

## ALCOHOLES, FENOLES Y ETERES

### ALCOHOLES

El grupo funcional característico de los alcoholes es el grupo hidroxilo unido a un radical alquilo. Por lo tanto, la fórmula general para un alcohol se escribe R - OH

Para nombrar los alcoholes, al nombre del alcano básico se le añade el sufijo *ol*. Para los miembros inferiores de la familia predomina el empleo de los nombres comunes como por ejemplo, Metanol o alcohol metílico,  $\text{CH}_3 - \text{OH}$ , etanol o alcohol etílico,  $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{OH}$ , n-propanol o alcohol n-propílico,  $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH}$ , n-butanol o alcohol n-butílico,  $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH}$ .

El 2-propanol o alcohol isopropílico es un isómero de posición del n-propanol porque el grupo hidroxilo se encuentra en el carbono dos,  $\text{CH}_3 - \text{CH}(\text{OH}) - \text{CH}_3$ . Además del n-butanol, existen los isómeros isobutanol o alcohol isobutílico, sec-butanol o alcohol sec-butílico y el ter-butanol o alcohol terbutílico

Los alcoholes suelen clasificarse en primarios, secundarios y terciarios según que el carbono al que está unido el hidroxilo esté unido a uno, dos o tres carbonos, respectivamente. Metanol, etanol, n-propanol y n-butanol son alcoholes primarios; isopropanol y sec-butanol son alcoholes secundarios y ter-butanol es un alcohol terciario

El glicerol o glicerina es un polialcohol cuyo nombre sistemático es 1,2,3-propanotriol. Otros polialcoholes son el 1,2-etanodiol y el 1,2-propanodiol conocidos con los nombres de etilenglicol y propilenglicol, respectivamente, porque presentan dos hidroxilos en carbonos vecinales.

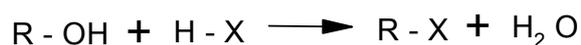
## PROPIEDADES FISICAS DE LOS ALCOHOLES

Los alcoholes son líquidos o sólidos neutros. El grupo hidroxilo confiere características polares al alcohol y según la proporción entre él y la cadena hidrocarbonada así será su solubilidad. Los alcoholes inferiores son muy solubles en agua, pero ésta solubilidad disminuye al aumentar el tamaño del grupo alquilo y aumenta en los solventes orgánicos. Las diferentes formas geométricas de los alcoholes isómeros influyen en las diferencias de solubilidad en agua. Las moléculas muy compactas del alcohol ter-butílico experimentan atracciones intermoleculares débiles y las moléculas de agua las rodean con más facilidad. Consecuentemente, el alcohol ter-butílico exhibe la mayor solubilidad en agua de todos sus isómeros

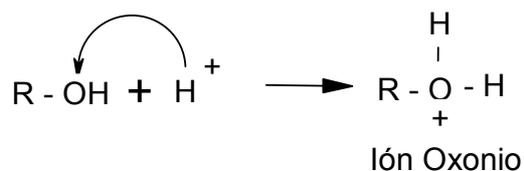
## PROPIEDADES QUIMICAS DE LOS ALCOHOLES

### Reacción como bases

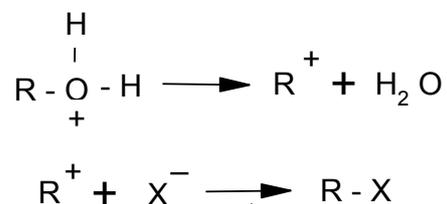
El grupo hidroxilo de los alcoholes puede ser reemplazado por diversos aniones ácidos reaccionando, por lo tanto, como una base según la ecuación general siguiente, en la que se obtiene un haluro de alquilo como producto:



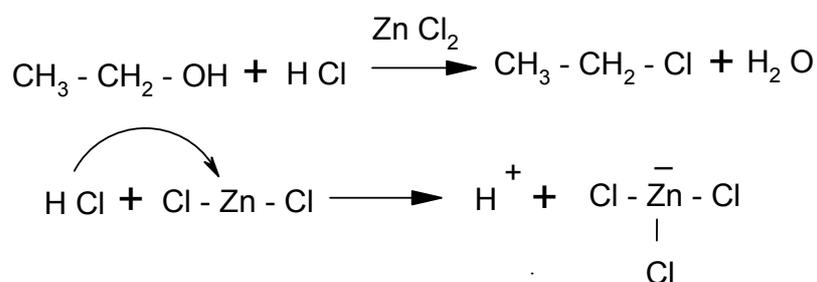
La reacción se inicia con la formación del ión oxonio mediante la protonación del alcohol con el ión hidrógeno liberado por el ácido



