

# Classe: 2.11: Sals d'arildiazoni com a intermediaris de síntesi:



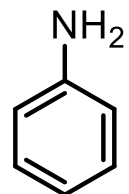
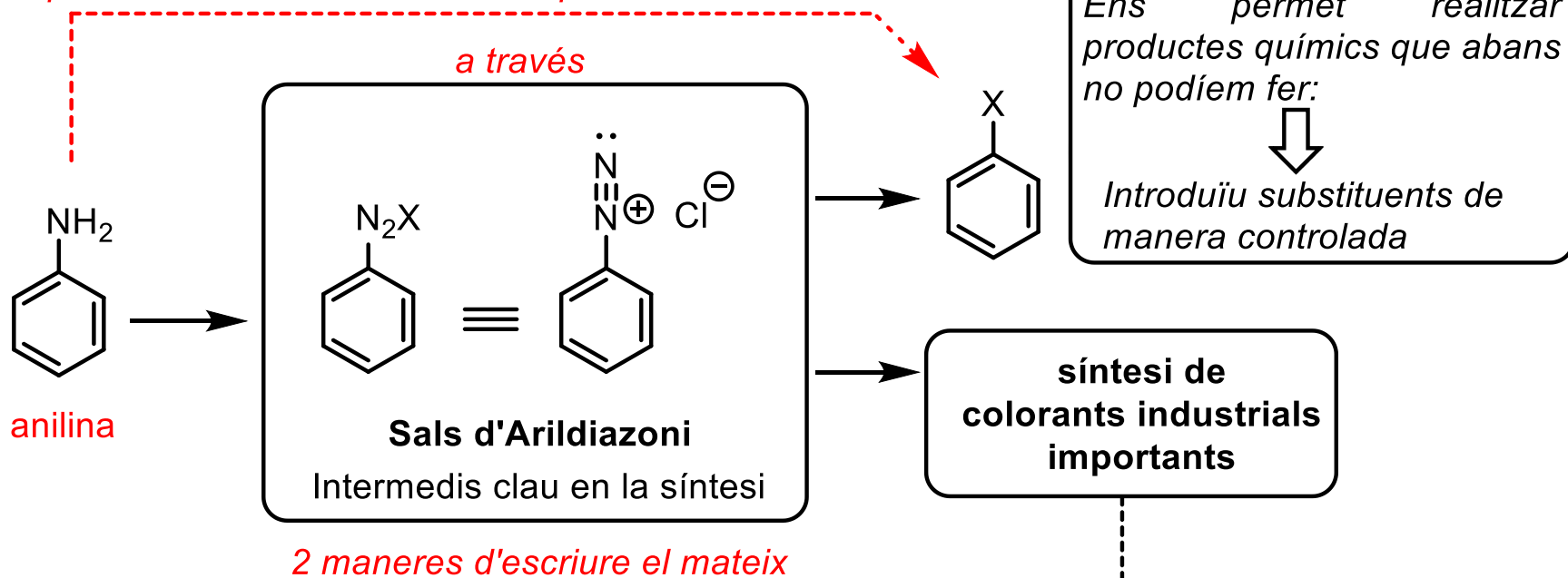
## Classe 2.11: Objectius d'aprenentatge

1. *Saber com formem sals de diazoni a partir del benzè*
2. *Saber com podem substituir la funcionalitat diazo per obtenir: halobenzens i fenols.*
3. *Com formar azocompostos a partir de compostos diazo?*

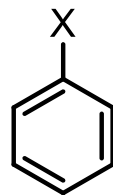
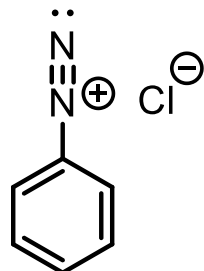
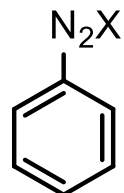
# Introducció

Els sals d'arildiazoni són intermedis importants en la síntesi orgànica:

*la posició de l'amina determina la posició del nou substituent*

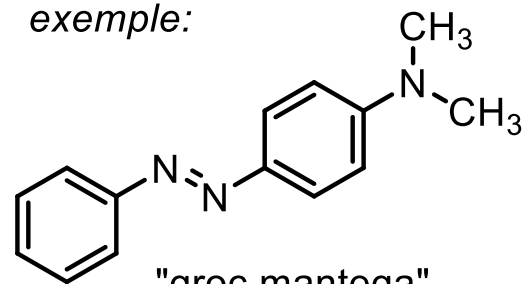


anilina



margarina

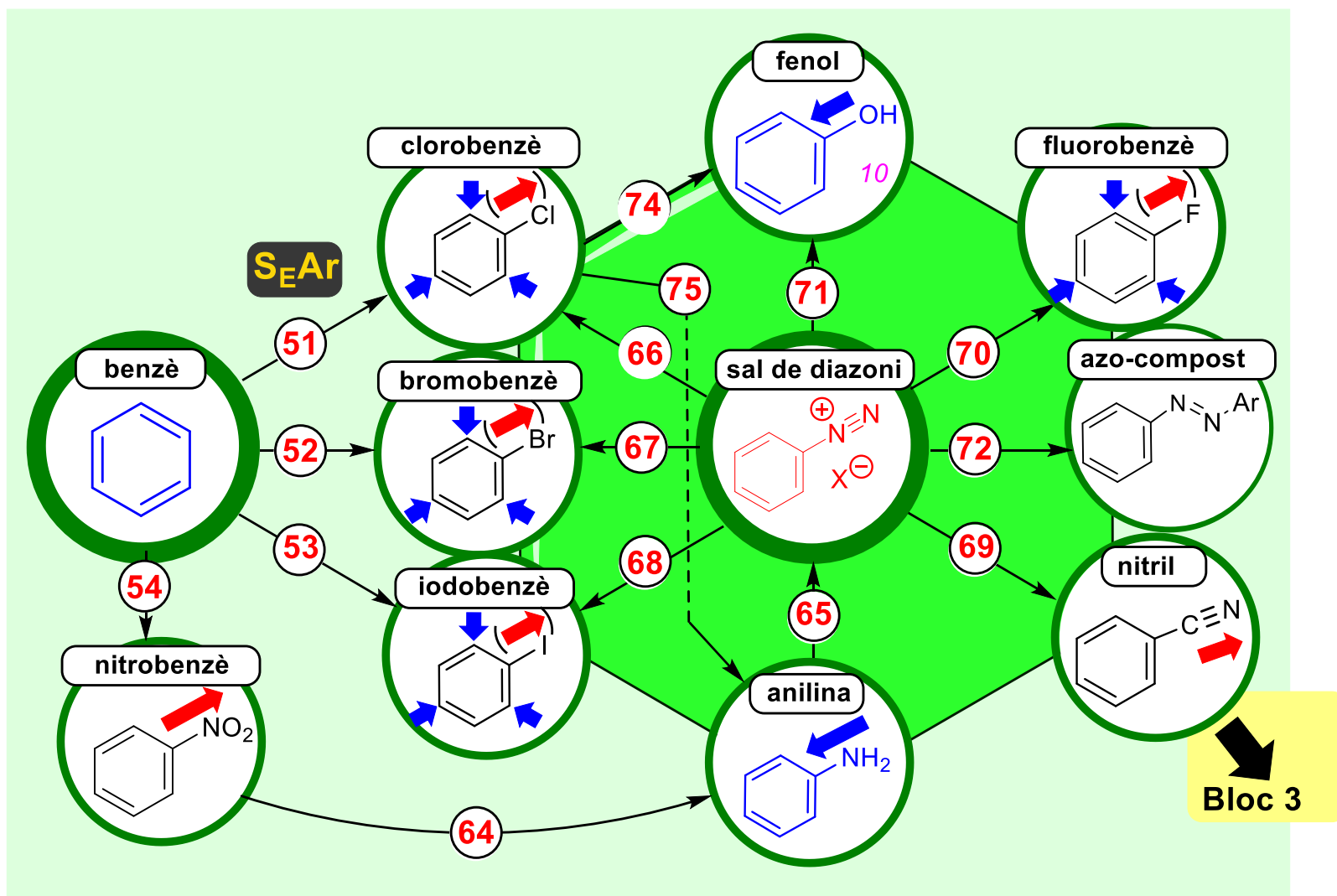
exemple:



"groc mantega"  
colorant

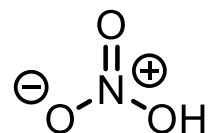
# Sals de diazoni: intermedis clau per a la introducció selectiva de molts substituents en anells aromàtics.

Com es pot veure, les sals de diazoni s'uneixen a molts altres grups funcionals.



# Àcid nitrós

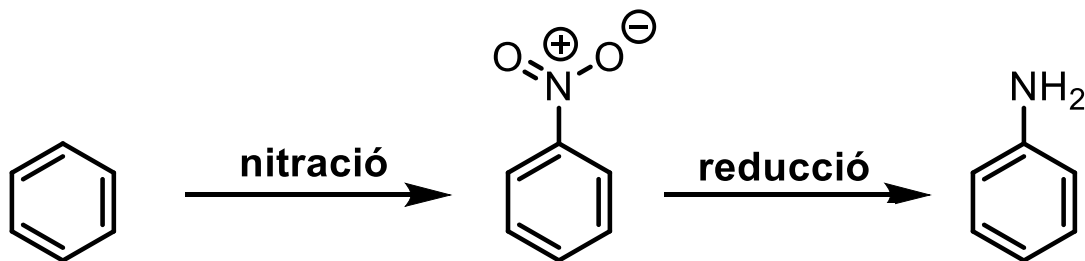
El reactiu que necessitem per convertir les anilines en sals d'arildiazoni és l'àcid nitrós



Àcid nítric



- És important que no confonguem l'àcid nitrós amb l'àcid nítric.
- Recordeu que utilitzem àcid nítric per a la nitració del benzè en presència d'àcid sulfúric.

