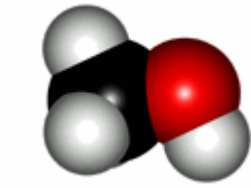
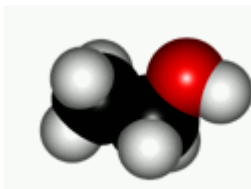
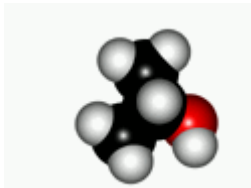
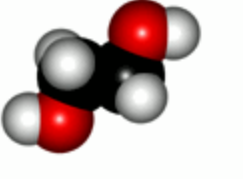


---

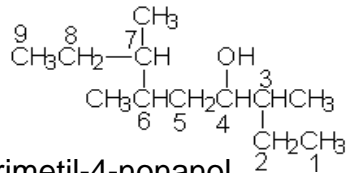

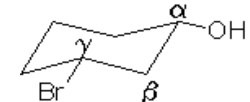
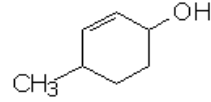
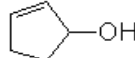
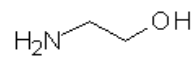
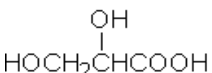
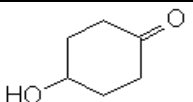
# TEMA 10

---

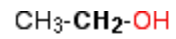
## ALCOHOLES Y FENOLES

$\text{CH}_3\text{OH}$ Metanol		<p>Se denomina alcohol de madera porque se obtiene de ella por destilación seca. Se utiliza como disolvente para pinturas y como combustible. Es muy venenoso y produce ceguera cuando se ingieren o inhalan pequeñas cantidades. Una dosis de 30 mL resulta letal. Metabólicamente se transforma en formaldehído y ácido fórmico que impide el transporte de oxígeno en la sangre.</p>
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ Étanol		<p>Se obtiene por fermentación de carbohidratos (azúcares y almidón). La fermentación se inhibe al producirse un 15% de alcohol. Para conseguir licores es necesaria la destilación (forma un azeótropo con el agua de composición 95:5 alcohol/agua). Para evitar el consumo se adicionan sustancias desnaturalizadoras. Es muy venenoso y produce la muerte a concentraciones superiores al 0.4% en sangre. Se metaboliza en el hígado a razón de 10 mL/hora. Se utiliza como antídoto contra el envenenamiento por metanol o etilenglicol.</p>
$\begin{array}{l} \text{H}_3\text{C} \\   \\ \text{CHOH} \\   \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$ Isopropanol		<p>Se mezcla con agua y todos los disolventes orgánicos. Se emplea como antihielo, disolvente, limpiador, deshidratante, agente de extracción, intermedio de síntesis y antiséptico. Es un producto tóxico por vía oral, inhalación o ingestión.</p>
$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-OH} \\   \\ \text{CH}_2\text{-OH} \end{array}$ Etilenglicol	 <p>Enlace de hidrógeno <b>intramolecular</b> en verde</p>	<p>Recibió el nombre de glicol porque Wurtz, que lo descubrió en 1855, notó un cierto sabor dulce. Se utiliza como disolvente, anticongelante, fluido hidráulico, intermedio de síntesis de explosivos, plastificantes, resinas, fibras y ceras sintéticas. Es tóxico por ingestión.</p>

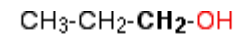
# 1.- NOMENCLATURA

Función principal	Función secundaria	
<ul style="list-style-type: none"> <li>•La cadena principal es la más larga que contenga el grupo hidroxilo (OH).</li> <li>•El nombre de la cadena principal se hace terminar en -ol.</li> <li>•El número localizador del grupo OH debe ser el más pequeño posible.</li> <li>•Pueden utilizarse nombres no sistemáticos en alcoholes simples.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>•Cada OH presente se nombra como hidroxilo.</li> <li>•Si hay varios grupos OH se utilizan los prefijos di-, tri-, tetra-, etc.</li> <li>•El (Los) número(s) localizador(es) debe(n) ser lo más pequeño(s) posible respecto de la posición de la función principal.</li> </ul>	
 <p>3,6,7-Trimetil-4-nonanol</p>	 <p>Ciclohexanol</p>	 <p><i>cis</i>-3-bromociclohexanol</p>
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ <p>3-Buten-1-ol</p>	 <p>4-Metil-2-ciclohexen-1-ol</p>	 <p>3-Ciclopentenol</p>
 <p>2-Aminoetanol</p>	 <p>Ácido 2,3-dihidroxiopropiónico</p>	 <p>4-Hidroxiciclohexanona</p>

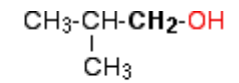
## ALCOHOLES PRIMARIOS



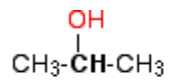
ethanol



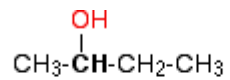
propan-1-ol



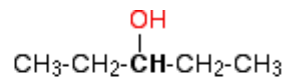
2-methylpropan-1-ol



propan-2-ol



butan-2-ol

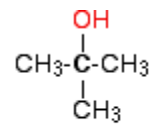


pentan-3-ol

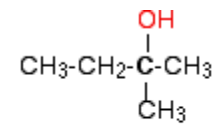
## ALCOHOLES SECUNDARIOS



## ALCOHOLES TERCIARIOS

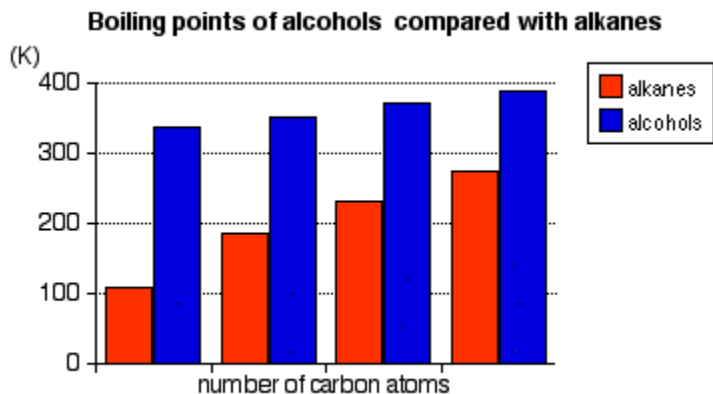


2-methylpropan-2-ol



2-methylbutan-2-ol

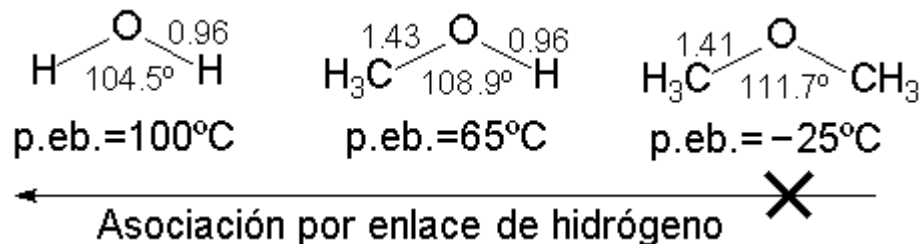
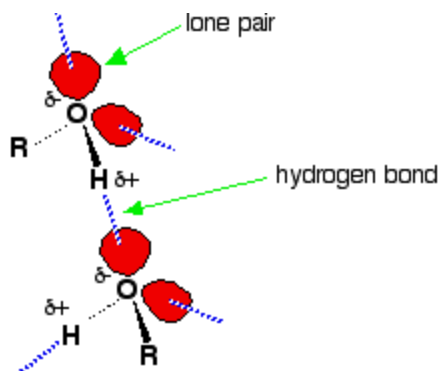
## 2.- PROPIEDADES FÍSICAS Y DE ENLACE



**Punto de ebullición** mayor que el de los alcanos con igual número de átomos de carbono.

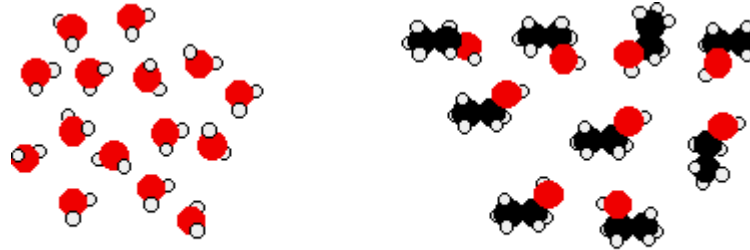
Punto de ebullición aumenta con número de carbonos

Entre las moléculas de alcohol hay enlaces por puentes de hidrógeno. En los alcanos las únicas fuerzas intermoleculares son las de dispersión de London

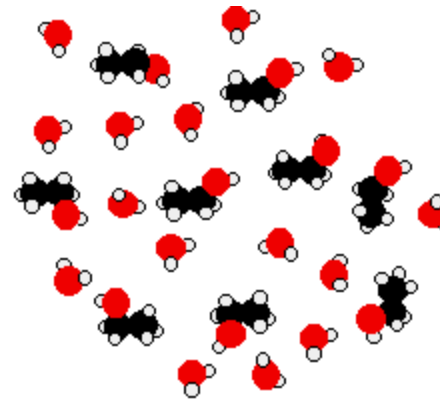


## Solubilidad en agua

Los alcoholes pequeños son muy solubles en agua. Los enlaces por puente de hidrógeno que hay en las sustancias puras son sustituidos por nuevos enlaces entre las moléculas de alcohol y de agua. El proceso aumenta la entropía y es favorable energéticamente



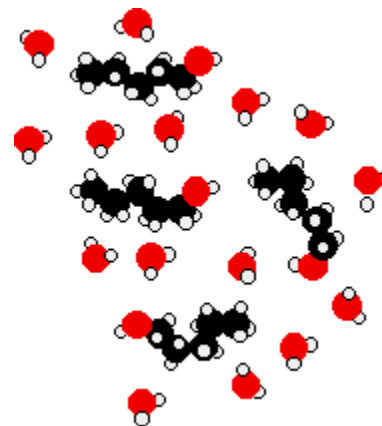
Both of these are held together mainly by hydrogen bonding.



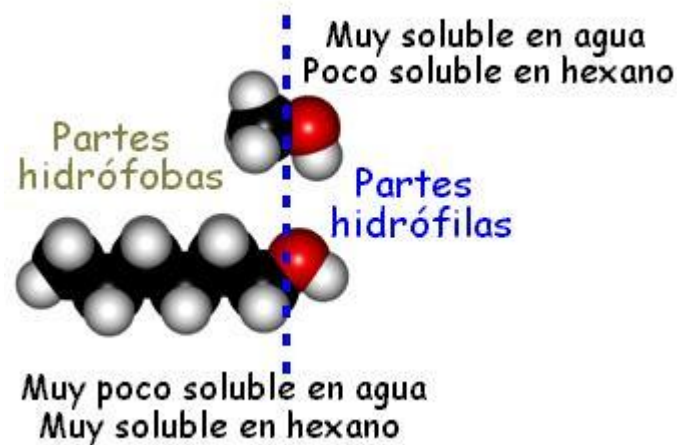
New hydrogen bonds are set up between ethanol and water molecules.

En los alcoholes grandes, la cadena carbonada dificulta la formación de puentes de hidrógeno, provocando que el fenómeno sea desfavorable energéticamente.

Los puentes de hidrógeno rotos en las sustancias puras no son sustituidos por nuevos puentes

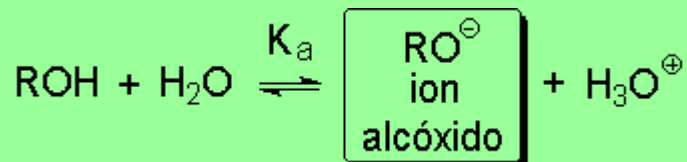


El grupo hidroxilo confiere polaridad a la molécula y posibilidad de formar enlaces de hidrógeno. La parte carbonada es apolar y resulta hidrófoba. Cuanto mayor es la longitud del alcohol su solubilidad en agua disminuye y aumenta en disolventes poco polares.



Compuesto	IUPAC	Común	p.f. (°C)	p.eb. (°C)	solub. en agua	NaCl
$\text{CH}_3\text{OH}$	Metanol	Alcohol metílico	-97.8	65.0	Infinita	14g/L
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	Etanol	Alcohol etílico	-114.7	78.5	Infinita	0.6g/L
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}$	1-Propanol	Alcohol propílico	-126.5	97.4	Infinita	0.1g/L
$\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$	2-Propanol	Isopropanol	-89.5	82.4	Infinita	
$\text{CH}_3\text{CHClCH}_3$	2-Cloro- propano	Cloruro de isopropilo	-117.2	35.7	3.1 g/L	
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$	Propano		-187.7	-42.1	0.038 g/L	
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{OH}$	1-Butanol	Alcohol butílico	-89.5	117.3	80 g/L	
$(\text{CH}_3)_3\text{COH}$	2-Metil-2- propanol	Alcohol <i>terc</i> -butílico	25.5	82.2	Infinita	
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{OH}$	1-Pentanol	Alcohol pentílico	-79	138	22 g/L	
$(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{OH}$	2,2-Dimetil- 1-propanol	Alcohol neopentílico	53	114	Infinita	

### 3.- PROPIEDADES ÁCIDO-BASE

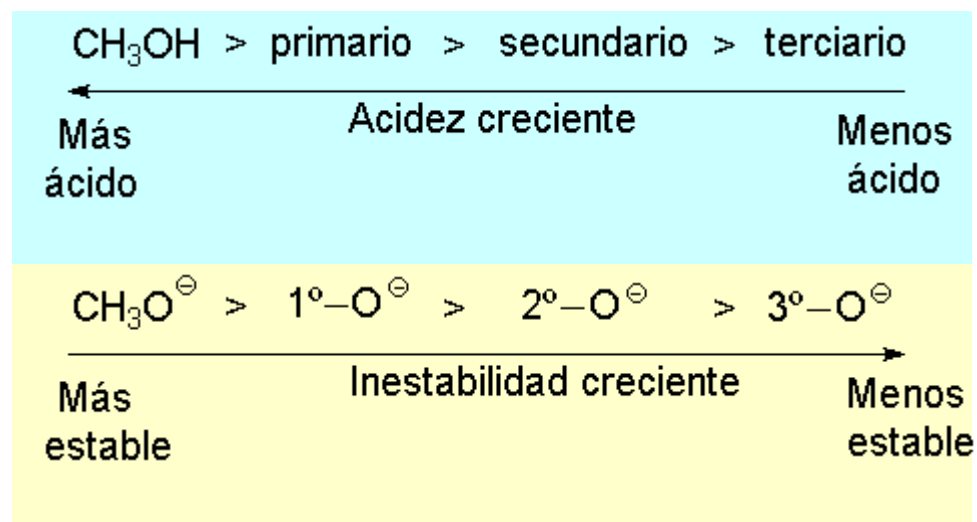


$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^\oplus][\text{RO}^\ominus]}{[\text{ROH}]}$$