A partir del ión oxonio se libera una molécula de agua y se forma un ión carbonio, que se une con la parte nucleófila del ácido para formar el haluro de alquilo



Los ácidos bromhídrico y yodhídrico reaccionan fácilmente con todos los alcoholes de acuerdo al mecanismo de reacción explicado anteriormente. El ácido clorhídrico, por ser menos reactivo, requiere la presencia de cloruro de zinc para reaccionar con los alcoholes. Una solución concentrada de ácido clorhídrico y saturado con cloruro de zinc recibe el nombre de *Reactivo de Lucas*. En esta reacción, el cloruro de zinc actúa como un electrófilo que desprende el cloro de su unión con el hidrógeno formando un complejo según la siguiente reacción:



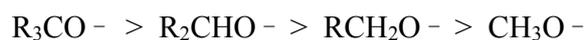
El orden de reactividad de los alcoholes con los haluros de hidrógeno es  $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$ , de acuerdo a la estabilidad de los iones carbonio, con excepción del metilo. El orden de reactividad de los haluros de hidrógeno es  $\text{HI} > \text{HBr} > \text{HCl}$ . La *Prueba de Lucas* permite diferenciar alcoholes primarios, secundarios y terciarios por la velocidad de reacción

**Reacción como ácidos**

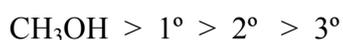
La reacción directa de un alcohol con los metales de los grupos IA y IIA de la tabla periódica, permite sustituir el hidrógeno del grupo hidroxilo, a pesar de su carácter neutro y su no disociación en solución acuosa, de la siguiente manera



Se obtienen bases muy fuertes llamadas *alcóxidos* como etóxido de sodio,  $CH_3CH_2O-Na$ , o metóxido de magnesio,  $(CH_3O)_2Mg$ . El orden de basicidad de los alcóxidos es



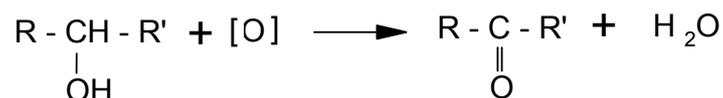
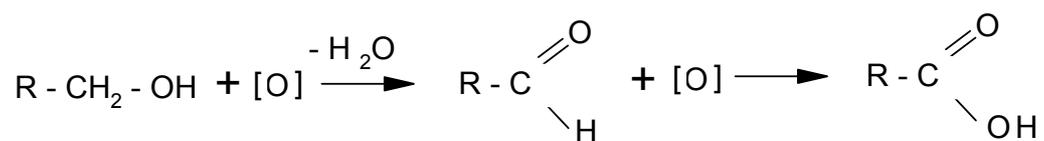
Por lo tanto, la reactividad de los alcoholes frente a los metales es:



Esta diferencia en la velocidad de reacción permite diferenciar alcoholes primarios, secundarios y terciarios

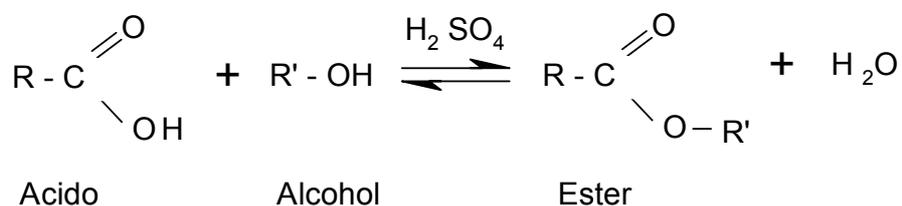
**REACCIONES DE OXIDACIÓN - REDUCCIÓN**

Los alcoholes primarios se oxidan a aldehídos y en forma completa a ácidos carboxílicos. Los alcoholes secundarios se oxidan a cetonas y los terciarios no oxidan fácilmente. Algunos agentes oxidantes utilizados para este propósito es el permanganato de potasio o el dicromato de potasio en ácido sulfúrico. Estas reacciones escritas en forma abreviada son:

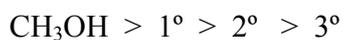


### REACCION DE ESTERIFICACION

Los alcoholes reaccionan con los ácidos carboxílicos en presencia de ácidos minerales como catalizadores, para producir ésteres, de la siguiente manera:



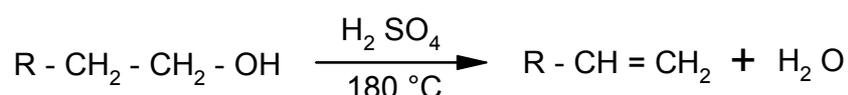
El orden de reactividad de la esterificación es:



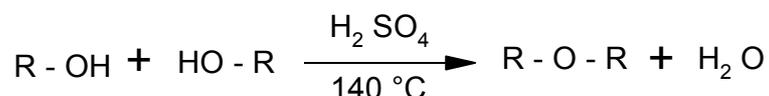
Los alcoholes reaccionan con los oxácidos como el ácido sulfúrico, nitroso, nítrico y fosfórico, formando *ésteres inorgánicos* en donde el – OH del alcohol se convierte en – OR. El nitrito de isopentilo o amilo, la nitroglicerina y el tetranitrato de pentaeritritol ( TNPE o peritrate) son medicamentos vasodilatadores, antihipertensivos y analgésicos en la angina de pecho y, además, son ésteres del ácido nitroso y el ácido nítrico, respectivamente. Estos compuestos son explosivos muy poderosos. Los ésteres fosfóricos desempeñan funciones importantes en todos los sistemas biológicos

### REACCIONES DE DESHIDRATACION DE ALCOHOLES

Los alcoholes reaccionan con el ácido sulfúrico dando diferentes productos según las condiciones de la reacción. Si el calentamiento se mantiene a 180 °C se convierte en alqueno según la siguiente reacción



Si el calentamiento se mantiene a 140 °C, dos moléculas de alcohol se convierten en una molécula de éter según la siguiente reacción:



Si el calentamiento se realiza a temperatura ambiental se convierte en el respectivo éster inorgánico. Por ejemplo, la deshidratación del alcohol etílico produce el sulfato ácido de etilo



### **Alcoholes importantes**

El *alcohol metílico* es venenoso. La ingestión de 15 ml puede causar ceguera y 30 ml la muerte. Se absorbe por la piel y el sistema respiratorio. El efecto del envenenamiento se debe a la oxidación corporal del metanol a formaldehído y ácido fórmico por la alcohol deshidrogenasa. Debido al ácido fórmico, la característica dominante del envenenamiento con metanol es una acidosis severa. Se utiliza bicarbonato de sodio como antídoto y alcohol para inhibir a la enzima alcohol deshidrogenasa

El *alcohol etílico* se utiliza principalmente como bebida, a pesar de su potencial tóxico. Además, tiene propiedades antisépticas y es un buen solvente semipolar. Para su uso como antiséptico se desnaturaliza con sustancias como metanol, benceno, fenol y ftalato de dietilo. La ingestión excesiva conduce a cirrosis hepática (deterioro del hígado), pérdida de la memoria y adicción. Causa depresión del sistema nervioso central

El *alcohol isopropílico* es algo mas germicida que el etanol y es eficaz sin diluir. Causa ventilación debajo de la superficie de aplicación, de modo que las punciones de aguja y las incisiones en el sitio de aplicación sangran mas que al emplear etanol. Se utiliza como solvente en la industria de las pinturas

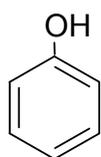
El *etilen glicol* se utiliza como anticongelante y es muy tóxico

La *glicerina* es un líquido viscoso, dulce, mas pesada que el agua y soluble en ella. No es tóxica y es ingrediente de todas las grasas y aceites. Se emplea en lociones, supositorios, agentes edulcorantes, disolventes de medicamentos y lubricantes en laboratorios químicos

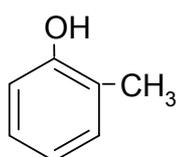
## FENOLES

Los fenoles son un grupo de compuestos orgánicos que presentan en su estructura un grupo funcional hidroxilo unido a un radical arilo. Por lo tanto, la fórmula general para un fenol se escribe como Ar - OH

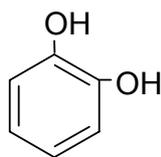
Los fenoles se nombran, generalmente, como derivados del miembro más sencillo de la familia que es el fenol o hidroxibenceno. Para algunos fenoles, suelen emplearse nombres comunes como cresoles (metilfenoles), catecol (o-dihidroxibenceno), resorcinol (m-dihidroxibenceno) y e hidroquinona (p-dihidroxibenceno)