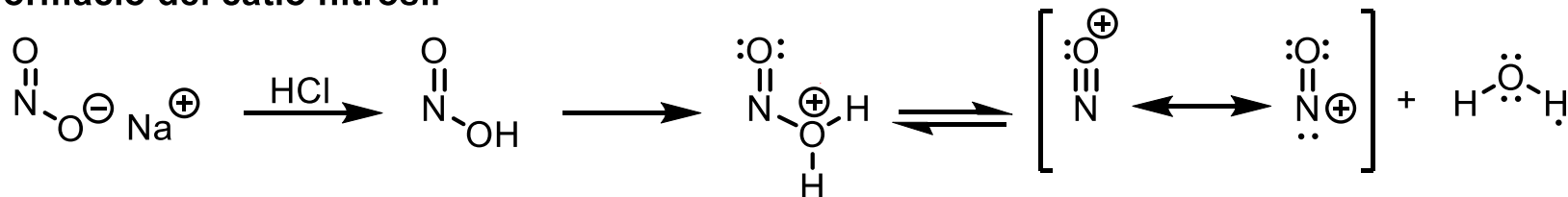


- Si reduïm el grup nitro (utilitzant ferro en presència d'àcid acètic) podem obtenir el nostre material inicial desitjat per a la síntesi de compostos diazo:

## Preparació in situ d'àcid nitrós

- L'àcid nitrós és bastant inestable i, hem de preparar-lo en el moment que el necessitem a partir de nitrit de sodi ( $\text{NaNO}_2$ ) i  $\text{HCl}$ :

### Formació del catió nitrosil



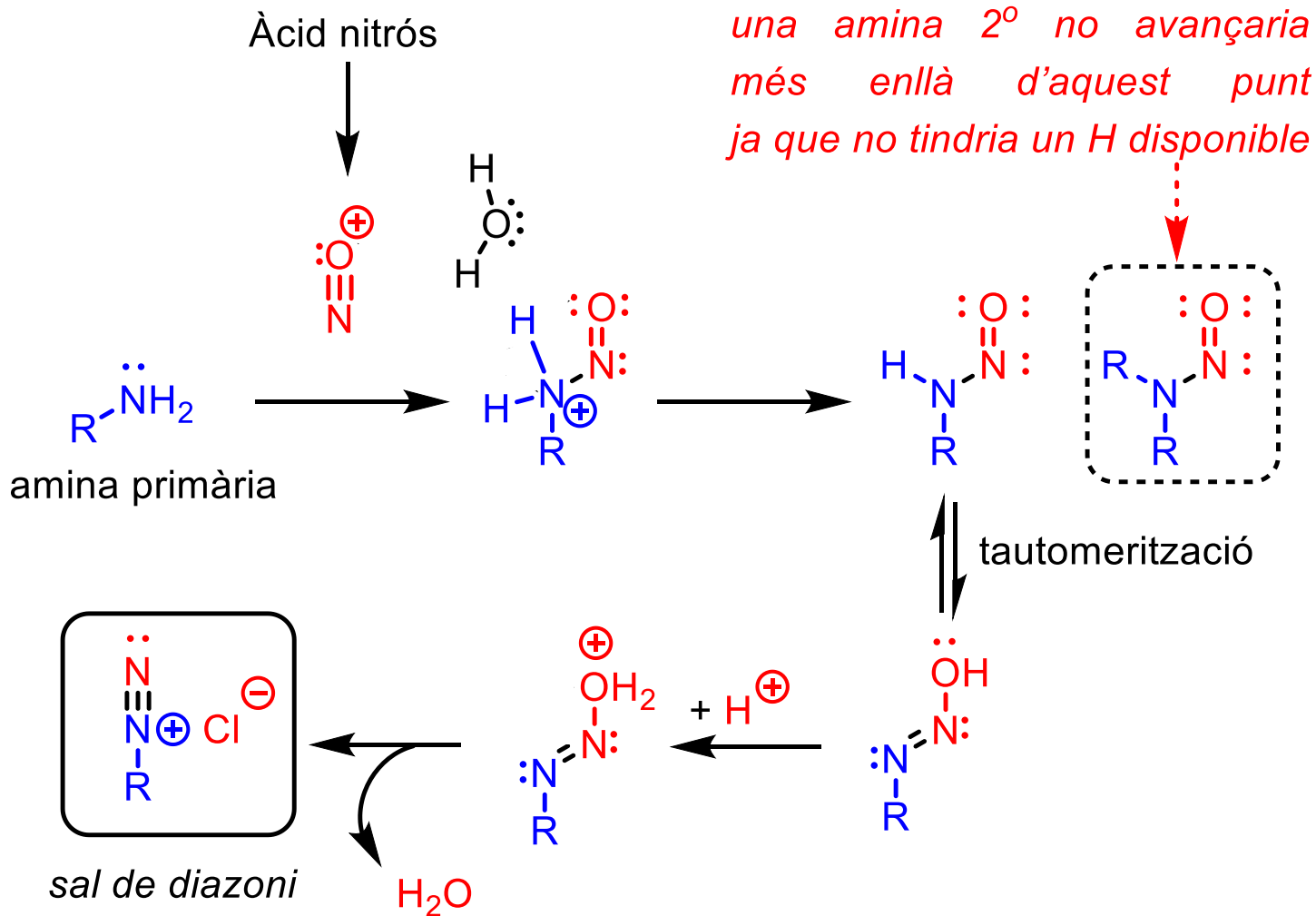
En aquestes condicions (àcides), l'àcid nitrós es protona de nou, per produir un intermediari carregat positivament que pot perdre aigua per donar un intermediari altament reactiu, anomenat ió nitrosil:

*Sempre que parlem d'una amina que reacciona amb àcid nitrós, volem dir realment que l'amina reacciona amb un ió nitrosil ( $\text{NO}^+$ ).*

# Reaccions de les amines amb l'àcid nítrós

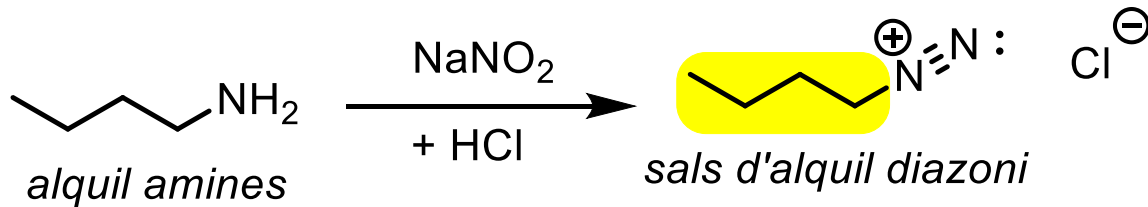
Quan una amina primària ataca un ió nitrosoni formem un ió diazoni.

El terme **azo** significa nitrogen, **diazo** significa dos àtoms de nitrogen i **oni** significa una càrrega positiva.

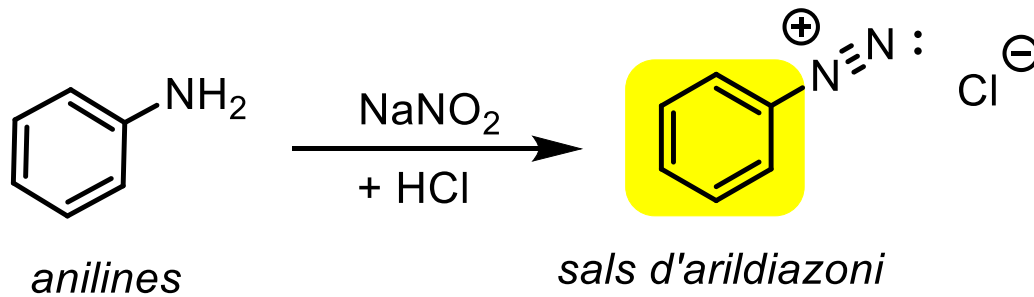


## Sals d'alquil diazoni vs sals d'aril diazoni

- Les **alquil** amines primàries donaran sals d'**alquil** diazonid.
- Les **aril** amines primàries donaran sals d'**aril** diazonid.



*no són massa útils.  
són molt explosius  
molt perillosos de preparar.*

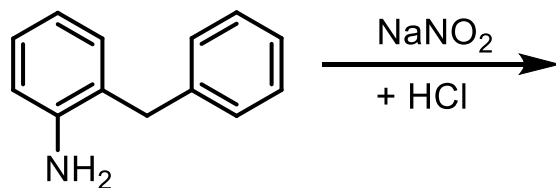
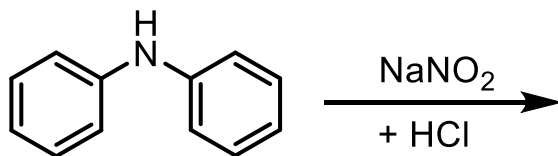
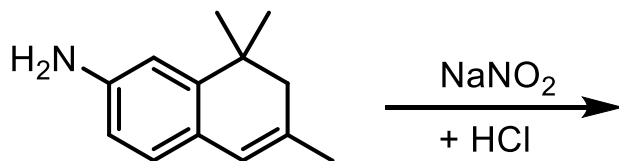
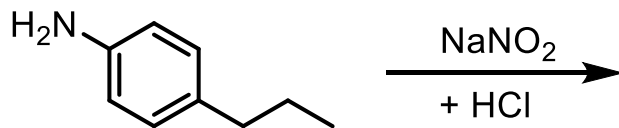
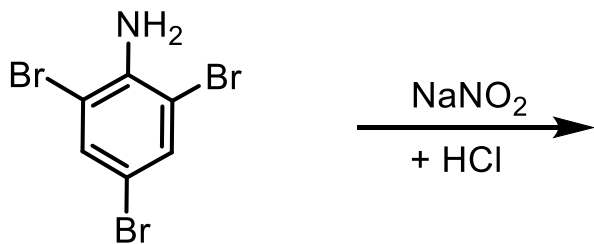


