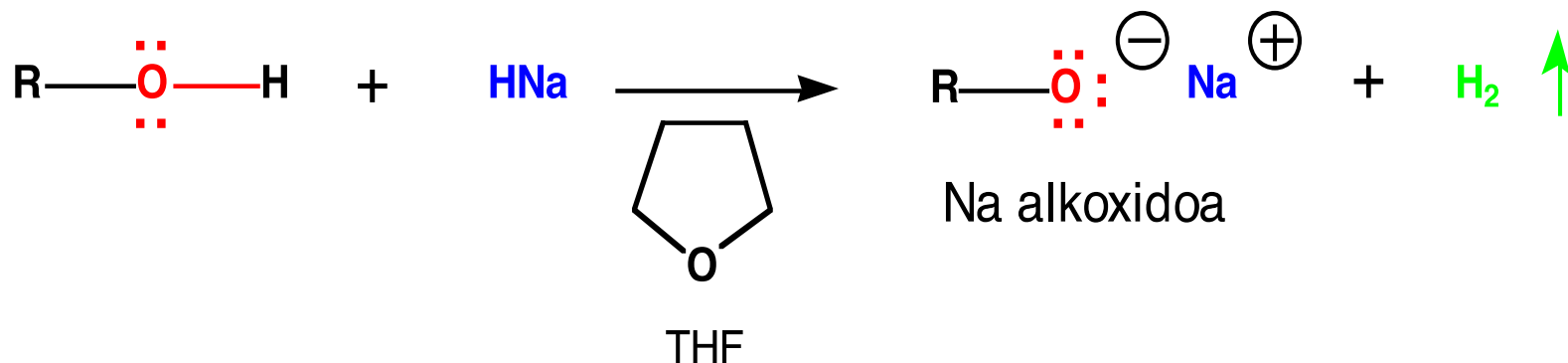
El Fenol (C_6H_5OH), es 10^8 veces más ácido que el ciclohexanol.

Preparación de alcoxidos de Na y K

Es una reacción Redox donde el metal se oxida y el ión hidrógeno (el protón) se reduce, dando hidrógeno:



Algunos alcoholes reaccionan muy despacio con Na y K. En esos casos podemos utilizar Hidruro sódico en THF.



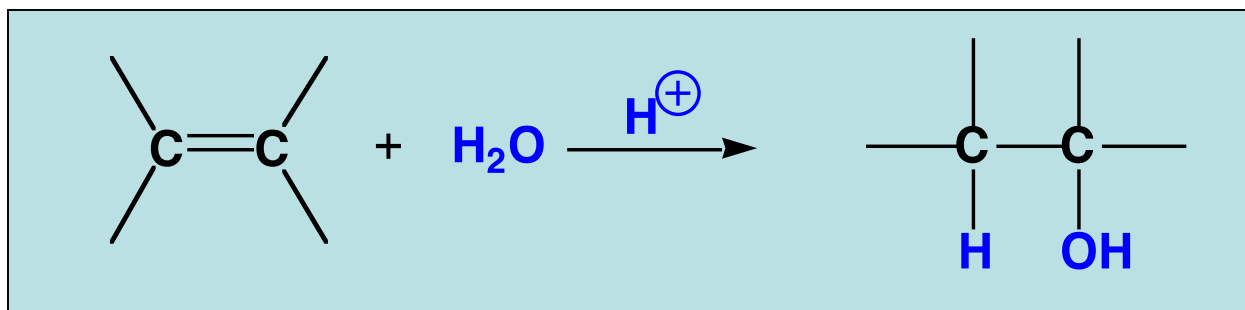
SINTESIS DE ALCOHOLES

- La sustitución nucleófila en un haluro de alquilo
- Preparar un alcohol partiendo de un alqueno
- Reacción entre compuestos organometálicos y compuestos carbonílicos
- Reducción del grupo carbonilo