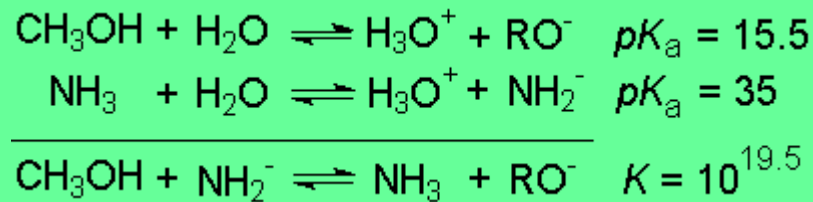
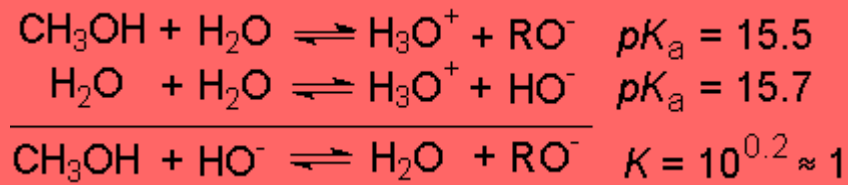
$$pK_a = -\log K_a$$

ROH	$pK_a$	Otros ácidos	$pK_a$
H	15.7	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-5
CH <sub>3</sub>	15.5	HCl	-2.2
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>	15.9	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	2.2
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH	17.1	HF	3.2
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C	18.0	CH <sub>3</sub> COOH	4.8
ClCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	14.3	H <sub>2</sub> S	7.0
CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>	12.4	ClOH	7.5
CF <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	14.6	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	10.0
		H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	11.6

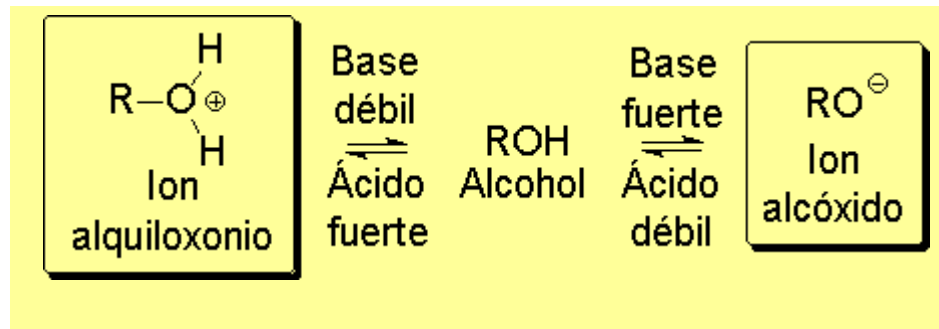
La acidez de un alcohol se puede establecer cualitativamente observando la estabilidad del ion alcóxido correspondiente.



Se necesitan bases relativamente fuertes para convertir los alcoholes en sus bases conjugadas, los iones alcóxido:



Los alcoholes son **anfóteros** porque los pares de electrones libres sobre el oxígeno hacen que sean básicos si se enfrentan a ácidos suficientemente fuertes.



## 4.- PREPARACIÓN DE ALCOHOLES

Los alcoholes pueden prepararse siguiendo tres métodos principales:

Sustitución nucleófila

Reducción de compuestos carbonílicos

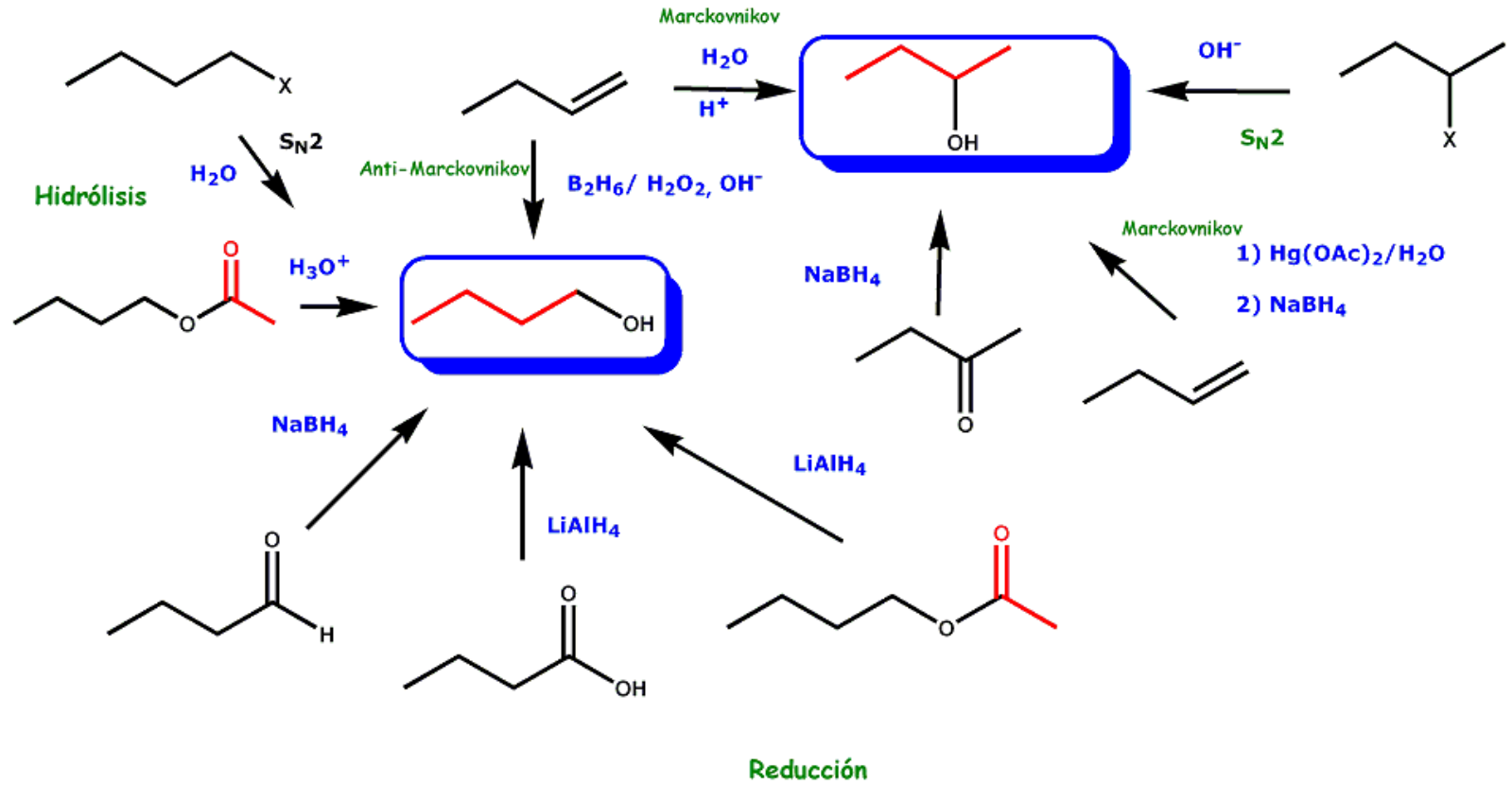
Adición de compuestos organometálicos a aldehídos y cetonas

Existen otros dos métodos, que suponen la *adición formal* de agua a olefinas:

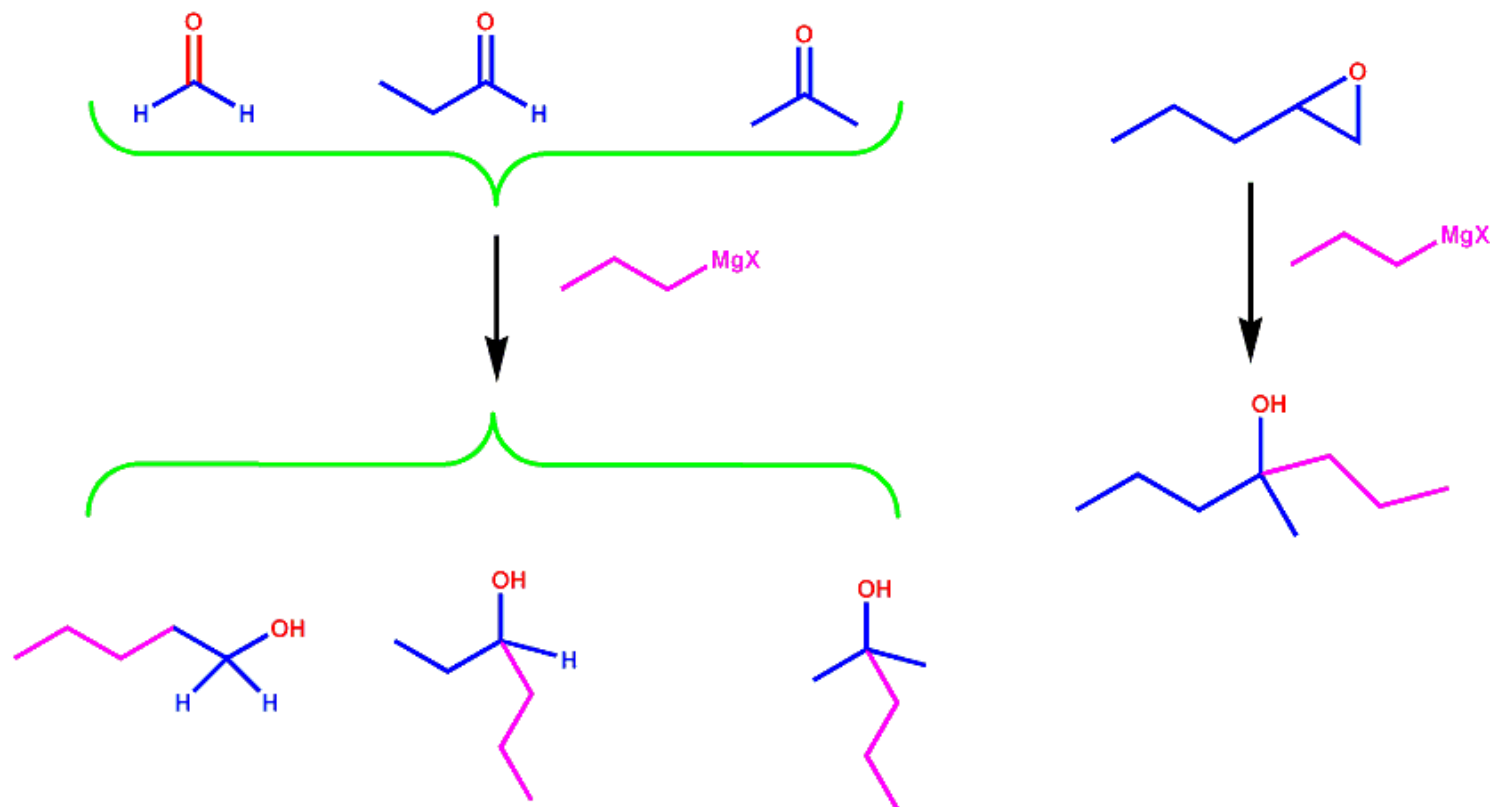
- 1) La reacción de oximercuriación-demercuriación y
- 2) la reacción de hidrobtoración-oxidación.

Ambas serán estudiadas en el capítulo de los alquenos.

## Reacciones con mantenimiento del esqueleto

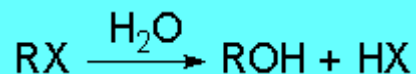


## Reacciones con modificación del esqueleto carbonado



## 4.1.- PREPARACIÓN DE ALCOHOLES POR SUSTITUCIÓN NUCLEOFÍLICA

Para ocasionar la sustitución de un grupo buen saliente por un OH puede emplearse como nucleófilo el agua (hidrólisis) o el ión hidróxido:

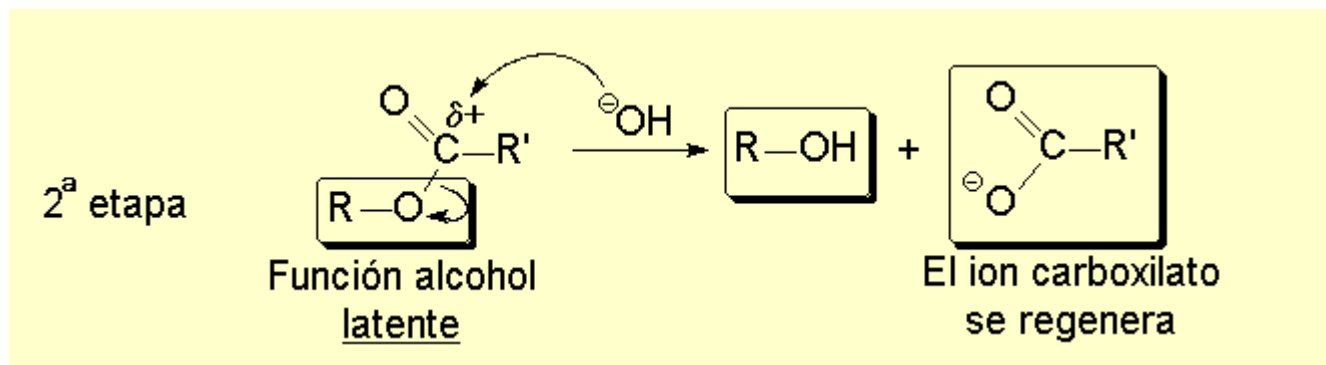
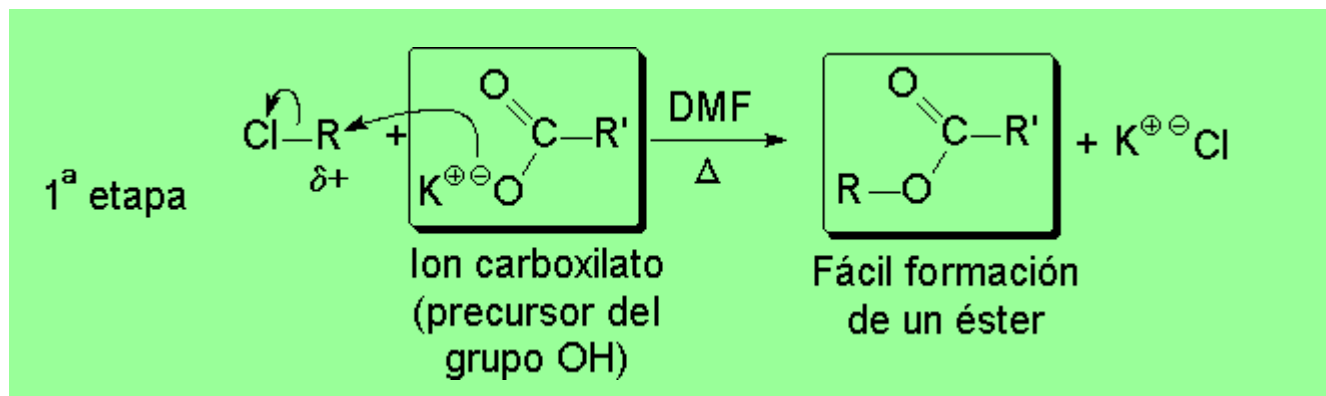


El ión hidróxido es un nucleófilo (¡y una base!) más fuerte que el agua y los resultados de la sustitución pueden ser diferentes dependiendo de la estructura del sustrato de partida.