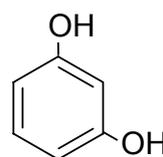
Fenol



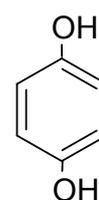
o-Cresol



Catecol



Resorcinol



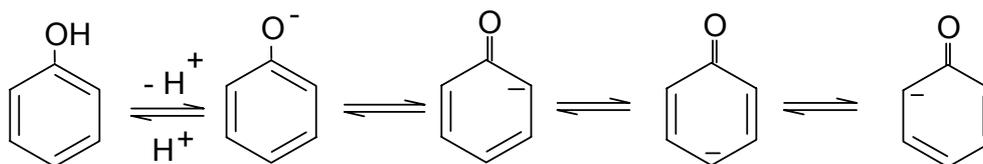
Hidroquinona

## PROPIEDADES FISICAS DE LOS FENOLES

Los fenoles sencillos son líquidos o sólidos, de olor característico, poco hidrosolubles y muy solubles en solventes orgánicos. Algunos se usan como desinfectantes, pero son tóxicos e irritantes

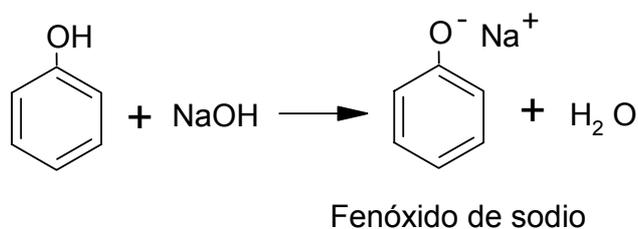
## PROPIEDADES QUIMICAS DE LOS FENOLES

Los fenoles son más ácidos que el agua y los alcoholes, debido a la estabilidad por resonancia del ión fenóxido. El efecto de esta resonancia consiste en la distribución de la carga del anión sobre toda la molécula en lugar de estar concentrada sobre un átomo particular, como ocurre en el caso de los aniones alcóxido



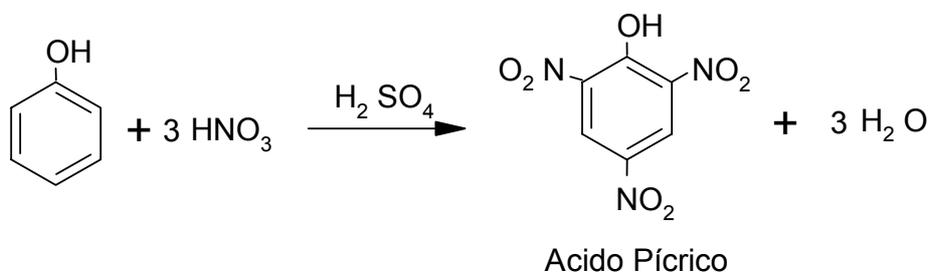
### Reacción con hidróxido de sodio

Debido a su mayor acidez, los fenoles reaccionan con bases fuertes como el hidróxido de sodio formando fenóxidos, por ejemplo,



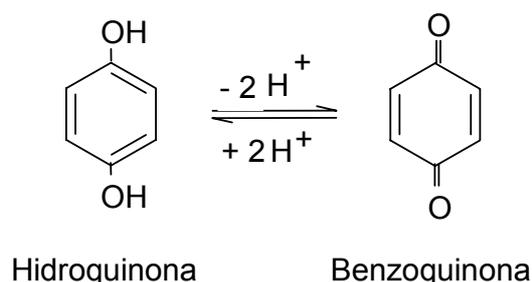
### Reacciones del anillo aromático

Siendo un aromático, el fenol se comporta como tal de acuerdo al mecanismo de sustitución electrofílica. Por la importancia del producto formado, consideremos la nitración del fenol teniendo en cuenta la naturaleza del hidroxilo como orientador orto-para.



## Oxidación de fenoles

Las *quinonas* son los productos de oxidación de ciertos difenoles, preparadas utilizando agentes oxidantes suaves como cloruro férrico, óxido de plata o incluso aire. Tomemos como ejemplo la oxidación de la hidroquinona



Algunos compuestos biológicos que intervienen en etapas importantes de los procesos biológicos de oxidación – reducción contienen un sistema quinoide. Un ejemplo importante es la *ubiquinona* o Coenzima Q o CoQ, que interviene en una de las etapas de la cadena de transporte electrónico, donde se realiza la producción celular de ATP. En la vitamina K<sub>2</sub>, uno de los factores de coagulación sanguínea también aparece un rasgo estructural quinoide.

## Reconocimiento de los fenoles con ión férrico

Los fenoles dan coloraciones, generalmente, con las soluciones que contienen iones férricos, mientras que los alcoholes no los dan. Se hace uso de esta propiedad para detectar y medir cuantitativamente compuestos fenólicos en solución. El *Fenestix* es un reactivo utilizado como prueba urinaria para el *ácido p-aminosalicílico* (PBAS), droga utilizada en el tratamiento de la tuberculosis. Consiste en una tira de papel absorbente conteniendo entre otros, sulfato férrico y amonio.