*són molt més estables i  
increïblement útils*

- Les sals d'alquil diazoni no són massa útils. Són molt explosius i, en conseqüència, són molt perillosos de preparar.
- Les sals d'aril diazoni són molt més estables i són increïblement útils, com veurem a la propera secció.

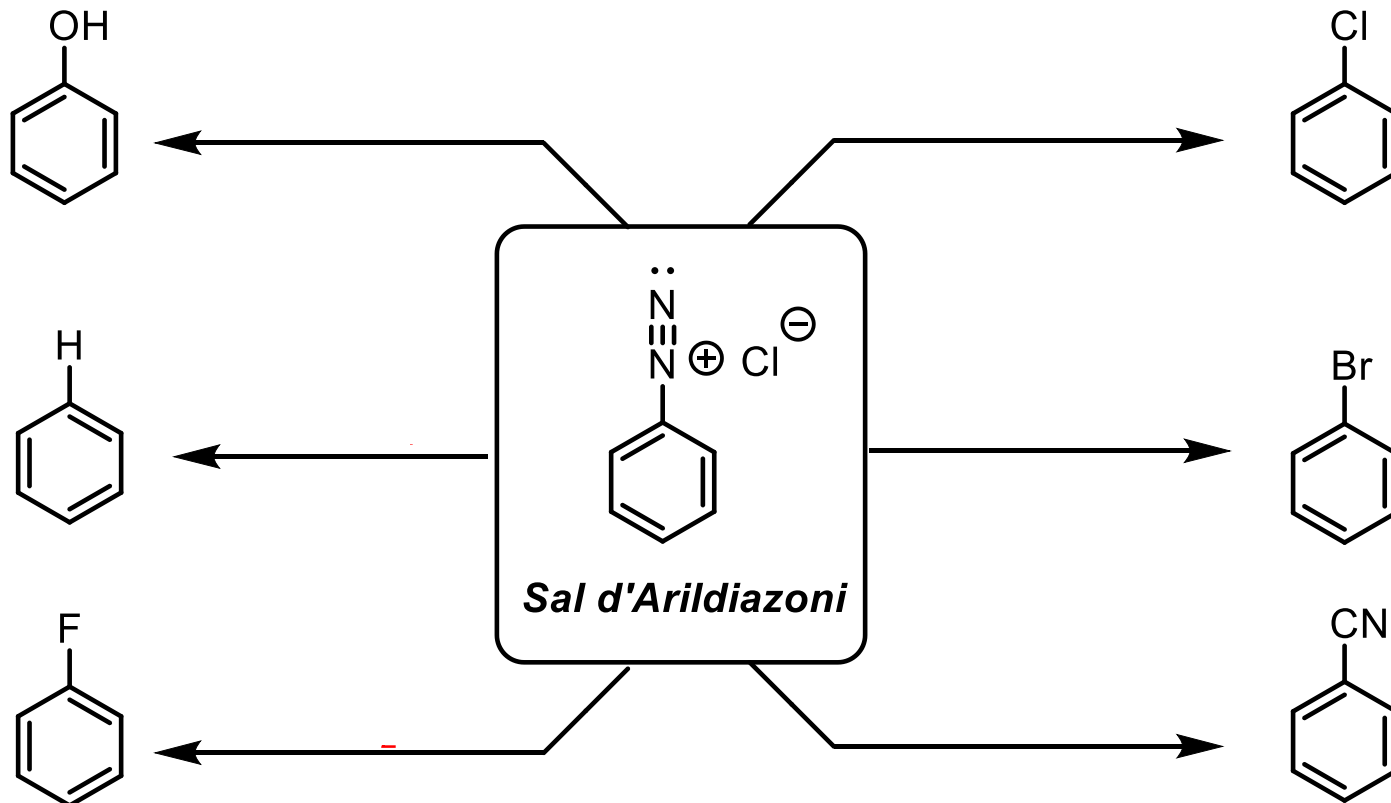


**EXERCICI** Prediu el producte principal per a cadascuna de les reaccions següents



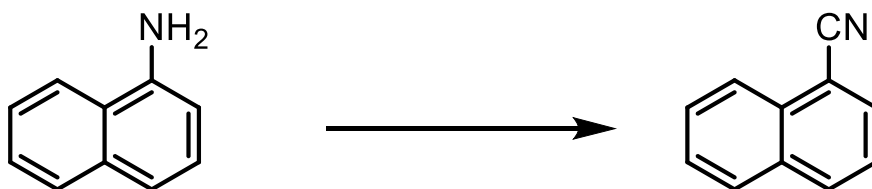
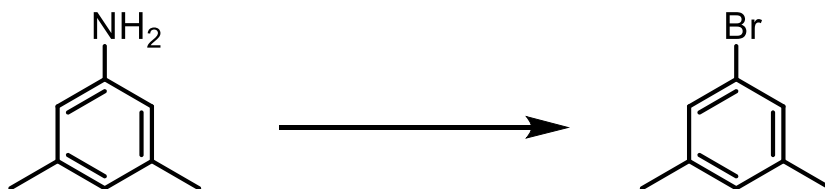
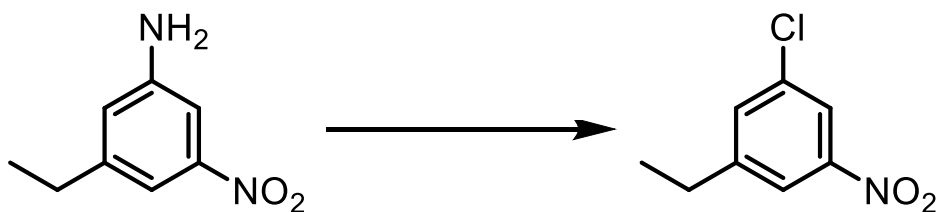
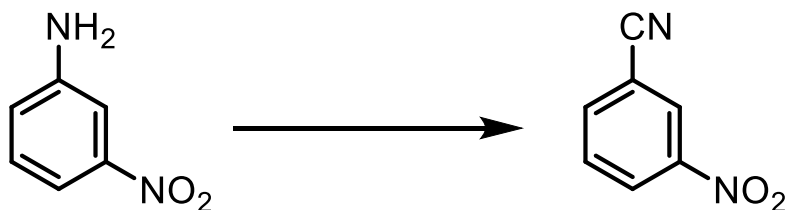