Haloalcano	H <sub>2</sub> O	HO <sup>-</sup>
Metil	No reacciona	S <sub>N</sub>
Primario no impedido	No reacciona	S <sub>N</sub>
Primario ramificado	No reacciona	S <sub>N</sub> , E2
Secundario	S <sub>N</sub> 1 lenta, E1	S <sub>N</sub> 2, E2
Terciario	S <sub>N</sub> 1, E1	E2

En general, este método no es útil para obtener alcoholes.

Pero existe una alternativa importante: realizar la sustitución con una función **precursora** del grupo hidroxilo. El grupo OH permanece **latente** durante la primera etapa de la reacción hasta la segunda, donde es **revelado**.

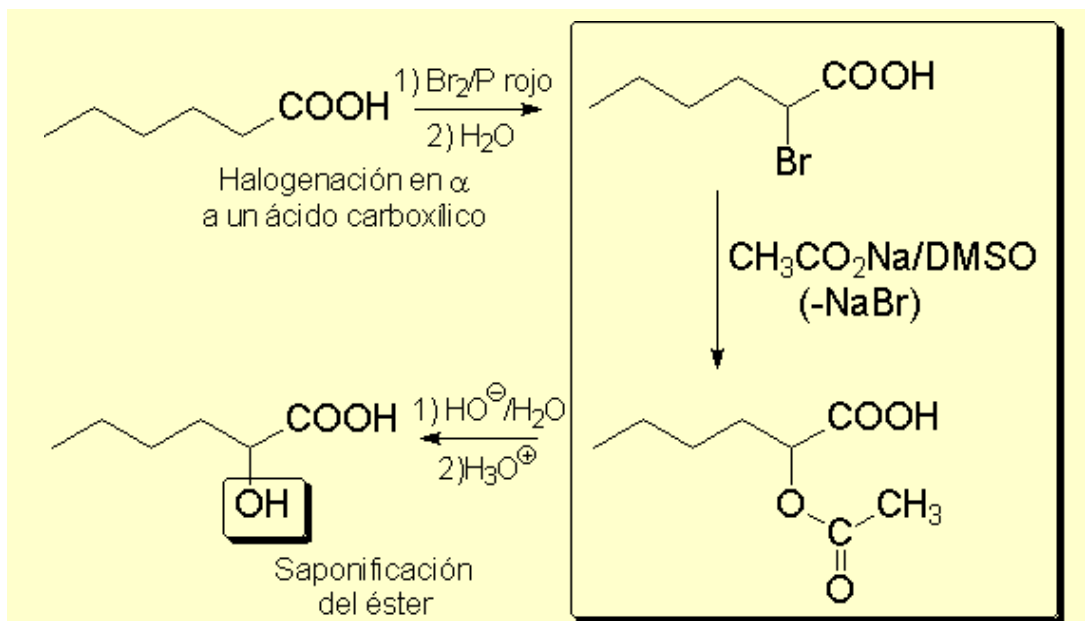


El ion carboxilato es un buen nucleófilo (¡pero una base muy débil!) y la reacción de sustitución tiene lugar con mejores resultados:

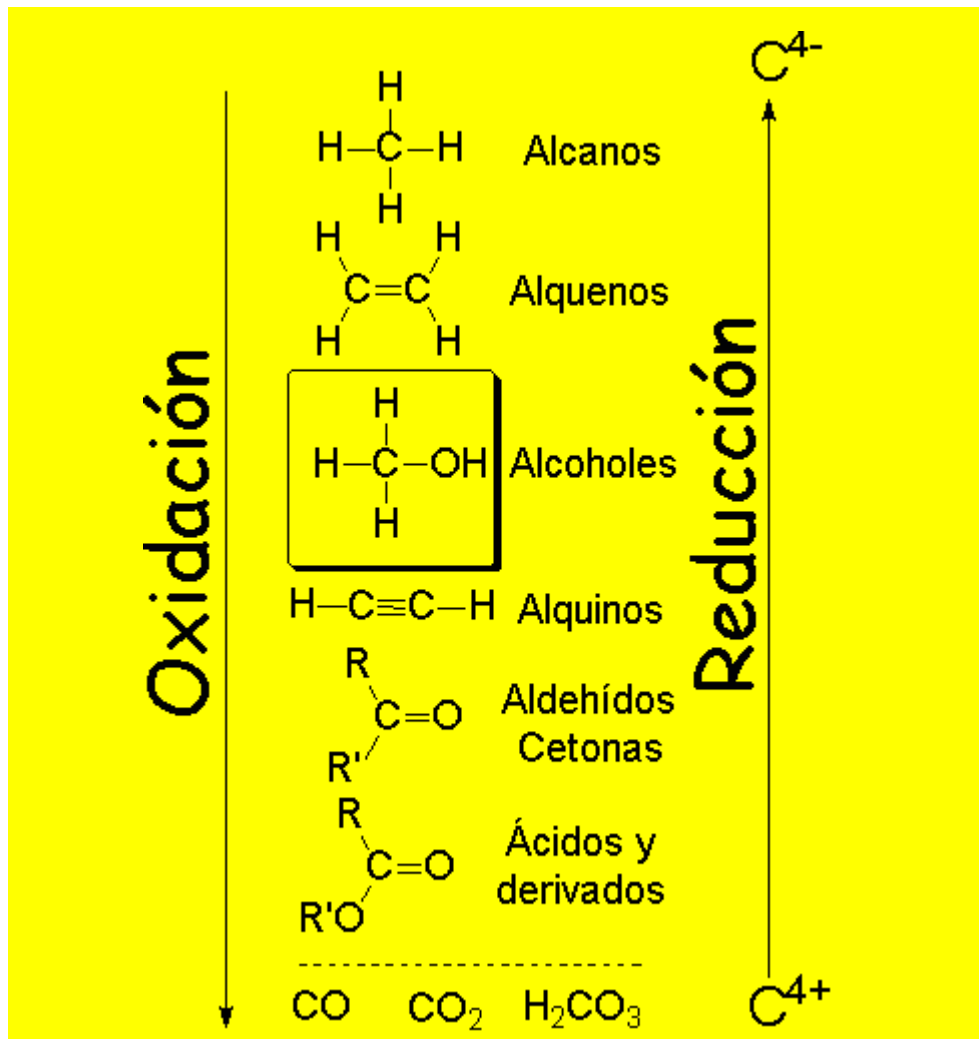
La menor basicidad del nucleófilo hace que la competencia de la reacción de eliminación sea mucho menor.

Mira un ejemplo práctico:

Haloalcano	RCOO <sup>-</sup>
Metil	S <sub>N</sub>
Primario no impedido	S <sub>N</sub>
Primario ramificado	S <sub>N</sub>
Secundario	S <sub>N</sub> 2
Terciario	S <sub>N</sub> 1, E1



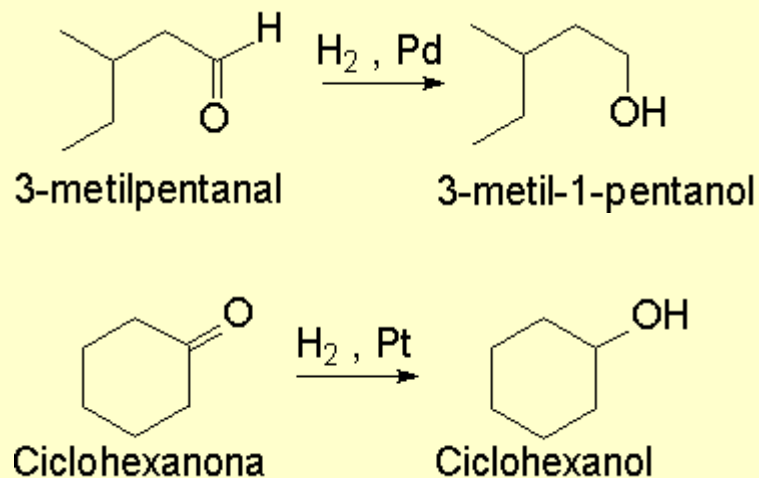
## 4.2.- PREPARACIÓN DE ALCOHOLES POR REDUCCIÓN DE COMPUESTOS CARBONÍLICOS



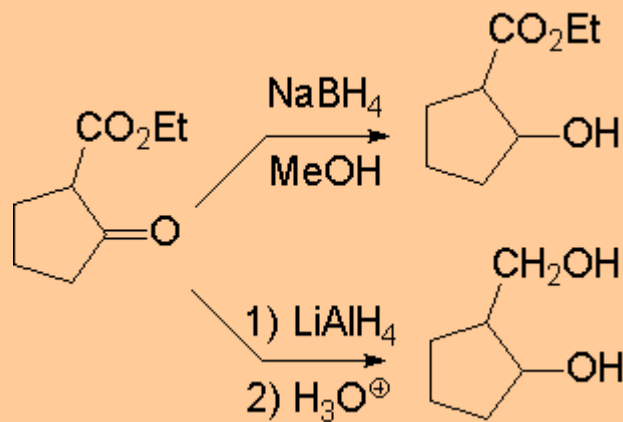
En los diferentes compuestos orgánicos el carbono posee un estado de oxidación diferente. Por tanto, puede pensarse que unas funciones orgánicas pueden obtenerse de otras por oxidación o reducción. Dependiendo de dónde nos encontremos en el "árbol redox" y a dónde queramos ir utilizaremos una u otra.

La reducción de aldehídos y cetonas puede llevarse a cabo de dos maneras distintas:

### Hidrogenación catalítica



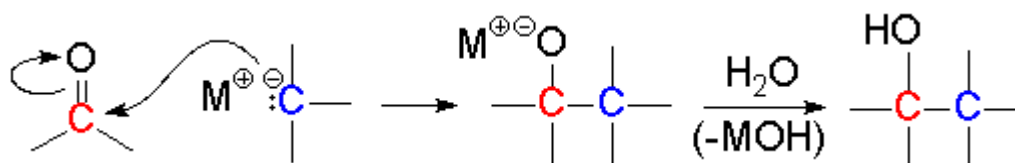
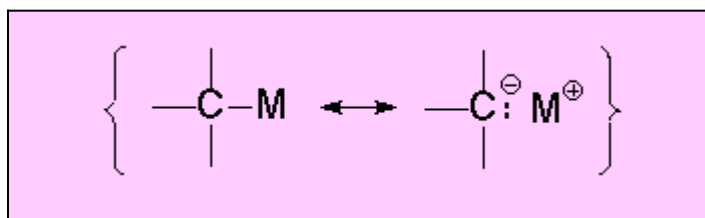
### Reducción con hidruros



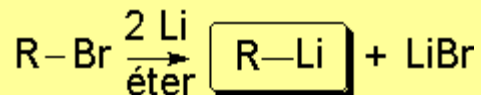
Los dos hidruros más importantes son el borohidruro sódico y el hidruro de litio y aluminio. Éste último es **más reactivo** y, como puede verse, **menos selectivo**.

### 4.3.- PREPARACIÓN DE ALCOHOLES POR ADICIÓN DE ORGANOMETÁLICOS A ALDEHIDOS Y CETONAS

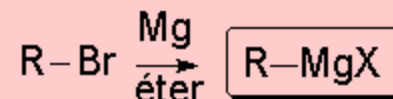
Un carbono unido a un metal, mucho menos electronegativo que él, se convierte en un centro rico en electrones y, por tanto, nucleófilo. El enlace C-M es muy polar.



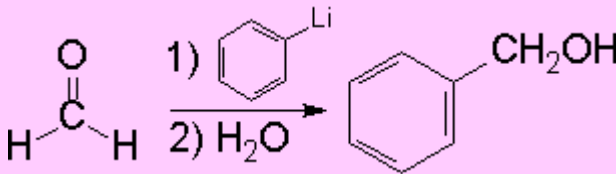
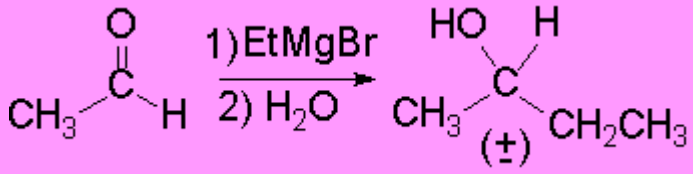
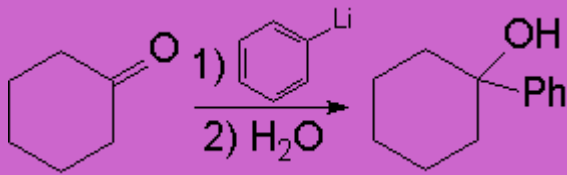
**Reactivos organolíticos**



**Compuestos organomagnésicos  
(Reactivos de Grignard)**

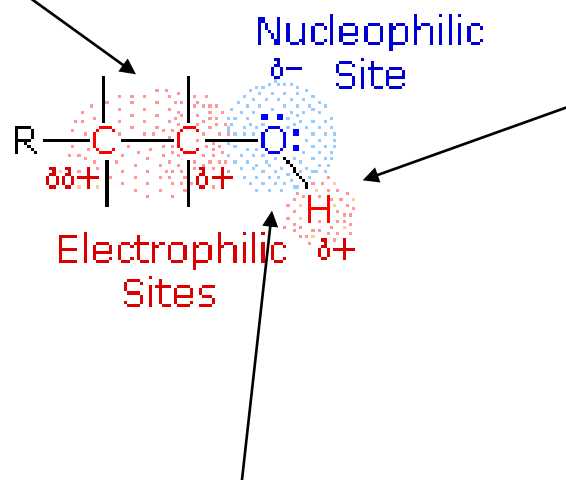


Dependiendo de la estructura del grupo carbonilo, el alcohol resultante es más o menos sustituido:

Carbonilo	Alcohol resultante	Ejemplos
formaldehído	primario	 <p>Reaction of formaldehyde (<math>\text{H}-\text{C}(=\text{O})-\text{H}</math>) with phenyl lithium (<math>\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}</math>) followed by water (<math>\text{H}_2\text{O}</math>) yields benzyl alcohol (<math>\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}</math>).</p>
aldehído	secundario	 <p>Reaction of acetaldehyde (<math>\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})-\text{H}</math>) with ethylmagnesium bromide (<math>\text{EtMgBr}</math>) followed by water (<math>\text{H}_2\text{O}</math>) yields 2-butanol (<math>\text{CH}_3-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2\text{CH}_3</math>).</p>
cetona	terciario	 <p>Reaction of cyclohexanone (<math>\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}</math>) with phenyl lithium (<math>\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}</math>) followed by water (<math>\text{H}_2\text{O}</math>) yields 1-phenylcyclohexanol (<math>\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OH}</math> with a phenyl group).</p>

## 5.- REACTIVIDAD DE ALCOHOLES

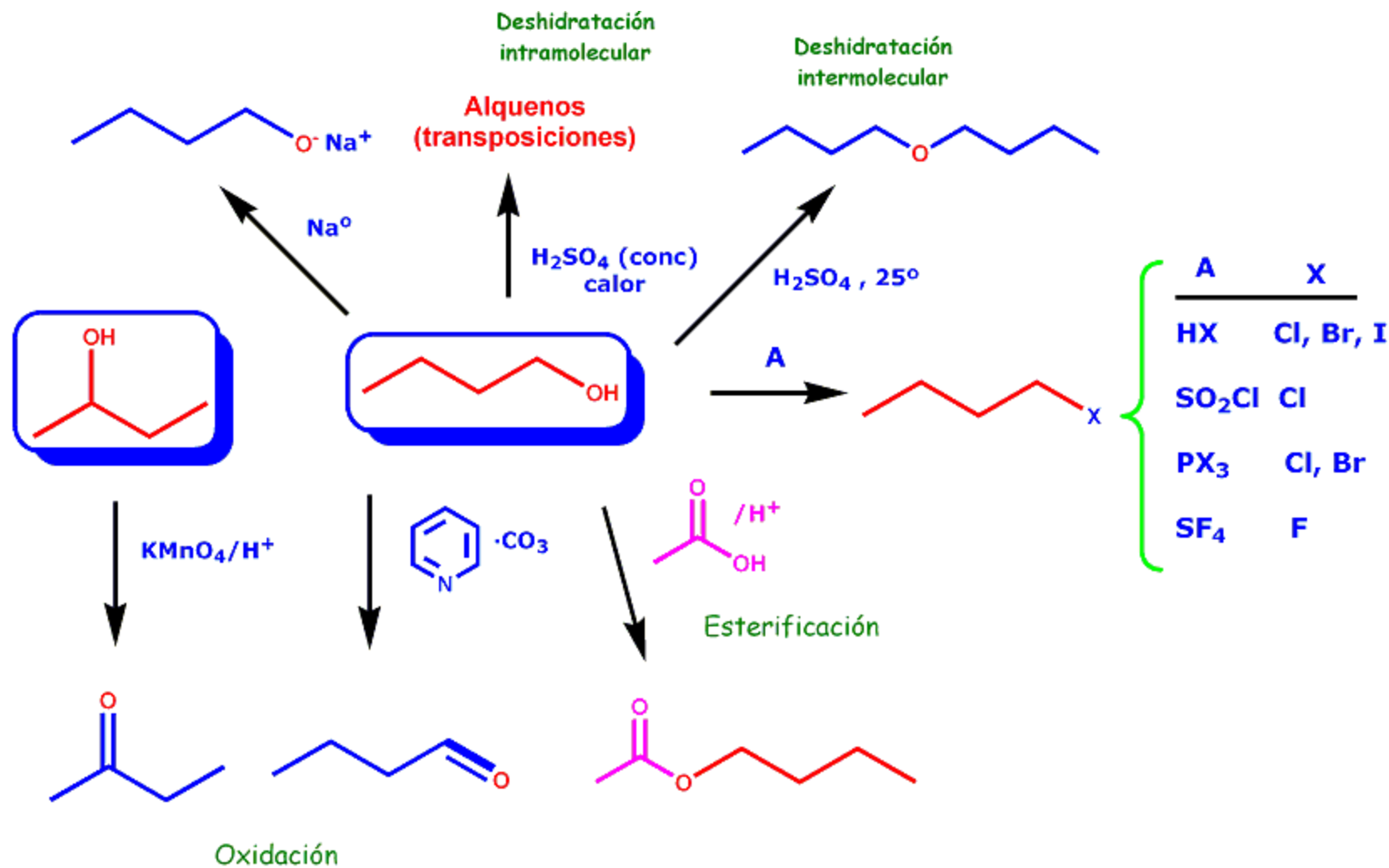
Eliminación



Sustitución del hidrógeno del grupo  $-OH$

(Sustitución electrofílica en el Oxígeno)

Sustitución nucleofílica del grupo  $-OH$



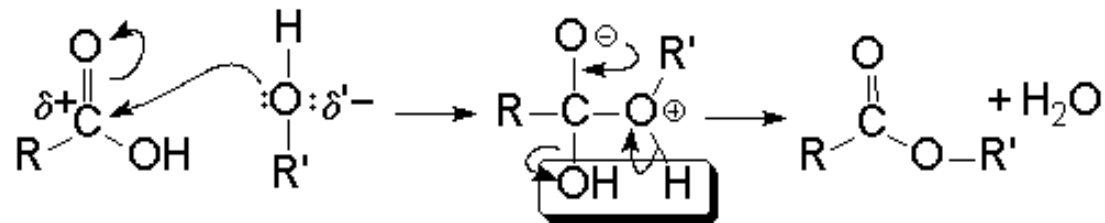
## 5.1.- ESTERIFICACIÓN DE ALCOHOLES

Es la reacción más importante de sustitución del H del grupo -OH

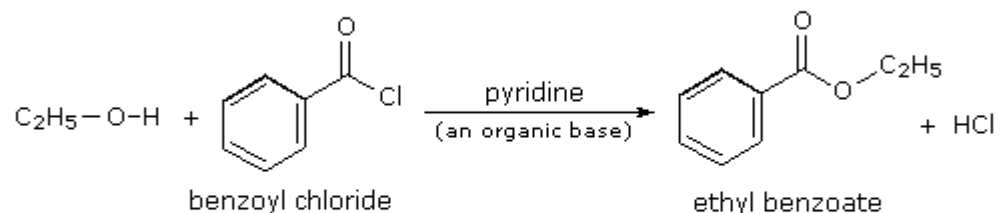
Ésteres orgánicos		Ésteres inorgánicos	
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{OH} \end{array}$ <p>Ácido carboxílico</p>	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{S}-\text{OH} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$ <p>Ácido sulfónico</p>	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{HO}-\text{Cr}-\text{OH} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$ <p>Ácido crómico</p>	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{HO}-\text{P}-\text{OH} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{array}$ <p>Ácido fosfórico</p>
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{O}-\text{R}' \end{array}$ <p>Carboxilato de alquilo</p>	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{S}-\text{O}-\text{R}' \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$ <p>Sulfonato de alquilo</p>	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{HO}-\text{Cr}-\text{O}-\text{R}' \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$ <p>Cromato de alquilo</p>	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{HO}-\text{P}-\text{O}-\text{R}' \\ \parallel \\ \text{OH} \end{array}$ <p>Fosfato de alquilo</p>



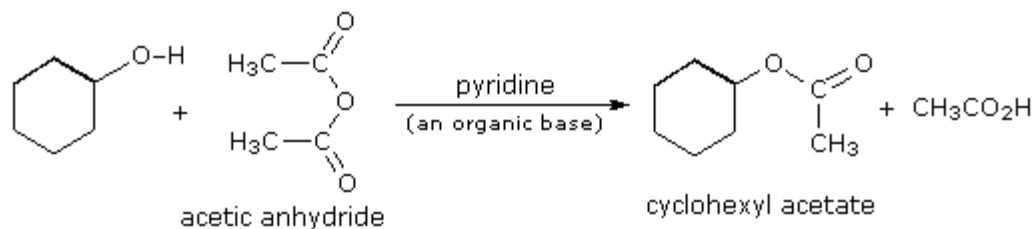
El átomo central de los diversos ácidos tiene tantos oxígenos a su alrededor que queda con una importante deficiencia electrónica. Por ello, puede ser atacado por los pares no compartidos del oxígeno alcohólico



La reacción puede producirse con cloruros o anhídridos de ácido



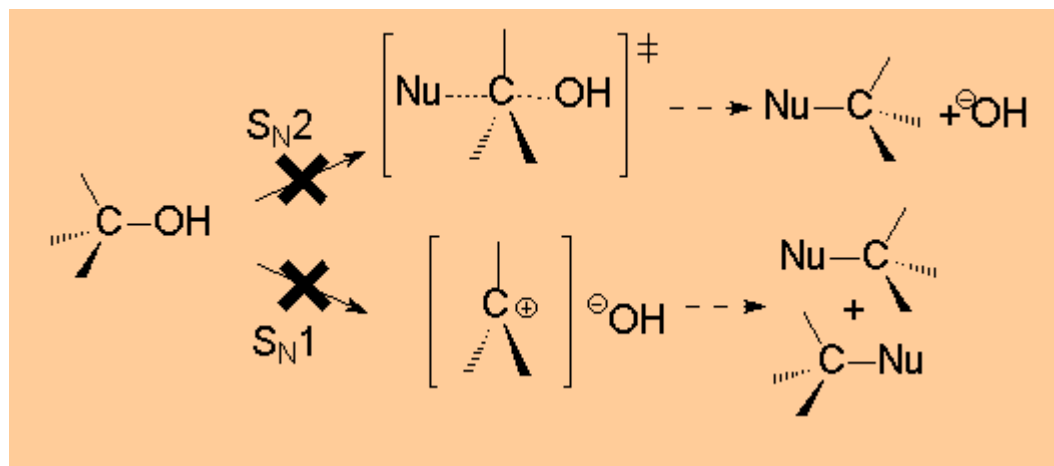
The pyridine combines with the HCl produced in this reaction.



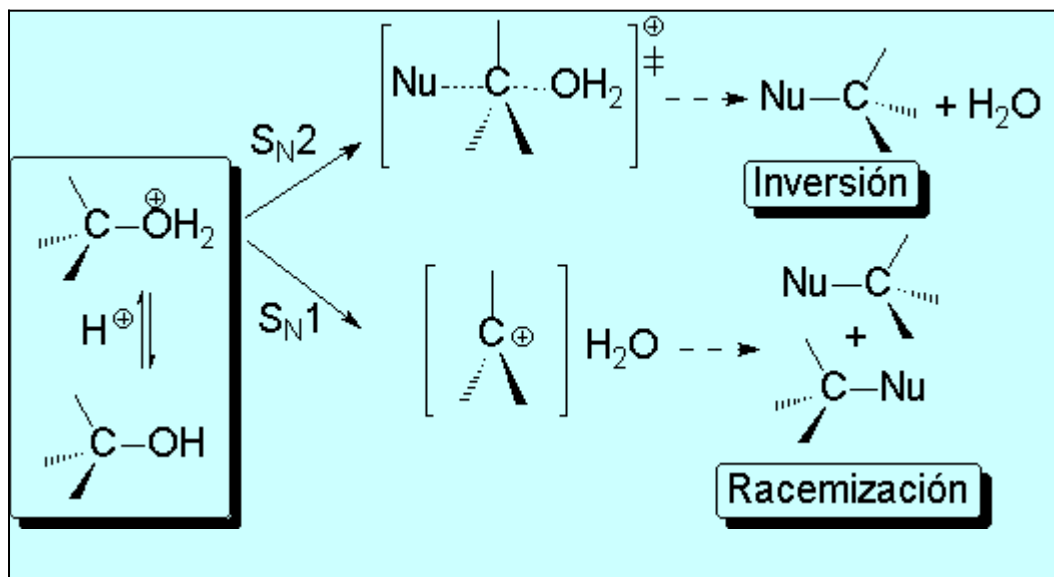
The pyridine combines with the acetic acid produced in this reaction.

## 5.2.- SUSTITUCIÓN EL GRUPO -OH

El grupo hidroxilo es un mal grupo saliente:



Es necesario tratar el alcohol previamente con un ácido para que se protone y el grupo saliente sea, en realidad, una molécula de agua:



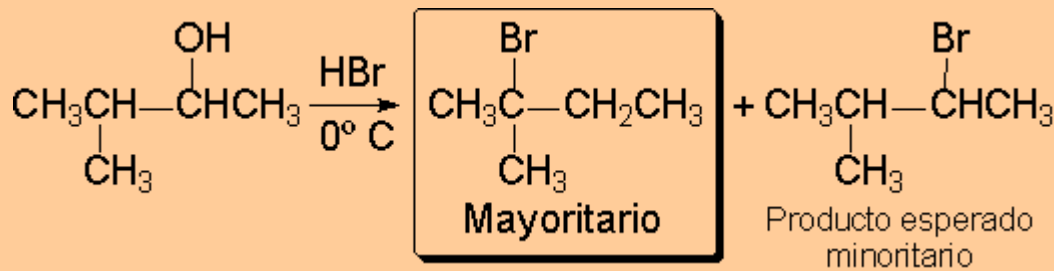
La fuerte polarización del enlace C-O que provoca la protonación hace que se debilite, facilitando la ruptura heterolítica espontánea. Por ello el mecanismo más probable es el unimolecular. Como es habitual, la eliminación siempre estará en **competencia** con la sustitución:

Ion alquiloxonio	Nucleófilo fuerte (Br <sup>-</sup> , I <sup>-</sup> )	Nucleófilo débil (Cl <sup>-</sup> , HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> )
primario $\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ -\text{C}-\text{OH}_2^{\oplus} \\   \\ \text{H} \end{array}$	S <sub>N</sub> 2	S <sub>N</sub> 2 lenta, E1
secundario $\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ -\text{C}-\text{OH}_2^{\oplus} \\   \end{array}$	S <sub>N</sub> 1	E1
terciario $\begin{array}{c}   \\ -\text{C}-\text{OH}_2^{\oplus} \\   \end{array}$	S <sub>N</sub> 1, E1	E1

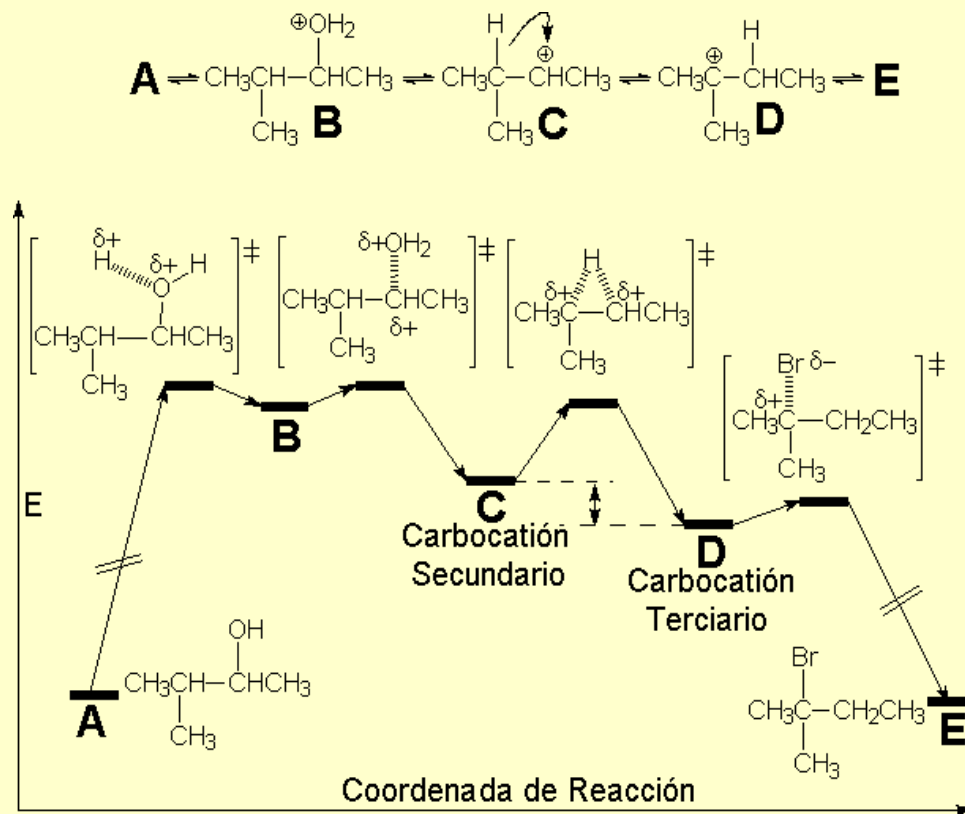
La muy probable producción del carbocatión plantea problemas de **transposición**, es decir, la obtención de productos inesperados.