### **Fenoles importantes**

El *fenol* es un sólido cristalino, incoloro, ligeramente soluble en agua y de olor característico. Poderoso germicida al igual que sus derivados. Se absorbe a través de la piel. Es tóxico y cáustico.

Los *cresoles* son menos tóxicos que el fenol y de propiedades farmacológicas idénticas a las del fenol

El *resorcinol* es un bactericida y fungicida. Localmente, precipita las proteínas. En su acción general, se parece al fenol con mayor excitación central. El *hexilresorcinol* es un antiséptico, inodoro y no mancha. Es irritante a los tejidos

La *hidroquinona* se usa para aclarar la tez en áreas de la piel oscurecida (pecas y lunares). Conviene ensayar la sensibilidad del paciente antes de iniciar el tratamiento para descartar reacción alérgica.

El *p-clorofenol* tiene propiedades y usos similares a las del fenol. Es un antiséptico mas poderoso que el fenol, pero sus acciones cáusticas y tóxicas son también mayores

El *hexaclorofeno* es un bis-fenol policlorado. Es un eficaz bactericida y se ha empleado en forma diluida en la fabricación de jabones antisépticos y desodorantes. Es tóxico por vía bucal y tópica.

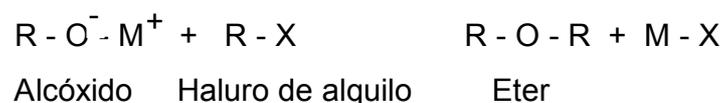
### **ETERES**

El grupo funcional éter es  $-O-$  y la fórmula general es  $R-O-R'$ , donde R y R' pueden ser radicales alquilo o arilo. Si estos son iguales, el éter es simétrico, cuando son distintos el éter es mixto.

La palabra éter precede a los nombres de ambos grupos orgánicos. Cuando se trata de éteres simétricos, resulta innecesario el prefijo di. En el sistema IUPAC, por convención, el grupo de mayor tamaño se considera como el derivado del hidrocarburo básico y el más pequeño como un sustituyente *alcoxi*. Algunos éteres con radicales alquilo son el éter dimetílico o metoxietano o  $\text{CH}_3 - \text{O} - \text{CH}_3$ , el éter dietílico o etoxietano o  $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$ , y el éter metileílico o metoxietano o  $\text{CH}_3 - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$ . El éter metilfenílico o metoxibenceno y el éter difenílico o fenoxibenceno son ejemplos de éteres con radicales arilos

### PREPARACION DE LOS ETERES

Además de la deshidratación de los alcoholes a  $140^\circ\text{C}$  en presencia de ácido sulfúrico, los éteres se pueden producir mediante la denominada Síntesis de Williamson, la cual consiste en la reacción entre un alcóxido con un haluro de alquilo de la siguiente manera:



Este método resulta adecuado para la síntesis de éteres mixtos como el metiletiléter.

### PROPIEDADES FISICAS DE LOS ETERES

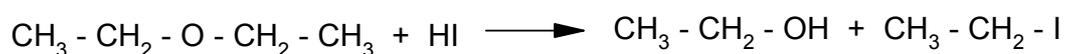
Los éteres son incoloros, muy volátiles e inflamables, menos densos que el agua y prácticamente insolubles en ella. Al igual que los alcanos, se encuentran asociados debido a la imposible formación de puentes de hidrógeno por la ausencia de un enlace  $\text{H} - \text{O}$ .

### PROPIEDADES QUIMICAS DE LOS ETERES

Los éteres son inertes frente a la mayoría de los reactivos que atacan a los alcoholes, debido a que carecen del grupo hidroxilo responsable de la actividad química de éstos. En

condiciones muy ácidas se convierten en iones oxonio por protonación del átomo de oxígeno, y éstos pueden reaccionar con los nucleófilos.

El bromuro y el yoduro de hidrógeno rompen la unión éter formando un alcohol y un haluro de hidrógeno. El éter etílico reacciona con el yoduro de hidrógeno produciendo alcohol etílico y yoduro de etilo de la siguiente manera:



### **El éter etílico**

El éter etílico es un líquido incoloro e inflamable, muy usado como disolvente y durante años el anestésico volátil mas empleado. Inmiscible en agua y relativamente no reactivo. La mayoría de las sustancias inorgánicas son insolubles en él y se emplea en la separación de alimentos. En el período post anestésico es irritante, causa nauseas y vómitos. Es muy higroscópico y mas pesado que el aire, lo que lo hace peligroso por su inflamabilidad al manejarlo en el laboratorio. En recipientes abiertos forma, con el aire, peróxidos fácilmente explosivos.