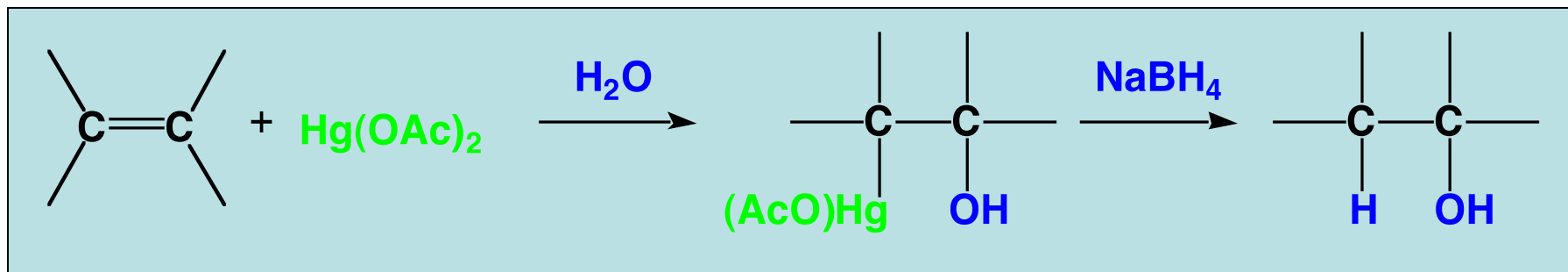
Síntesis de alcoholesn partiendo de alquenos

1. Hidratación catalizada por ácidos
2. Oximercuriación-Demercuriación
3. Hidroboracuón-oxidación
4. Hidroxilación: síntesis de 1-2 dioles partiendo de alquenos

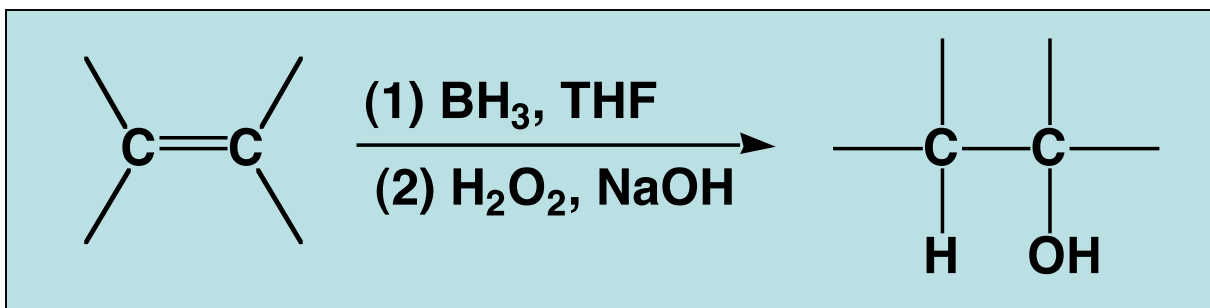
Hidratación de alquenos catalizada por ácidos



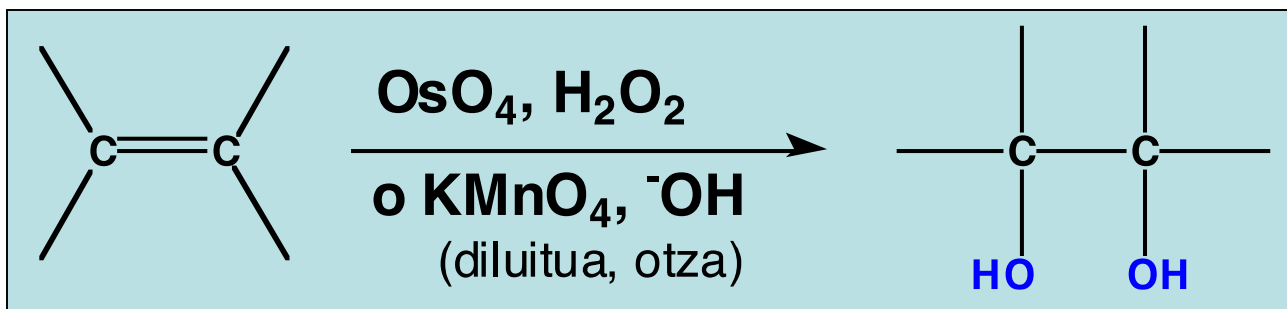
Oximercuriación-demercuriación de Alquenos