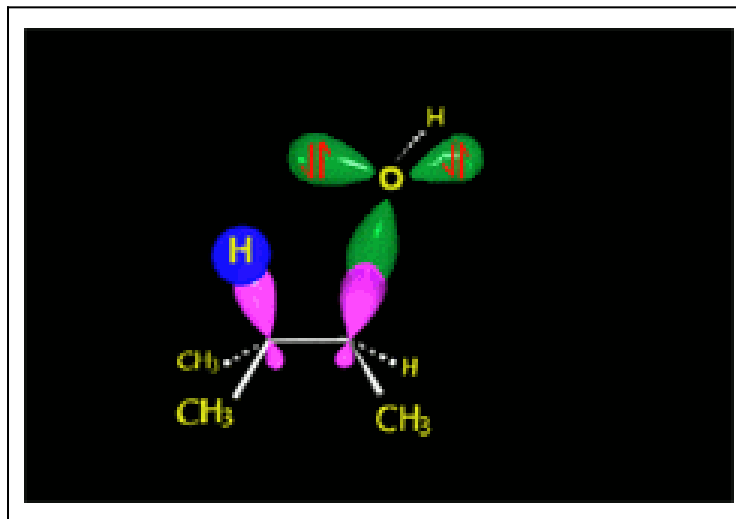
## Transposición de carbocationes

La reacción siguiente tiene un resultado sorpresa:



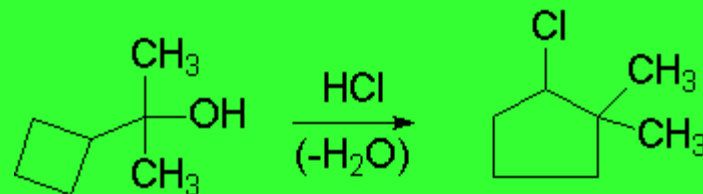
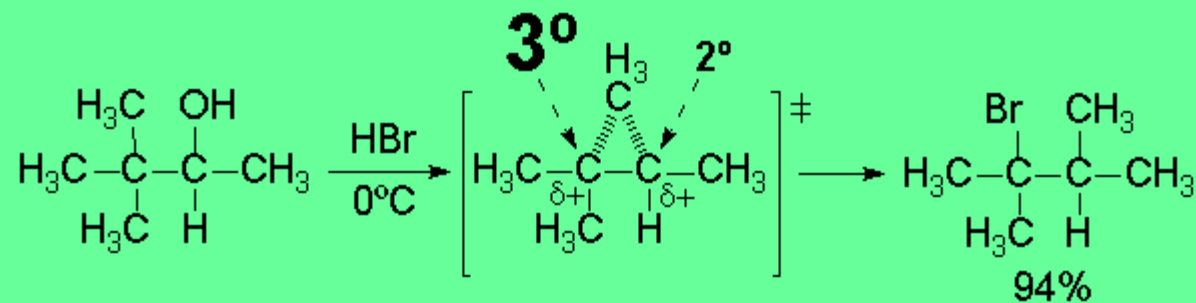
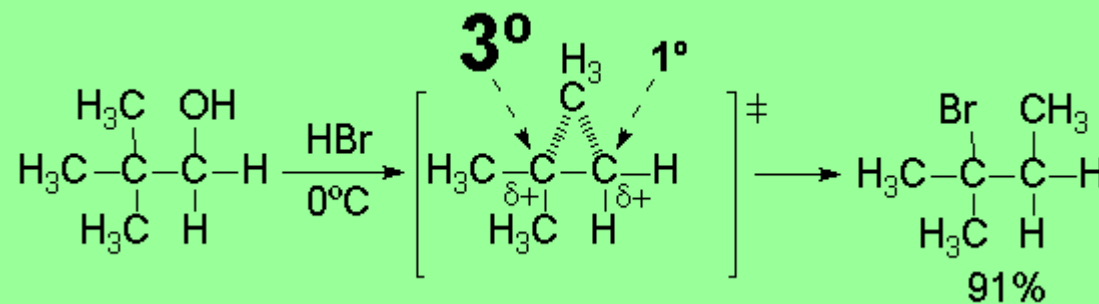
Se ha producido una transposición de hidrógeno a través del mecanismo siguiente:



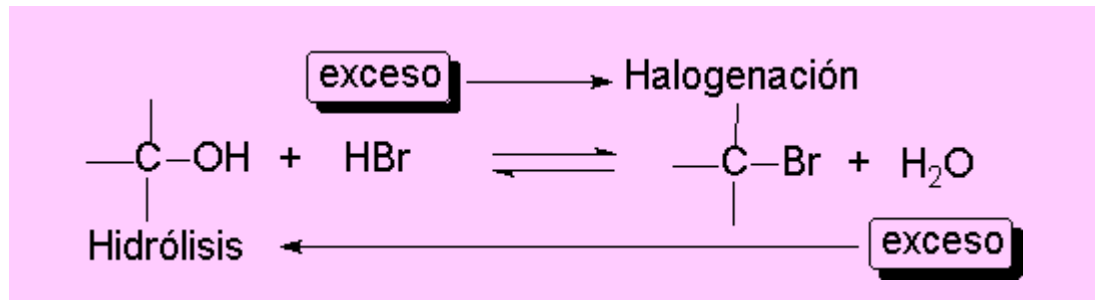


Recordemos que la estabilidad relativa de carbocationes es:  
**Terciario > Secundario > Primario**

También pueden producirse migraciones de grupos alquilo:



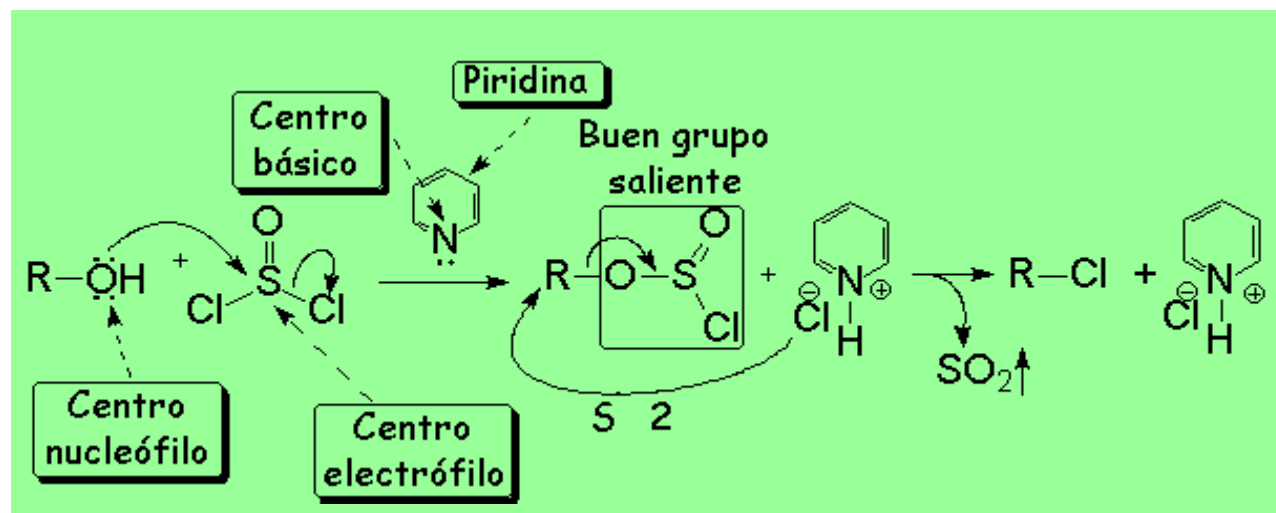
La conversión haluro de alquilo/alcohol es reversible y el desplazamiento del equilibrio dependerá de qué reactivo se encuentra en exceso:



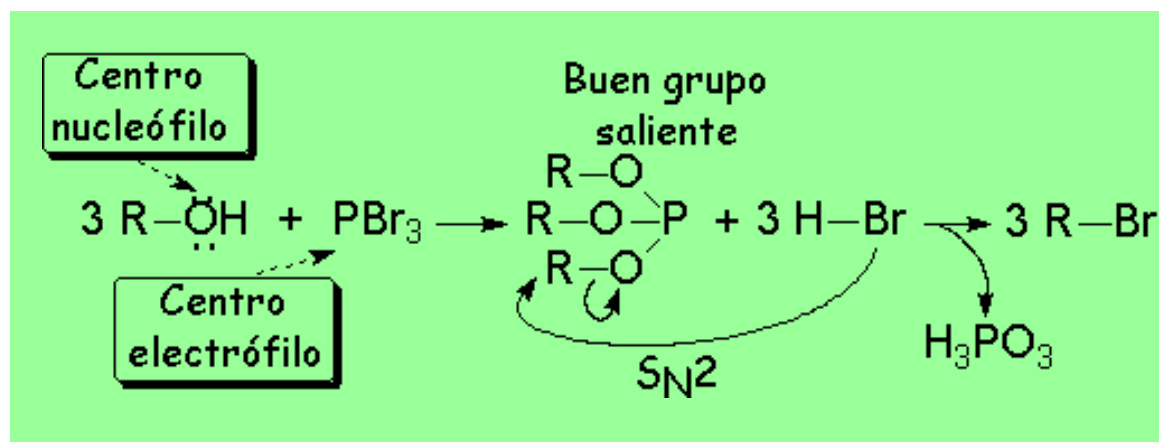
Reactivos útiles para la sustitución de alcoholes por halógeno:

- **Cloruro de tionilo ( $\text{Cl}_2\text{SO}$ ):**
- **Tribromuro de fósforo ( $\text{PBr}_3$ )**

•Cloruro de tionilo ( $\text{Cl}_2\text{SO}$ ):

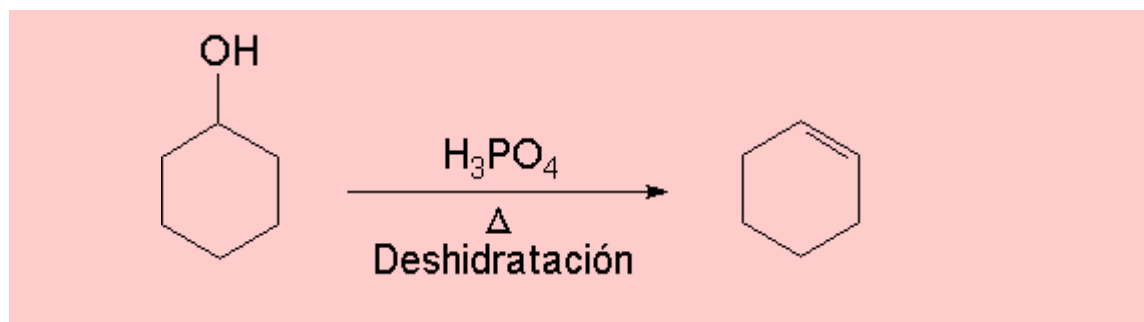


Tribromuro de fósforo ( $\text{PBr}_3$ ):



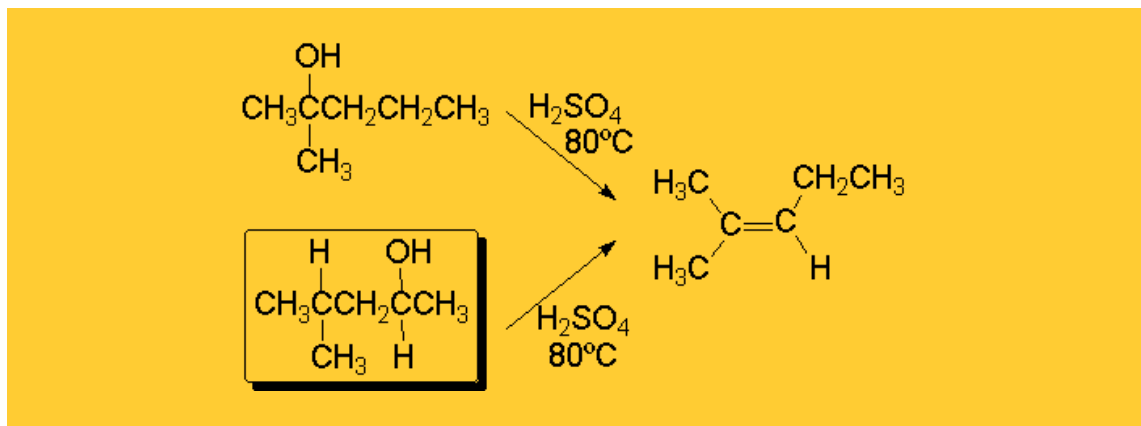
### 5.3.- ELIMINACIÓN EN ALCOHOLES

La eliminación de alcoholes es un buen método de preparación de alquenos:

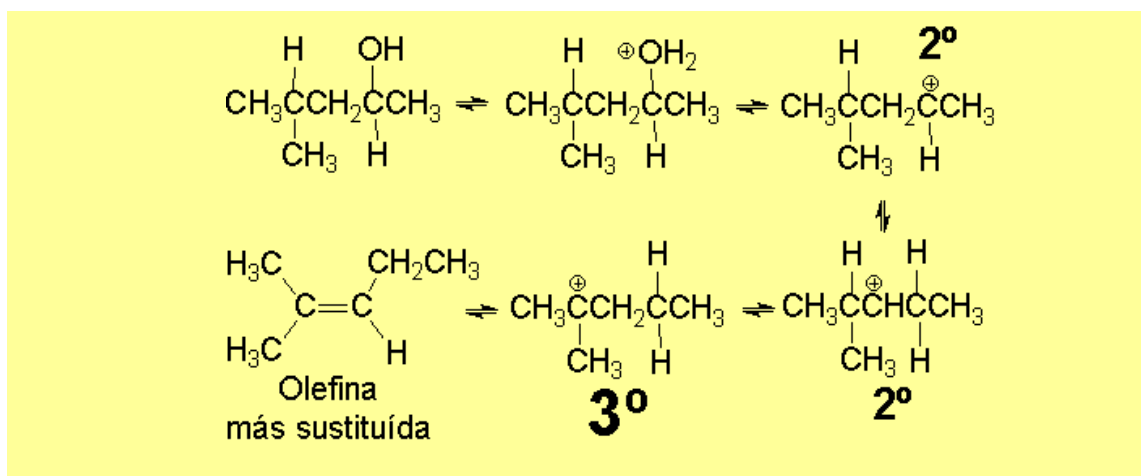


Las reacciones de eliminación suelen llevarse a cabo a temperaturas elevadas.