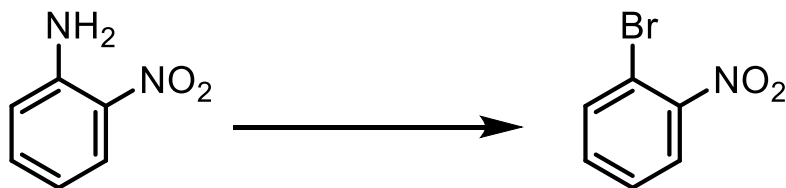
# Reaccions de Sandmeyer

- Les sals aromàtiques de diazoni es poden utilitzar per a transformacions que no hem pogut aconseguir amb la química que hem vist fins ara (substitució aromàtica electròfila i nucleòfila).
- El més important és que no obtenim mescles de compostos a causa dels diferents factors que hem comentat fins ara

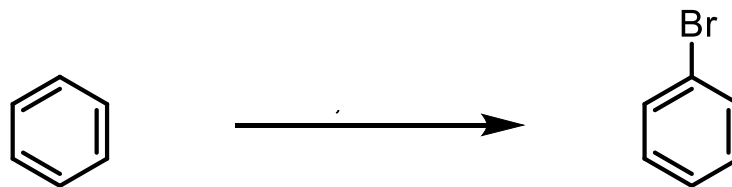
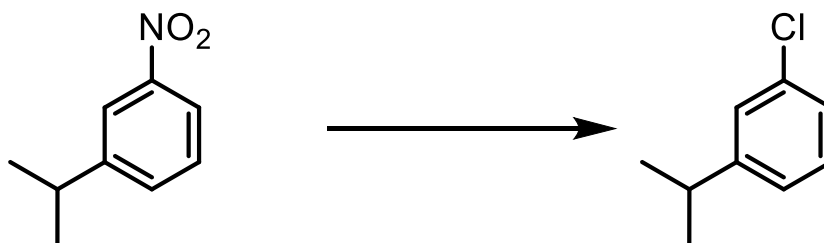
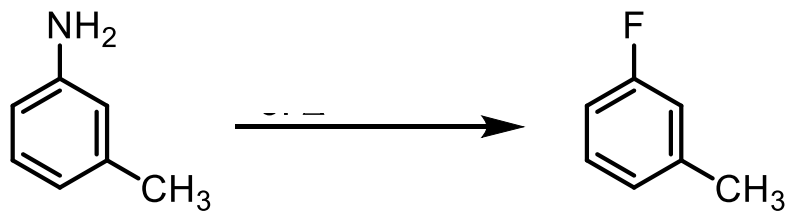
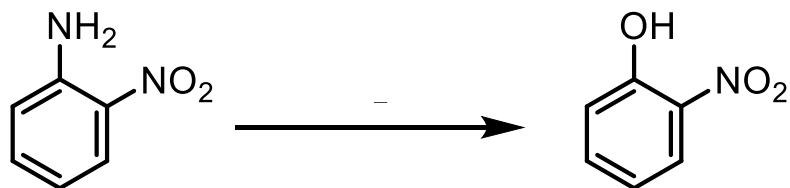