Hidrobioración-Oxidación de Alquenos

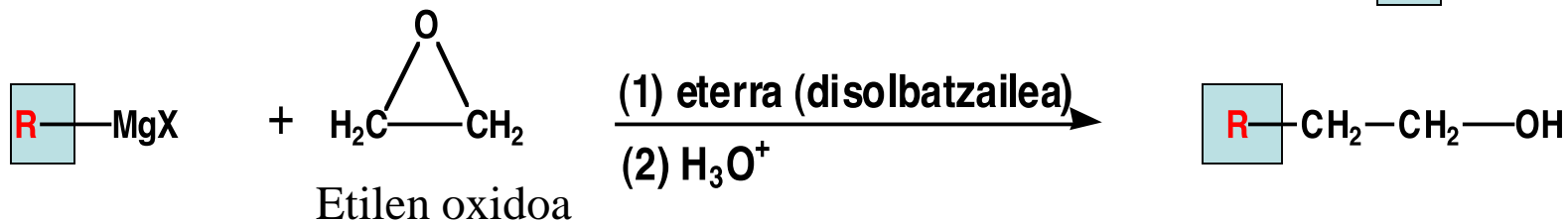
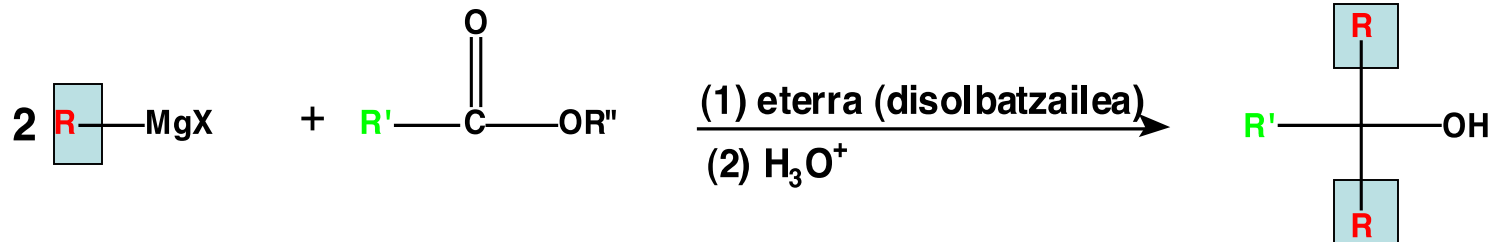