Si la eliminación es E1, que es lo más frecuente, también puede haber sorpresas debido a las transposiciones de carbocationes:



El mecanismo de esta transposición es:

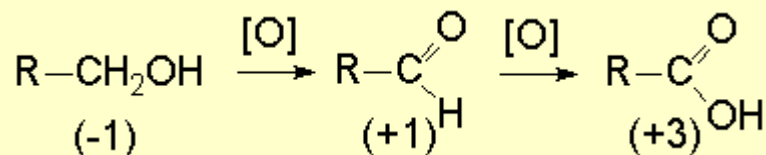


Si se puede producir m\u00e1s de una olefina diferente, siempre se obtiene la m\u00e1s sustituida que es la m\u00e1s estable.

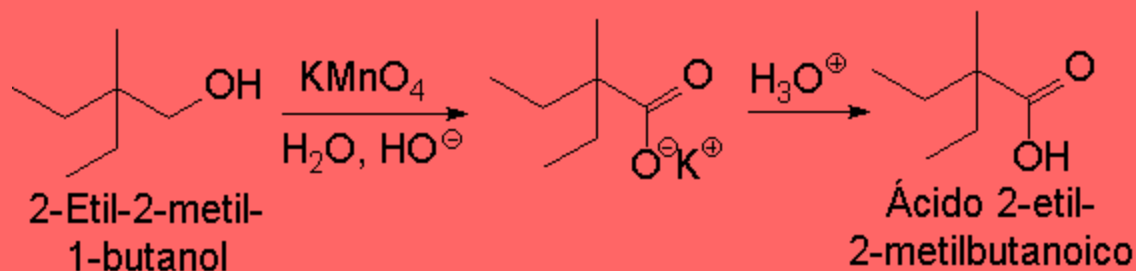
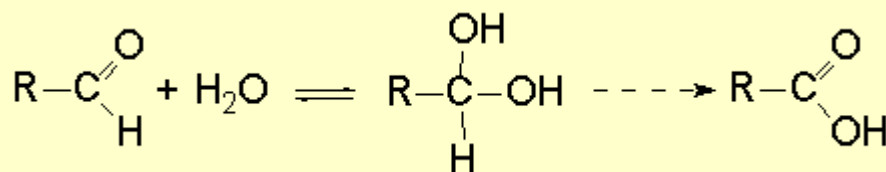
## 5.4.- OXIDACIÓN DE ALCOHOLES

### Alcoholes primarios

En un alcohol primario, el carbono que soporta el grupo OH tiene un estado de oxidación formal -1 por lo que aún tiene múltiples posibilidades de oxidación.



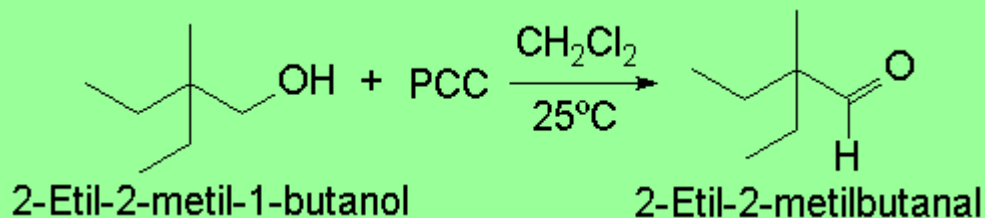
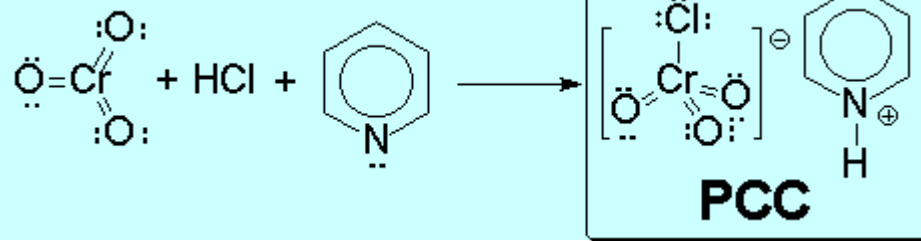
Muchos reactivos de oxidación son sales inorgánicas, como  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , sólo solubles en agua. El agua produce hidratos con los aldehídos, provocando que la oxidación de la 2ª etapa (aldehídos a ácidos carboxílicos) sea más fácil que la 1ª.



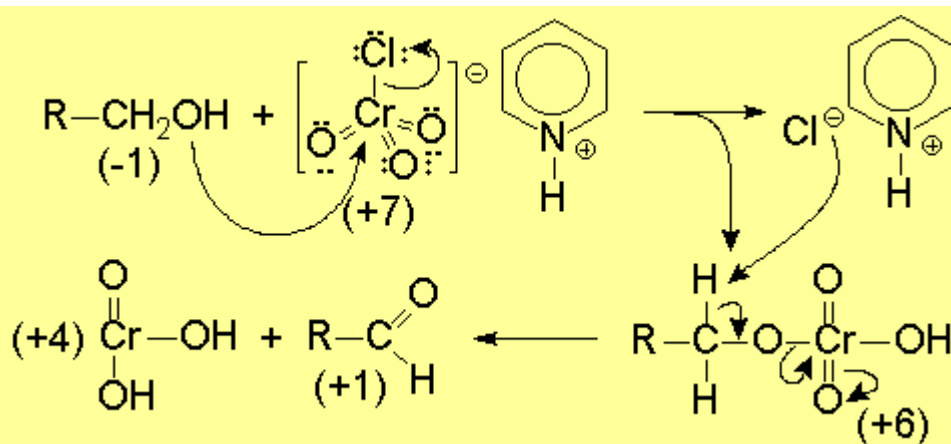
Por lo tanto, es difícil pararse en el aldehído. Hay que utilizar reactivos especiales, solubles en disolventes orgánicos, para evitar la presencia de agua.

## Clorocromato de piridinio

El PCC es soluble en disolventes orgánicos. Su reacción con alcoholes primarios es selectiva y se detiene en el aldehído.

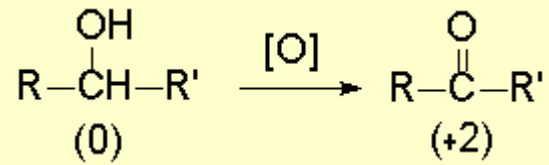


Un mecanismo posible para esta reacción es:

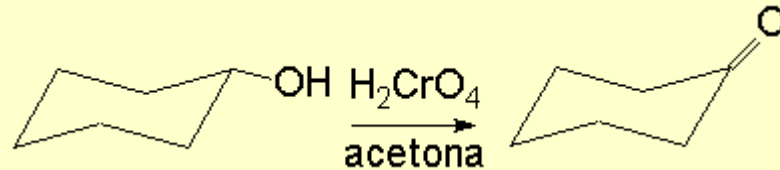


## Alcoholes secundarios

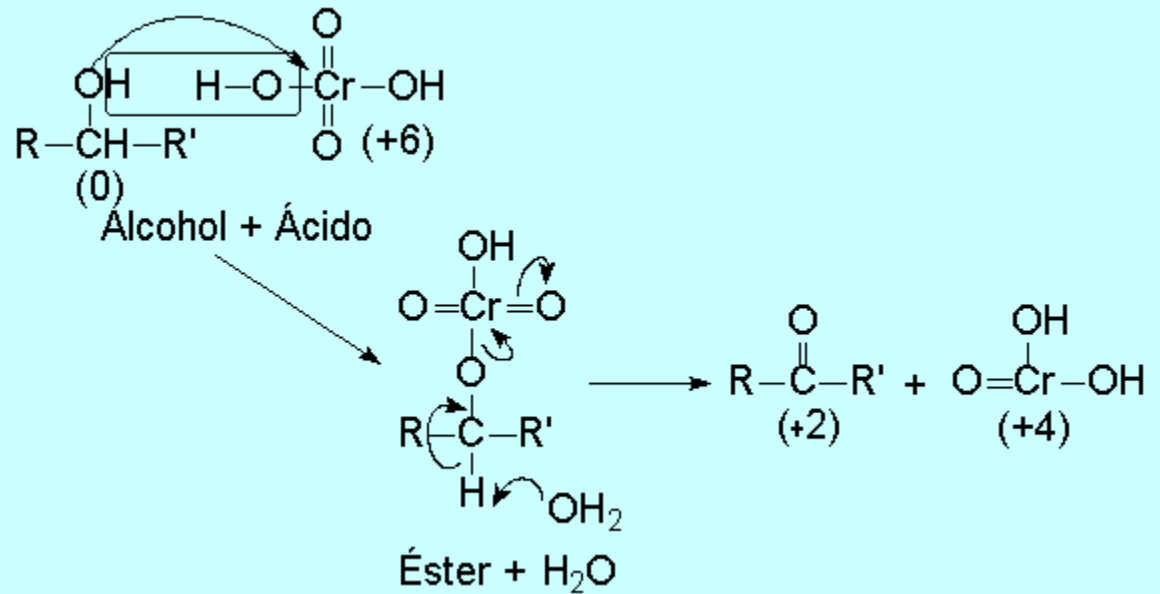
Se pueden transformar en cetonas.



El reactivo más común es el ácido crómico.

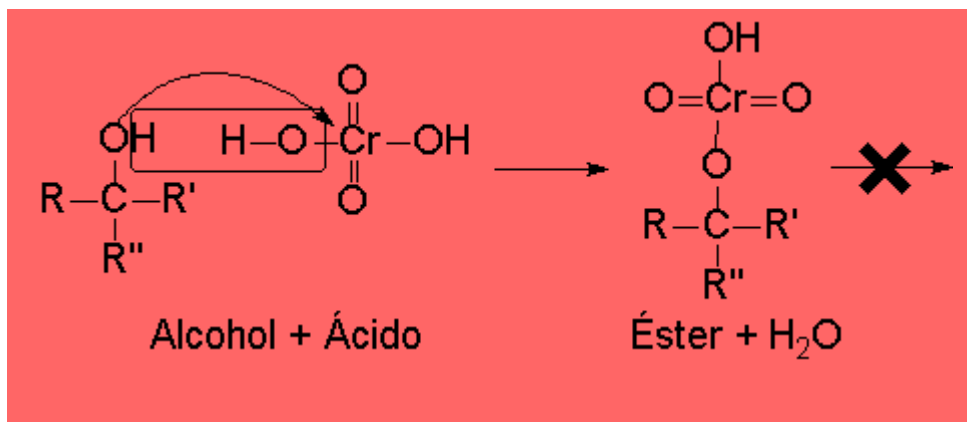


El mecanismo implica la formación de un éster crómico:

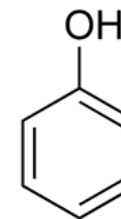


### Alcoholes terciarios

Los alcoholes terciarios no pueden dar esta reacción porque carecen de un hidrógeno que poder eliminar.