Reacció de Balz–Shiemann

**PROBLEMES** Quins reactius faríeu servir per aconseguir cadascuna de les següents transformacions:

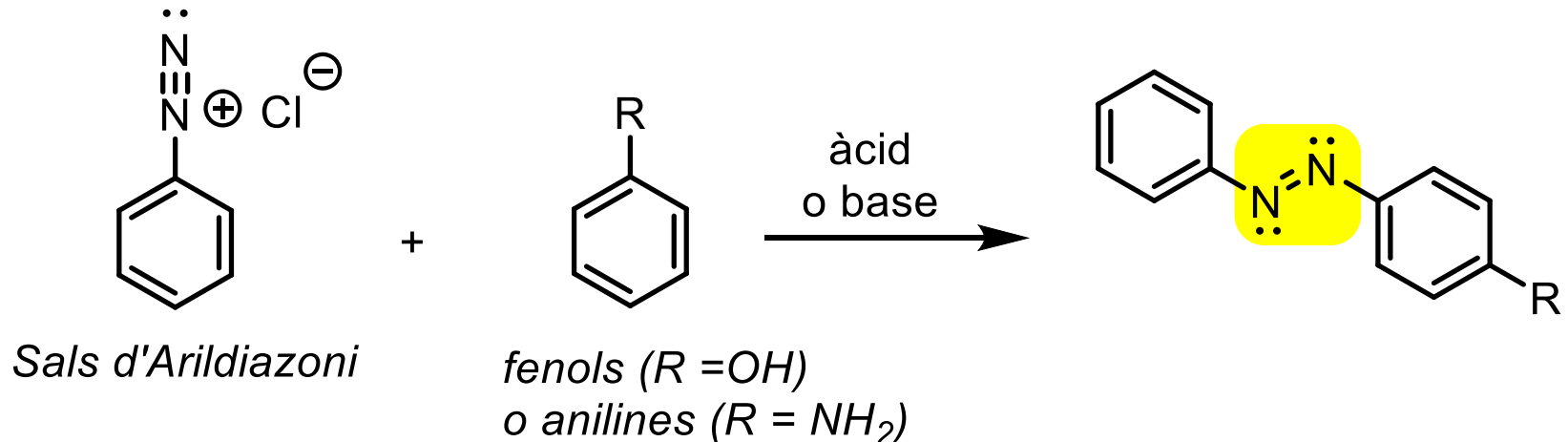


**PROBLEMES** Quins reactius faríeu servir per aconseguir cadascuna de les següents transformacions:



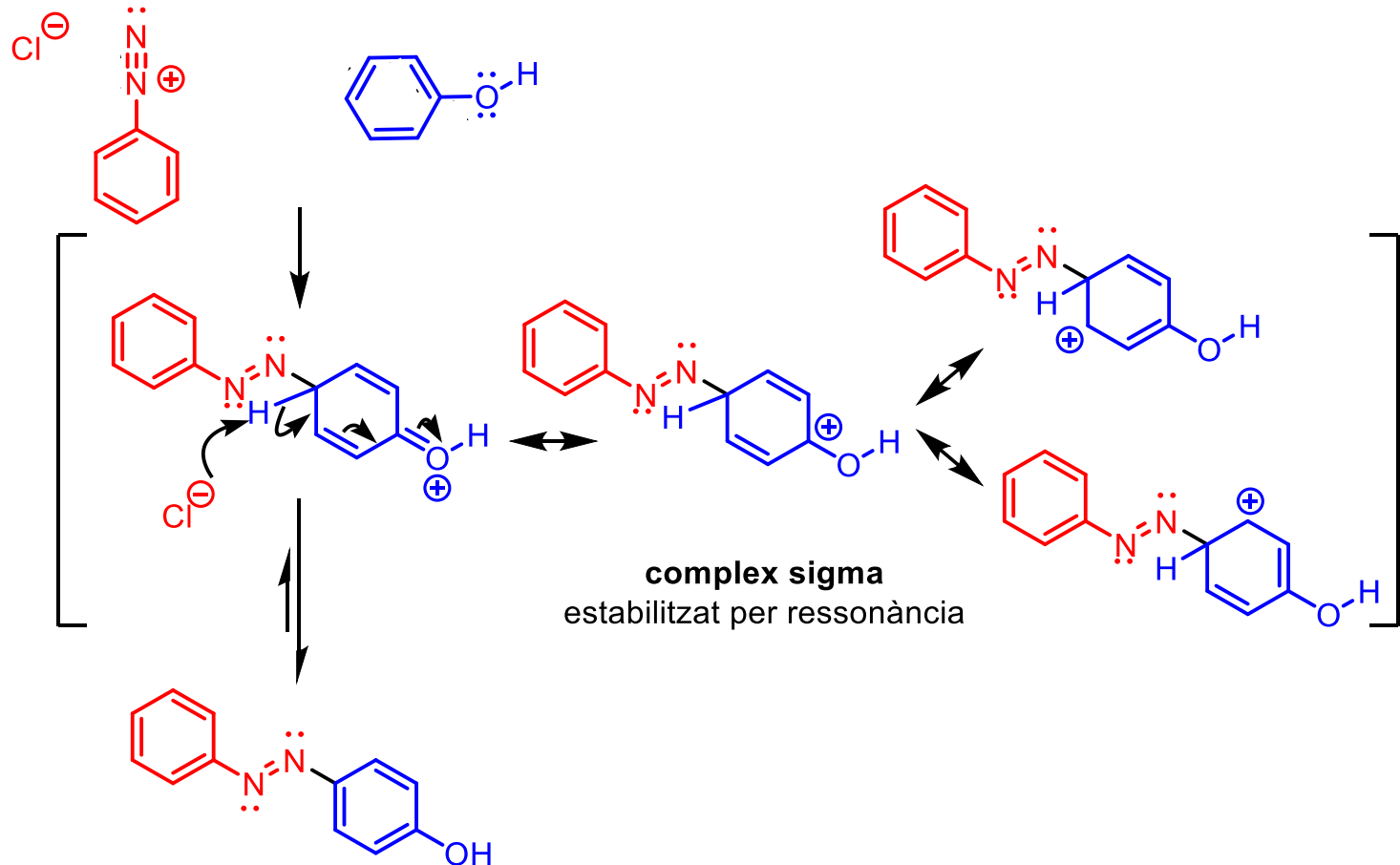
# Reacció d'acoplament diazoic: Obtenció d'azocompostos (Colorants azoics)

- Els ions de diazoni aromàtic actuen com a electròfils en reaccions d'acoblament amb productes aromàtics activats com anilines o fenols.
- La substitució es produeix normalment a la posició *para*, excepte quan aquesta posició ja està ocupada, en aquest cas s'afavoreix la posició *orto*.