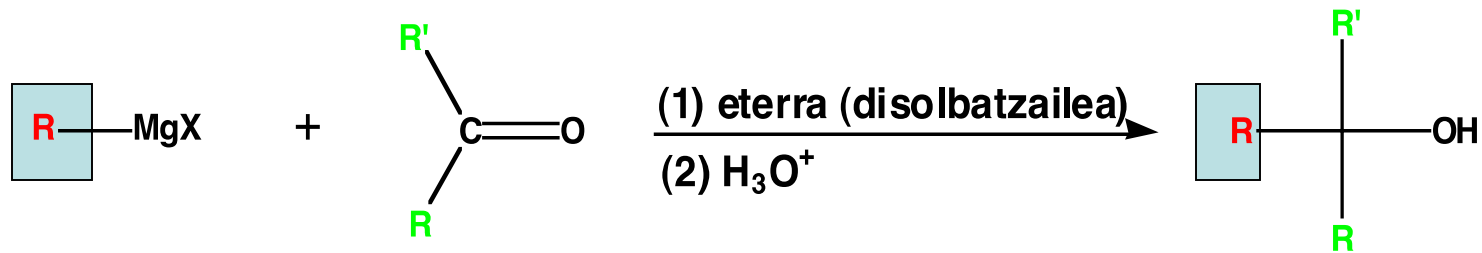
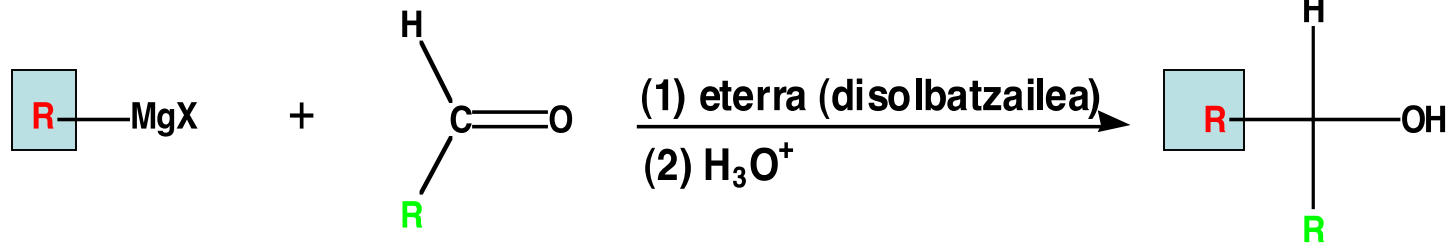
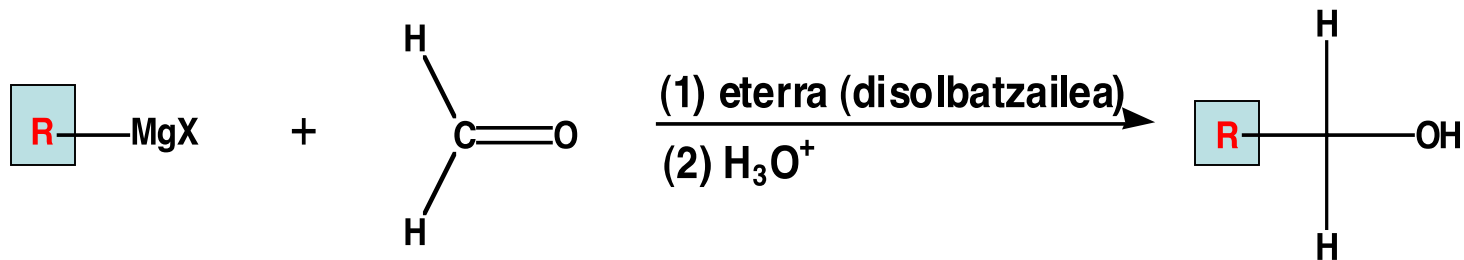


Hidroxilación: síntesis de 1-2 alcoholes



Adición de organometálicos a compuestos carbonílicos

- Adición a formaldehído: alcoholes primarios
- Adiciones a aldehídos: alcoholes secundarios
- Adiciones a cetonas: alcoholes terciarios
- Adición a cloruros de ácido y ésteres
- Adición a óxido de etileno

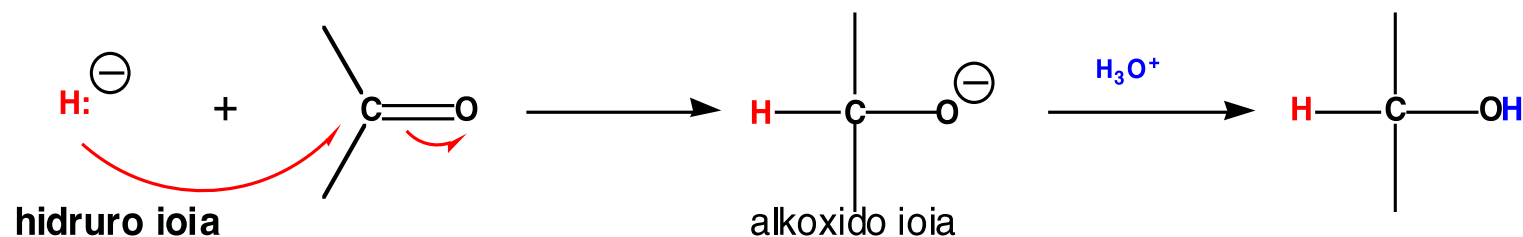


Reacciones de reactivos de Grignard con electrófilos de enlaces múltiples

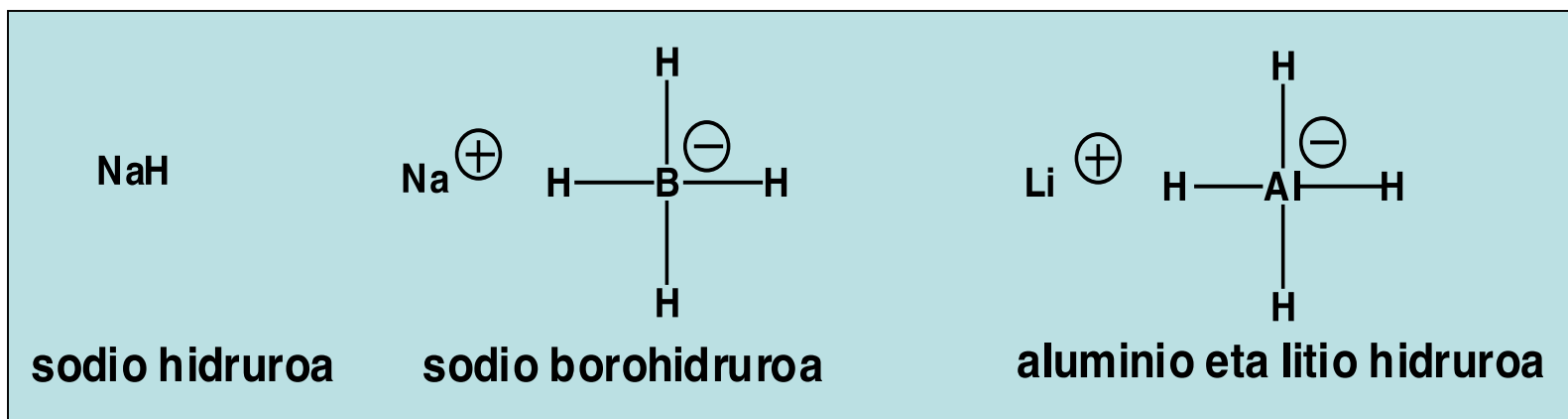
Los nucleófilos de Grignard reaccionan con electrófilos dando enlaces C-C. Pero en las reacciones de laboratorio el ataque al carbonilo debe ser selectivo. No debemos tener reactivos electrófilos con enlaces múltiples ni en electrófilo ni en el reactivo, incluyendo los enlaces **C=O**, **S=O**, **C=N**, **N=O**. *Los siguientes grupos :* **O-H**, **N-H**, **S-H**, **C≡N** **—C≡C—H** ceden un protón al reactivo de Grignard.

Reducción del grupo Carbonilo

Los hidruros o fuentes de hidruro reaccionan con el carbonilo dando lugar a un alcóxido. Mediante protonación posterior se forma un alcohol.



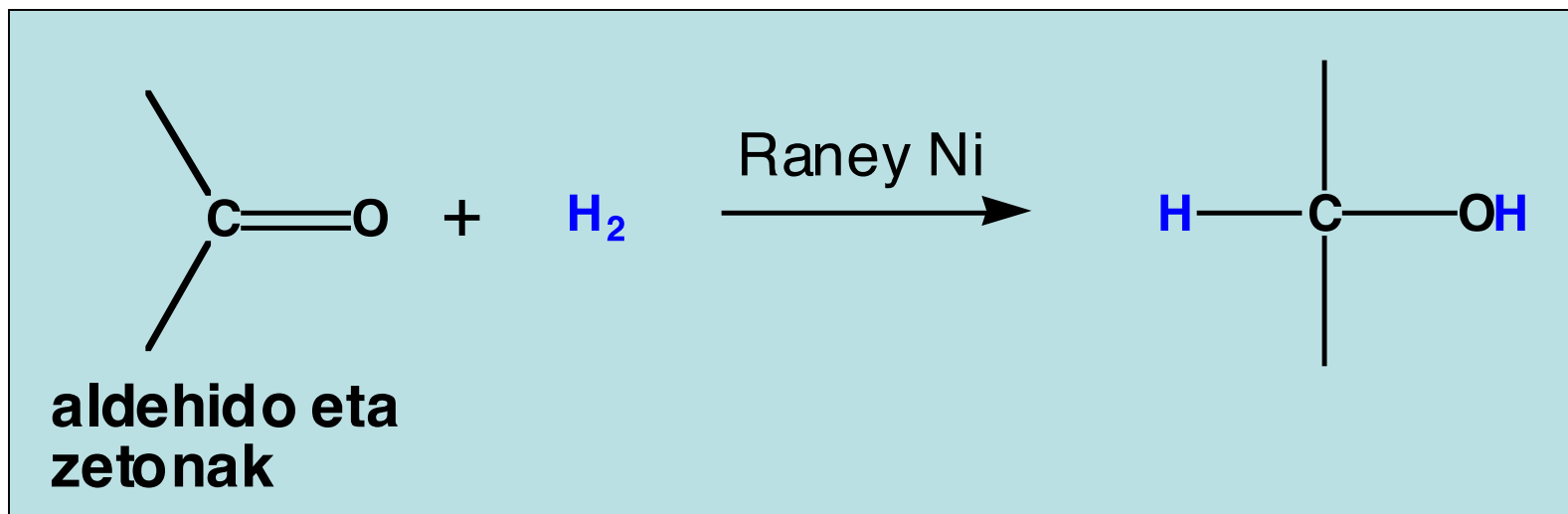
Fuentes de hidruros



El Borohidruro de Sodio es más selectivo y reacciona con aldehídos y cetonas pero no ácidos carboxílicos y ésteres.

El Hidruro de Litio y Aluminio en cambio reduce todos los carbonilos.

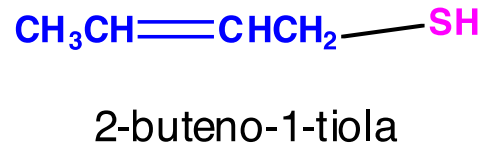
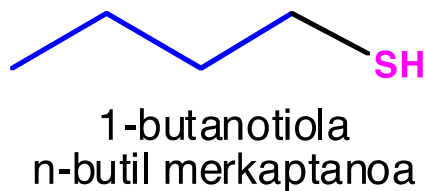
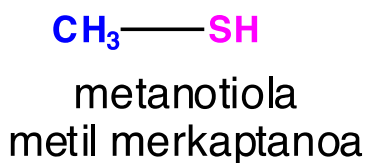
Hidrogenación catalítica de aldehidos y cetonas



Nota: Así reducimos también los dobles enlaces. Si la molécula tiene dobles enlaces mejor usar NaBH₄.

TIOLES (MERCAPTANOS)

Parecen alcoholes, pero el grupo **-SH** ha substituído al -OH. La IUPAC usa el sufijo **-tiol** para nombrarlos . También se conocen como **Mercaptanos**, ya que forman derivados estables con el mercurio.



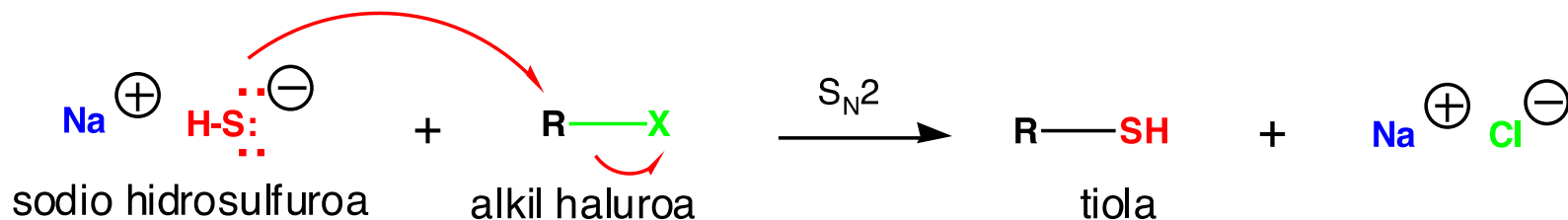
Características de los Tioles

Su olor es característico. El mal olor de la mofeta se debe al 3-metil-1-butanotiol y al 2-buten-1-ol. Al gas natural se le añade etanotiol para que pueda ser detectado si hay una fuga.

Aunque el oxígeno es más electronegativo, los tioles son más ácidos que los alcoholes. Por un lado los enlaces S-H son más débiles que los O-H y por tanto se rompen con más facilidad. Por otra parte el **anión tiolato** ($R-S^-$) puede estabilizar mejor la carga positiva al ser el azufre de mayor tamaño.

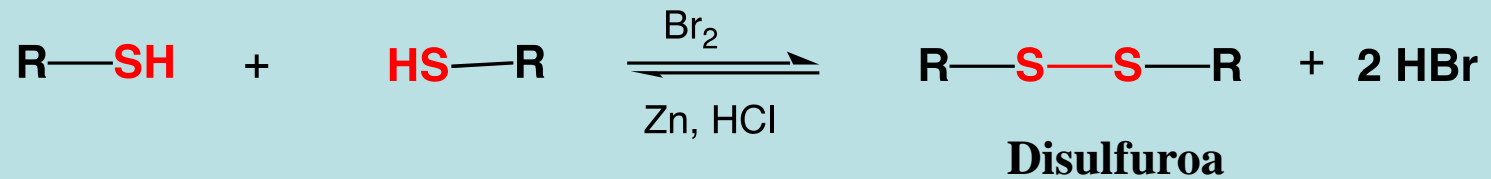
Síntesis de tioles

Los tioles se pueden preparar mediante una reacción de hidrosulfuro sódico y alquil haluro no impedidos mediante una reacción S_N2 . Siendo el Tiol nucleófilo lo utilizamos en exceso para evitar la segunda alquilación (R-S-R).



Reacciones de Tioles

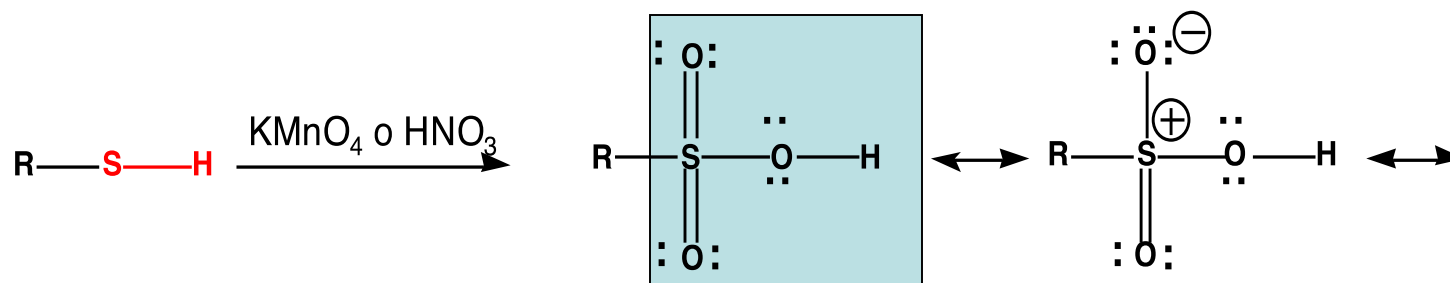
Oxidación suave: se generan disulfuros



Garrantzi haundikoa proteinen kimikan!

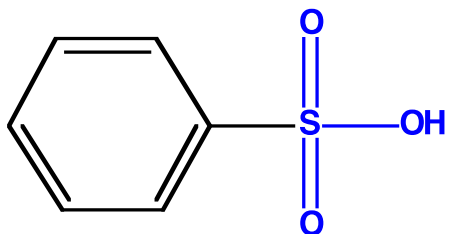
Reacciones de Tioles

Oxidación fuerte: se obtienen ácidos sulfónicos

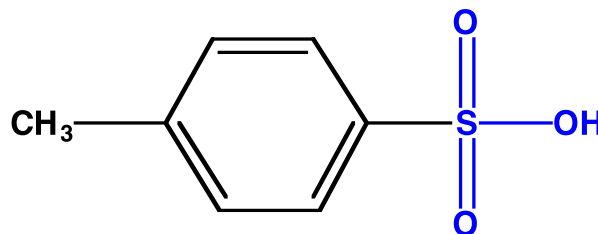


Zabaldutako oktetoa

AZIDO SULFONIKOA



Azido bentzenosulfonikoa



Azido p-toluensulfonikoa