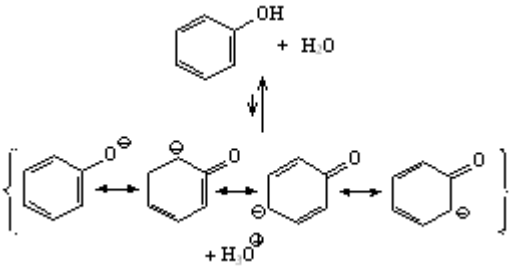


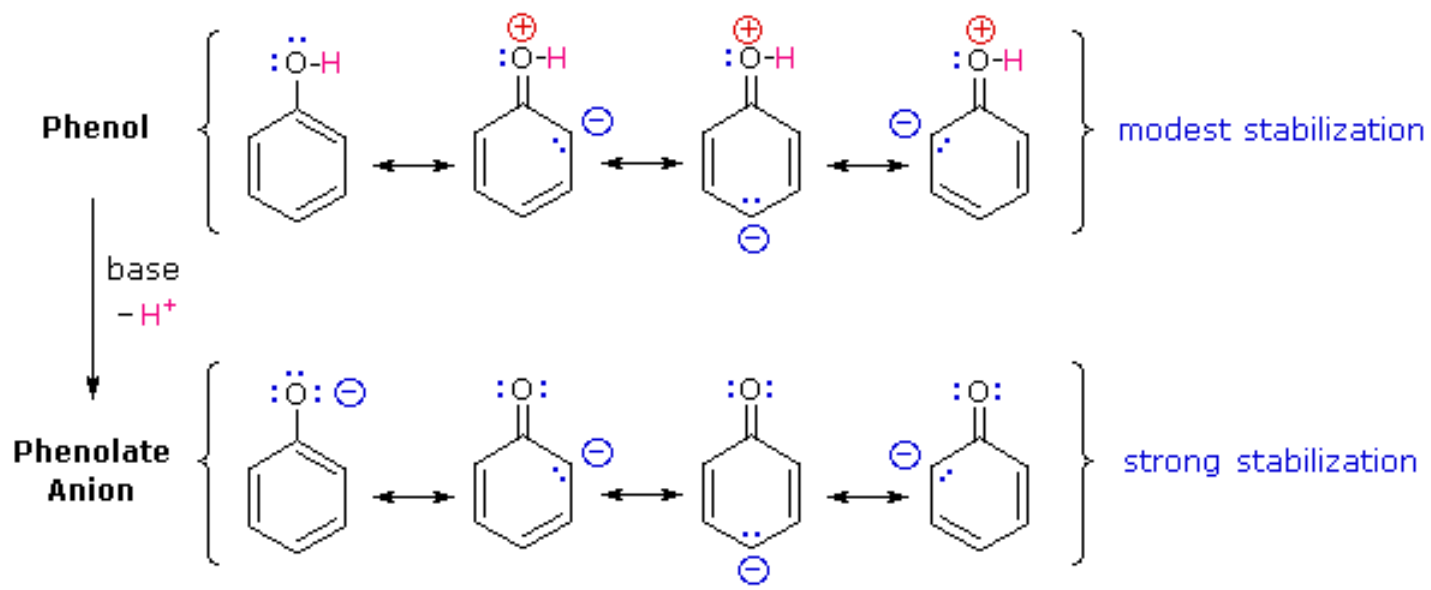
## 6.- FENOLES

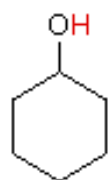


<p>Chemical structure of 4-methylphenol (p-cresol): A benzene ring with a hydroxyl group (-OH) at the top and a methyl group (-CH<sub>3</sub>) at the para position (bottom).</p>	<p>Chemical structure of 2-nitrophenol: A benzene ring with a hydroxyl group (-OH) at the top and a nitro group (-NO<sub>2</sub>) at the ortho position (bottom-right).</p>	<p>Chemical structure of 3-bromo-4-methylphenol: A benzene ring with a hydroxyl group (-OH) at the top, a bromine atom (-Br) at the meta position (top-left), and a methyl group (-CH<sub>3</sub>) at the para position (bottom).</p>	<p>Chemical structure of salicylic acid (o-hydroxybenzoic acid): A benzene ring with a hydroxyl group (-OH) at the bottom and a carboxyl group (-COOH) at the ortho position (top).</p>	<p>Chemical structure of p-hydroxybenzenesulfonic acid: A benzene ring with a hydroxyl group (-OH) at the bottom and a sulfonic acid group (-SO<sub>3</sub>H) at the para position (top).</p>
4-metilfenol <i>p</i> -metilfenol ( <i>p</i> -cresol)	2-nitrofenol <i>o</i> -nitrofenol	3-bromo-4- metilfenol	Ácido <i>o</i> - hidroxibenzoico (salicílico)	Ácido <i>p</i> -hidroxi- sulfónico
<p>Chemical structure of 1,2-benzenediol (catechol): A benzene ring with hydroxyl groups (-OH) at the top and bottom-right positions (ortho).</p>	<p>Chemical structure of 1,3-benzenediol (resorcinol): A benzene ring with hydroxyl groups (-OH) at the top and bottom positions (meta).</p>	<p>Chemical structure of 1,4-benzenediol (hydroquinone): A benzene ring with hydroxyl groups (-OH) at the top and bottom positions (para).</p>	<p>Chemical structure of 1,2,3-benzenetriol (pyrogallol): A benzene ring with hydroxyl groups (-OH) at the top, top-right, and bottom-right positions (ortho).</p>	<p>Chemical structure of 1,3,5-benzenetriol (phloroglucinol): A benzene ring with hydroxyl groups (-OH) at the top, top-right, and bottom positions (meta).</p>
1,2-benzenodiol (Catequina)	1,3-benzenodiol (Pirocatequina)	1,4-benzenodiol (Hidroquinona)	1,2,3-benzenotriol (Pirogalol)	1,3,5- benzenotriol (Floroglucinol)

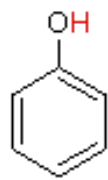
La propiedad más llamativa de los fenoles es su acidez: son varios órdenes de magnitud más ácidos que sus homólogos, los alcoholes

Compuesto	Ejemplo de equilibrio ácido-base	pKa	Reacciona con NaCO <sub>3</sub> H	Reacciona con NaOH
Alcoholes	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^\ominus + \text{H}_3\text{O}^\oplus$ <p>El ion alcóxido está relativamente poco estabilizado porque no se puede deslocalizar la carga negativa por resonancia. El equilibrio está muy poco desplazado hacia el anión y los alcoholes son muy poco ácidos. No reaccionan ni con una base fuerte como el NaOH</p>	16-18	NO	NO
Fenoles	 <p>El ion fenóxido está mucho más estabilizado por medio de la resonancia con el anillo aromático. Aunque las formas resonantes con la carga negativa formal sobre los carbonos contribuirán menos al híbrido de resonancia, su escritura permite entender por qué <u>un fenol es más de un millón de veces más ácido que un alcohol</u>. Por ello reaccionan con NaOH, que es capaz de desprotonar cuantitativamente a un fenol en medio acuoso.</p>	8-10	NO	SI

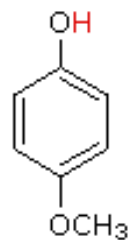




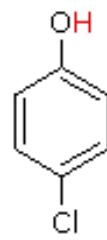
$pK_a$  16



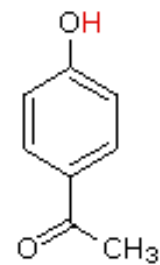
10.0



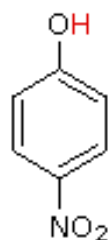
10.2



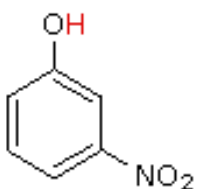
9.2



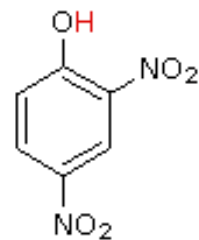
7.7



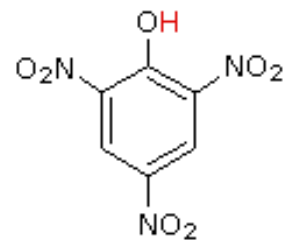
$pK_a$  7.2



8.3



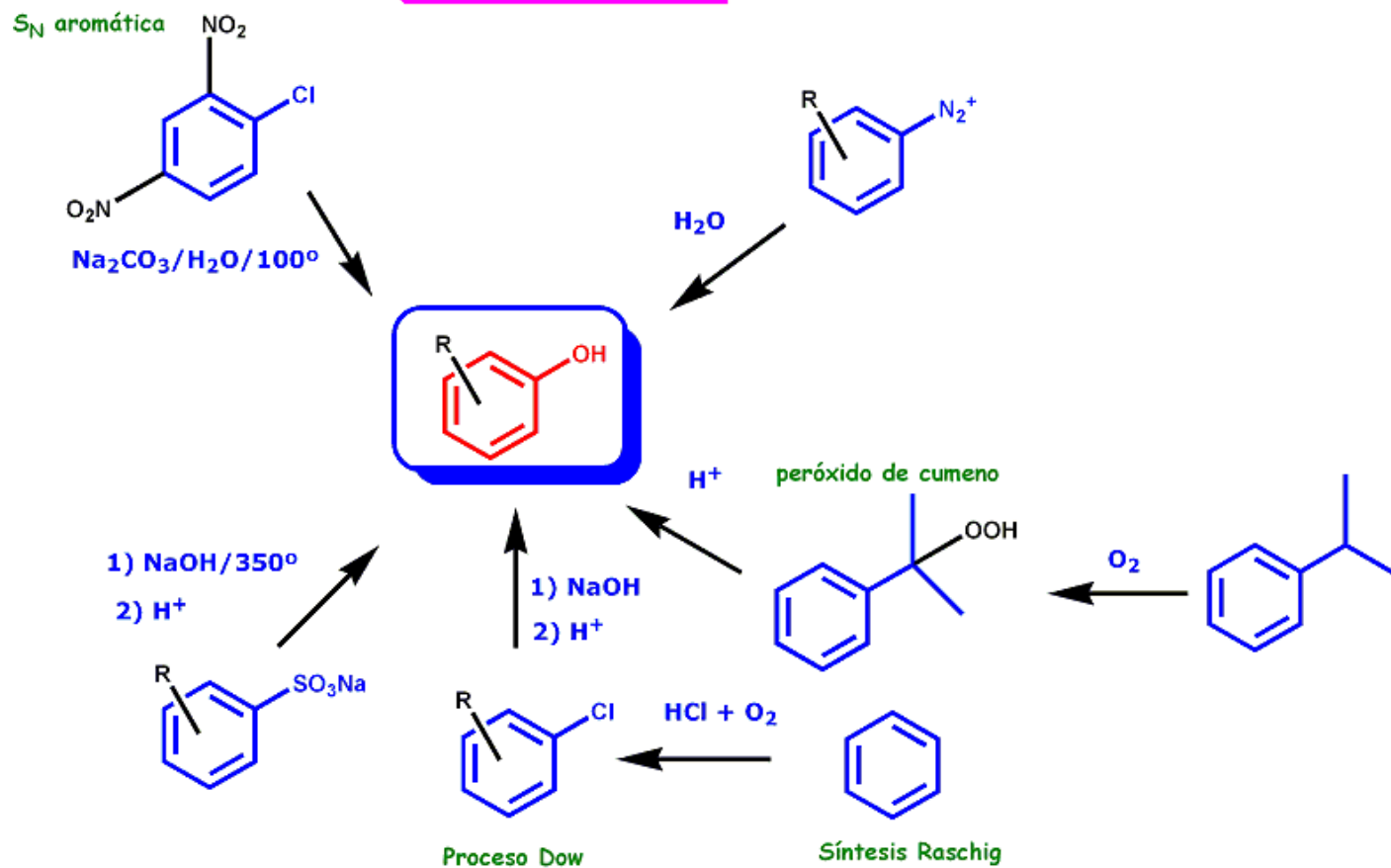
4.1



0.3

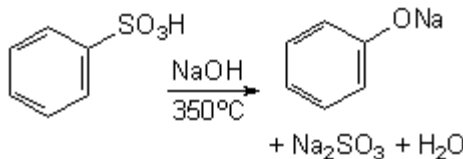
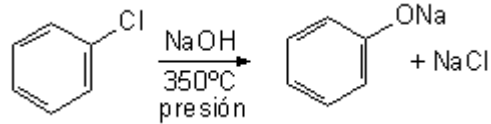
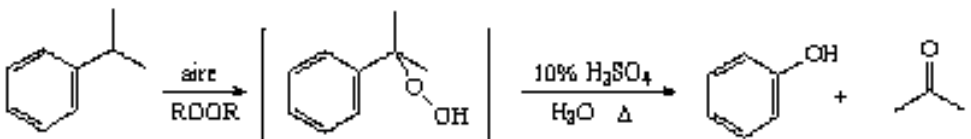
# 6.1.- FENOLES PREPARACIÓN

## Síntesis de Laboratorio



## Síntesis de Industriales

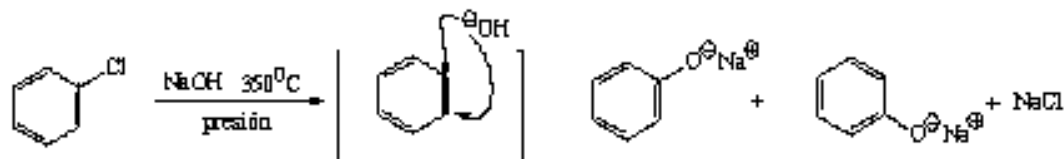
• Métodos industriales

<p>Fusión alcalina del ácido bencenosulfónico</p>	 <p><chem>c1ccc(cc1)S(=O)(=O)O</chem> <math>\xrightarrow[350^{\circ}\text{C}]{\text{NaOH}}</math> <chem>c1ccc(cc1)[O-][Na]</chem> + <chem>Na2SO3</chem> + <chem>H2O</chem></p>
<p>Fusión alcalina del clorobenceno</p>	 <p><chem>c1ccc(cc1)Cl</chem> <math>\xrightarrow[\text{presión}]{350^{\circ}\text{C, NaOH}}</math> <chem>c1ccc(cc1)[O-][Na]</chem> + <chem>NaCl</chem></p>
<p>Hidroperoxidación del cumeno</p>	 <p><chem>CC(C)c1ccccc1</chem> <math>\xrightarrow[\text{R2O2}]{\text{aire}}</math> <chem>CC(C)(OO)c1ccccc1</chem> <math>\xrightarrow[\Delta]{\text{H2O, 10\% H2SO4}}</math> <chem>Oc1ccccc1</chem> + <chem>CC(=O)C</chem></p>

• Métodos de laboratorio

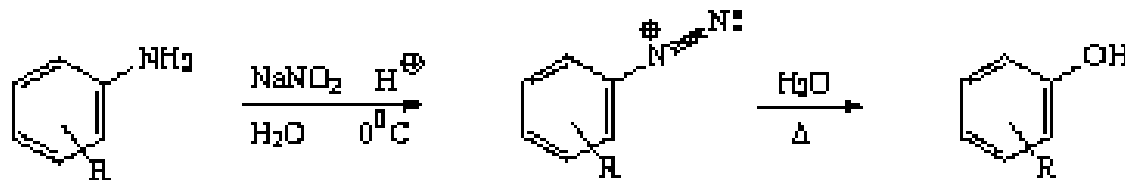
Sustituciones nucleófilas aromáticas

Mecanismo de adición-eliminación

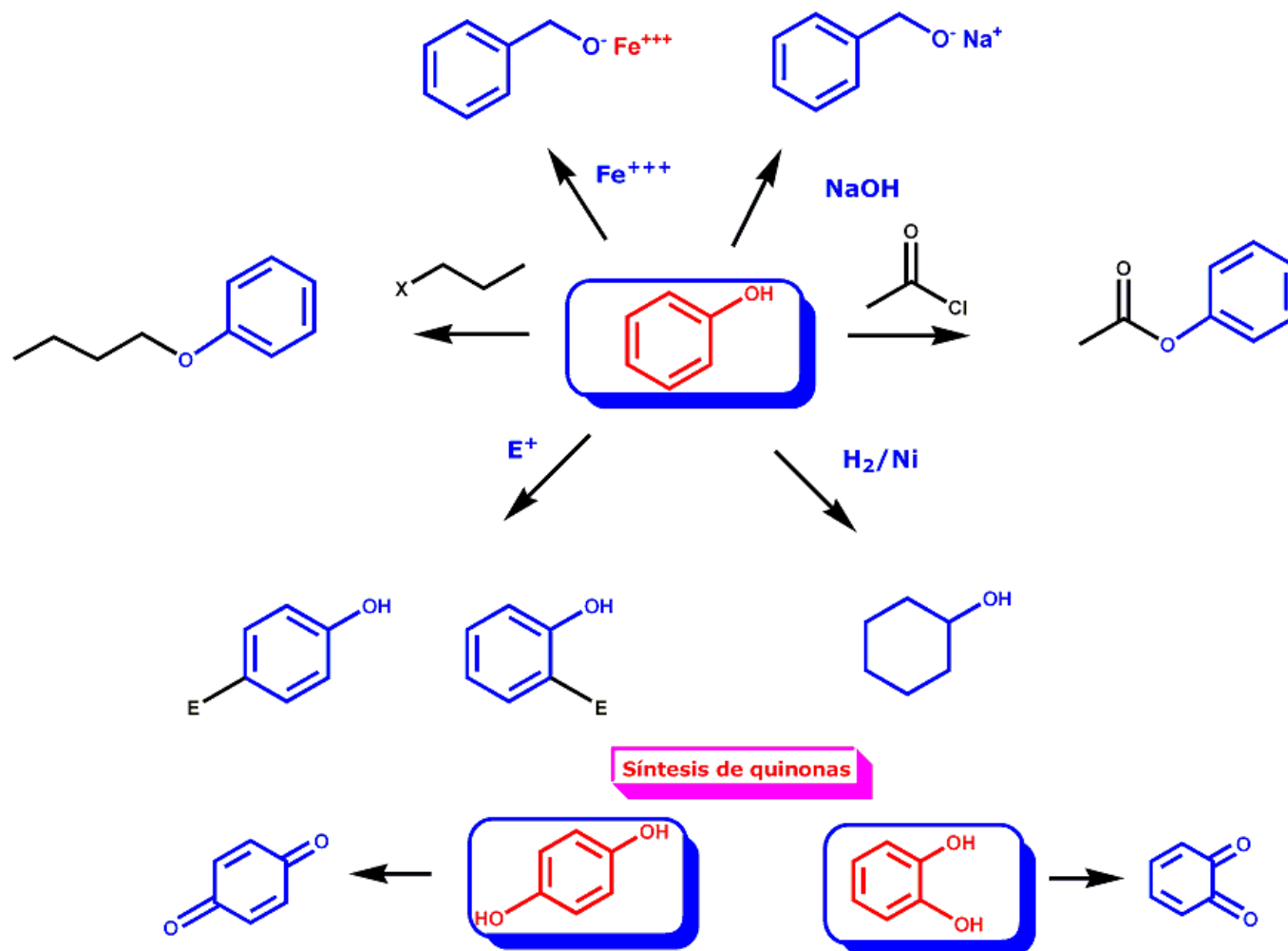


Diazotación de anilinas

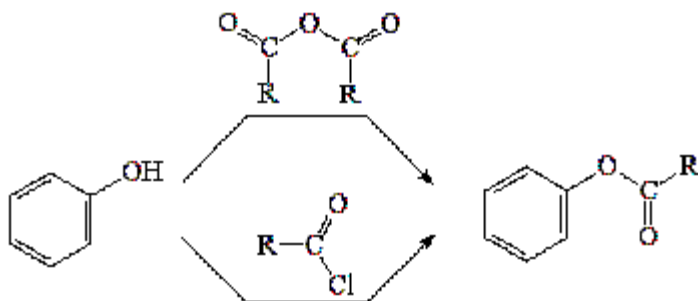
Mecanismo a través de bencino



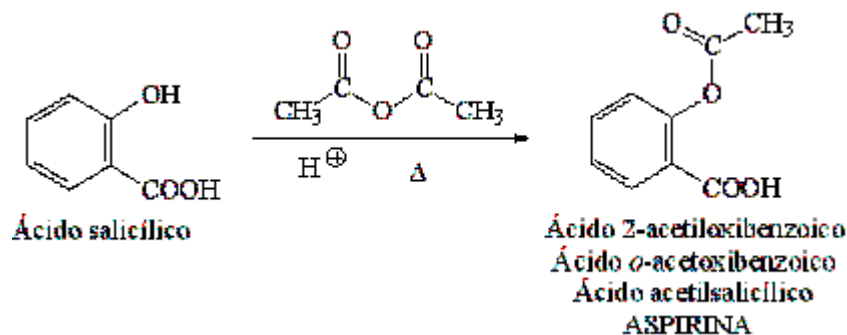
## 6.2.- FENOLES REACTIVIDAD



## SUSTITUCIÓN EN EL HIDRÓGENO HIDROXÍLICO. ESTERIFICACIÓN

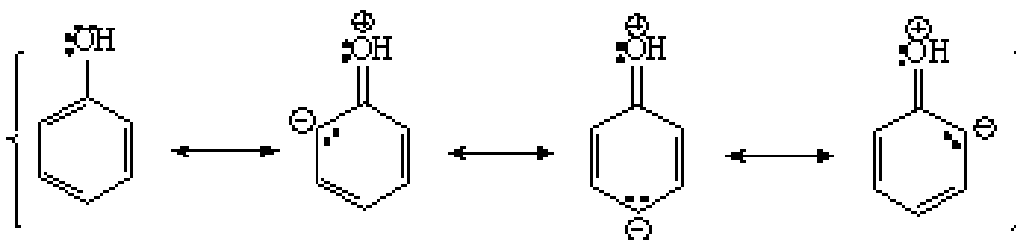


Los fenoles, como los alcoholes, reaccionan con derivados de ácidos carboxílicos (anhídridos y haluros de ácido) para dar ésteres.



# SUSTITUCIÓN AROMÁTICA ELECTROFÍLICA

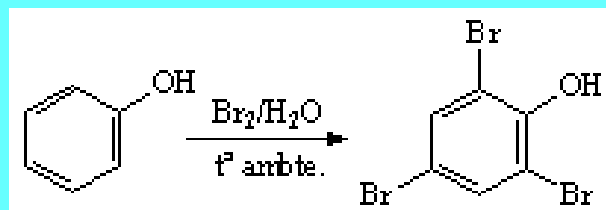
Los fenoles dan reacciones de Sustitución Electrónica Aromática con suma facilidad



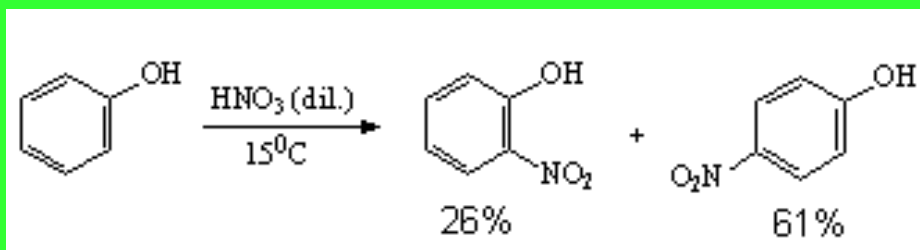
El grupo OH de un fenol aumenta la densidad electrónica del anillo aromático al que está unido.

Las posiciones con mayor densidad electrónica son las *orto* y *para* y esas serán las atacadas por el electrófilo

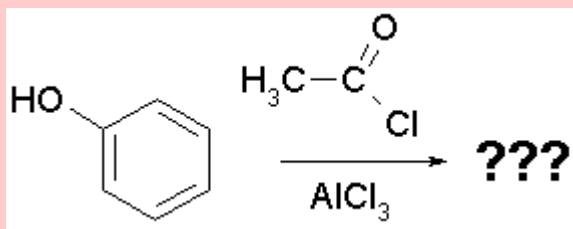
La bromación es tan fácil que se da incluso sin catalizador y es difícil de detener en la mono o dibromación a temperatura ambiente



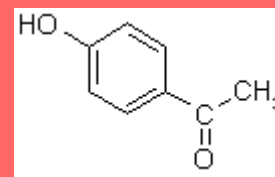
La nitración también se da más fácilmente que en el benceno: sin necesidad de ácido sulfúrico.



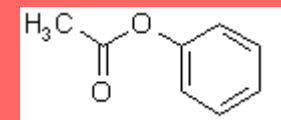
Pero, ¿qué crees que sucederá con la acilación de Friedel-Crafts?



¿Cuál de los dos productos crees que se obtendrá?

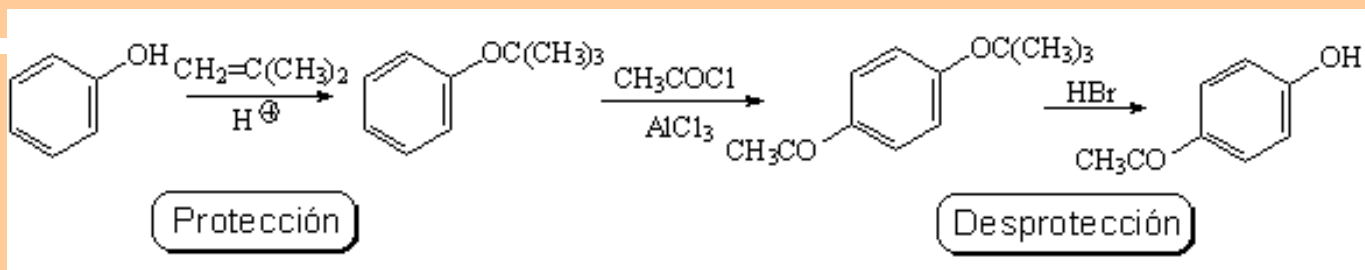


¿El esperado?

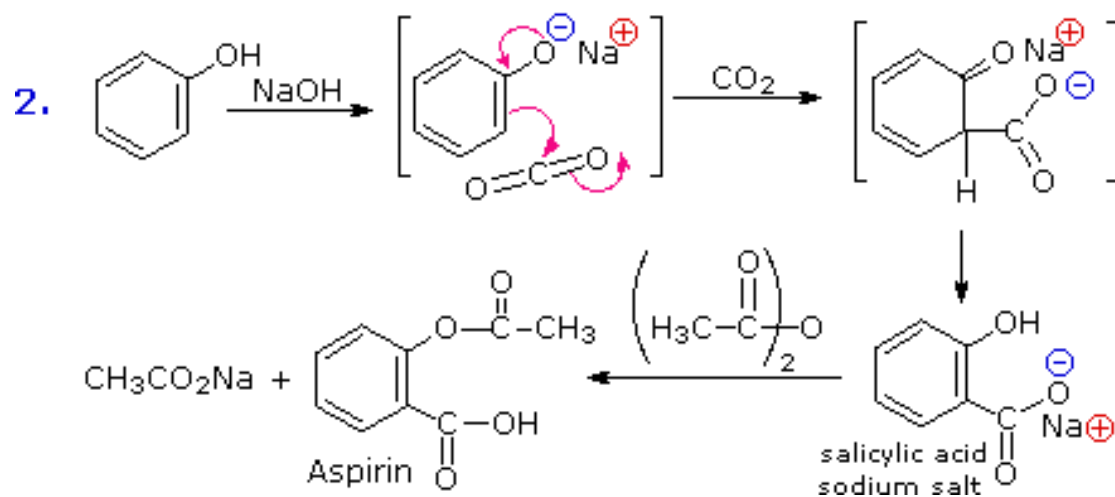
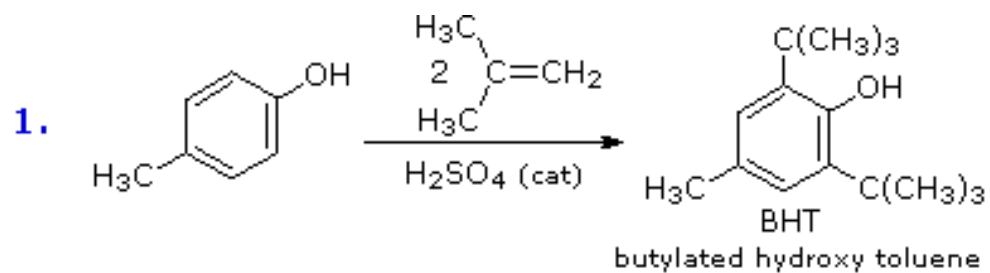


¿O la sorpresa?

En realidad se obtiene una mezcla de los dos. El OH interfiere en la reacción. Para evitar problemas mejor protegemos el OH. Mira cómo puede hacerse:

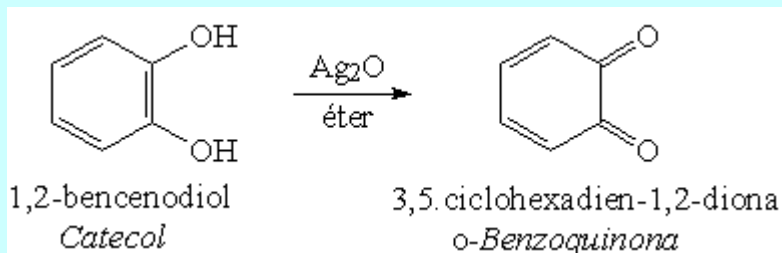


Para la protección nos aprovechamos de la reacción de adición electrófila de alcoholes (¡o fenoles!) a olefinas en medio ácido. Así se forma un éter y la función OH queda bloqueada o protegida. Hemos utilizado isobutileno con lo que obtenemos un éter *terc*-butílico, muy voluminoso. Con ello dificultamos el ataque a la posición *orto*. Sobre el éter *terc*-butílico efectuamos la acilación de Friedel-Crafts, que sólo se produce en *para* debido al gran volumen estérico del resto *terc*-butilo del éter. Como ya hemos visto, los éteres fenólicos se rompen fácilmente con haluros de hidrógeno. Al final recuperamos el fenol acilado en la posición *para*, evitando la obtención de productos indeseados.

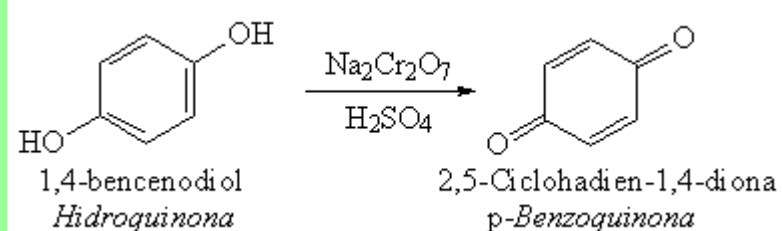


# OXIDACIÓN DE FENOLES. QUINONAS

Las quinonas son compuestos orgánicos muy importantes que proceden de la oxidación de fenoles.



Para obtener una quinona debe partirse de un fenol doble. Su oxidación se produce en condiciones muy suaves ya que las quinonas, aunque no son aromáticas, poseen una estructura muy conjugada y, por tanto, muy estable.



La hidroquinona es utilizada como agente reductor en el revelado de imágenes fotográficas, para reducir los iones plata de la emulsión a plata metálica y dar lugar a las partes oscuras de un negativo.

Las quinonas pueden reducirse a fenoles con reductores suaves.