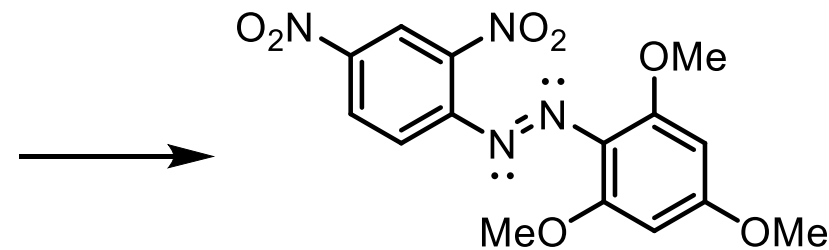
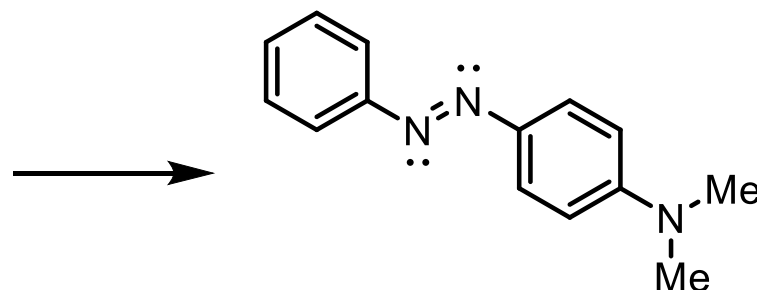


# Mecanisme per l'acoblament Diazo

- La reacció és un exemple de reacció de substitució electròfila en què el catió de diazoni amb càrrega positiva sobre el nitrogen actua com a electròfil, mentre que el compost ric en electrons (fenol / amina) actua com a nucleòfil.
- Després d'acoblar, el contraió elimina un protó per reformar el sistema d'anell aromàtic.



Indiqueu a partir de quins compostos aromàtics podrien preparar-se els colorants azoics utilitzant una reacció d'acoblament de sals d'arildiazoni



# Resum de Classe: 2.11: Sals d'arildiazoni com a intermediaris de síntesi:

