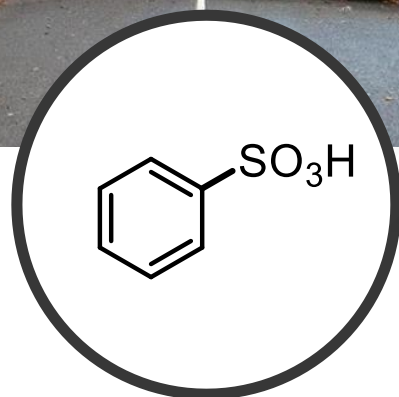


Classe: 2.12: Sulfonació i Estratègies en Substitució Electròfila Aromàtica



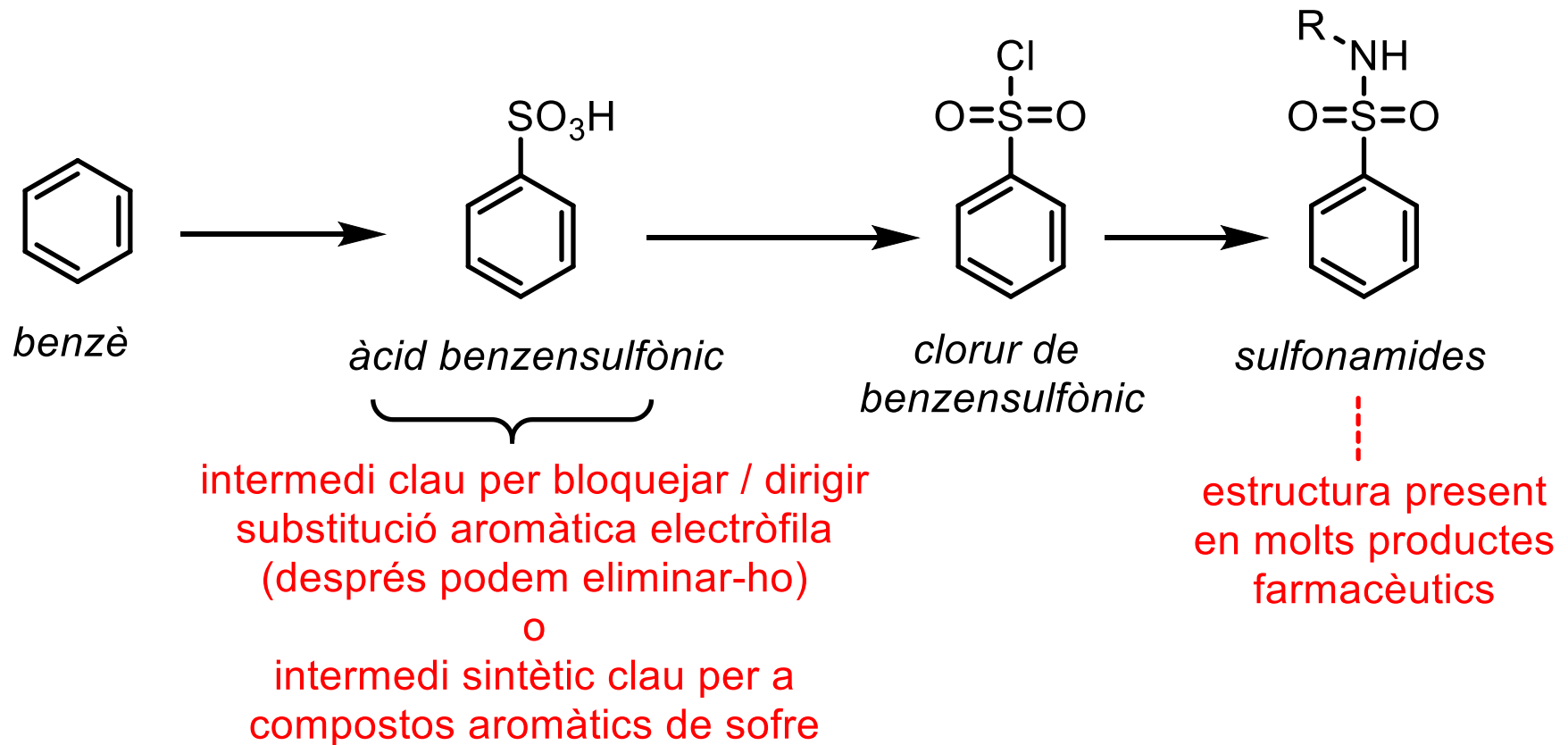
Classe 2.12: Objectius d'aprenentatge

- 1. Entendre com es pot utilitzar el grup sulfonat ($-SO_3H$) com a grup de bloqueig per aturar la substitució a la posició que no volem que es produeixi.*
- 2. Apreneu com sulfonem i desulfonem els anells aromàtics*
- 3. Saber quins altres grups funcionals podem derivar els àcids benzensulfònics.*

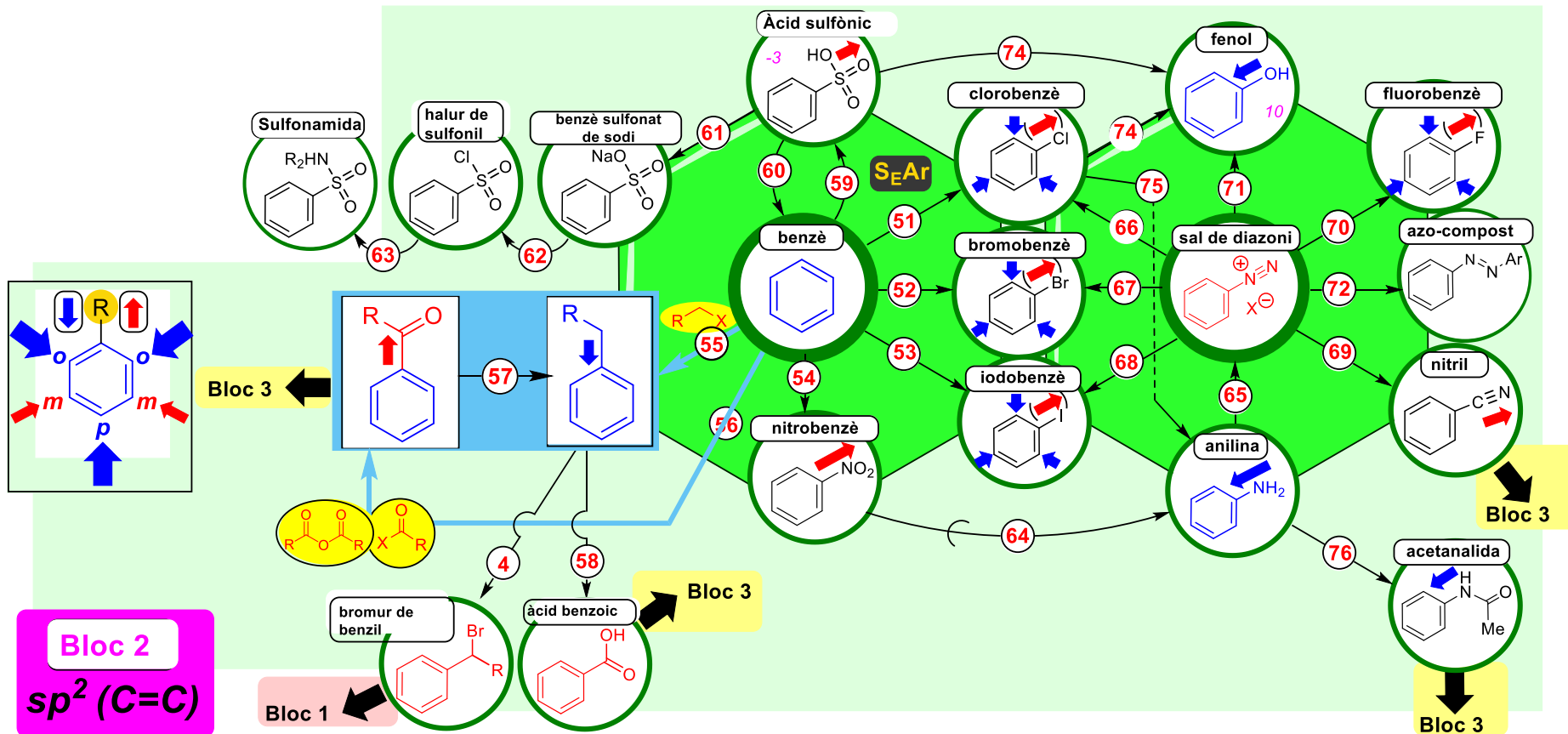
Introducció

En aquesta classe parlarem com podem introduir el grup de l'àcid sulfònic (SO_3H) a l'anell aromàtic.

Aquest grup té diversos usos importants:



Sulfonació de l'anell aromàtic

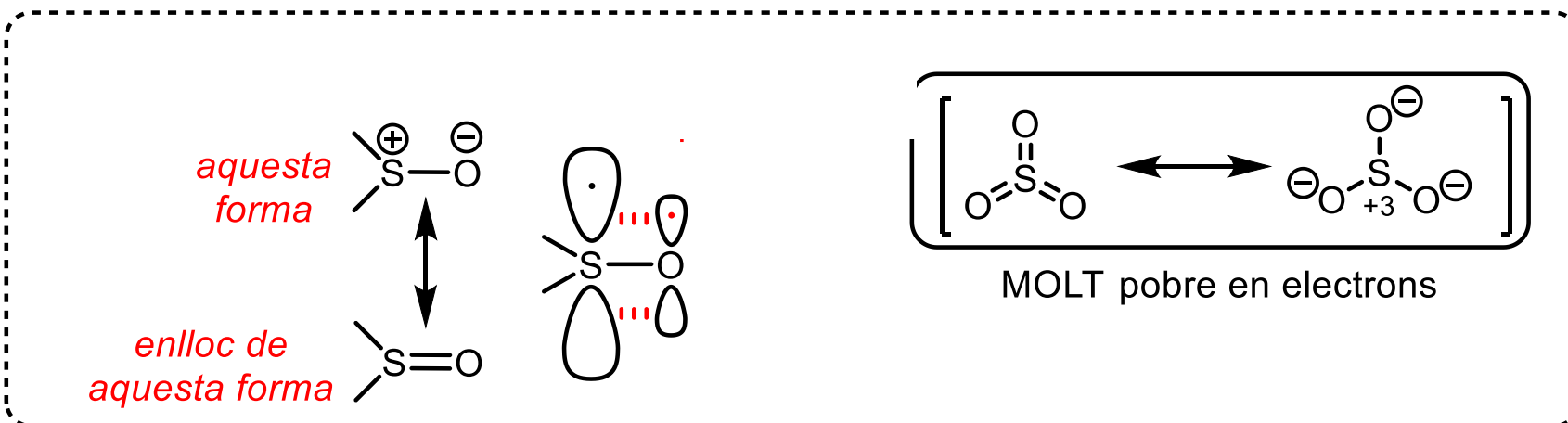
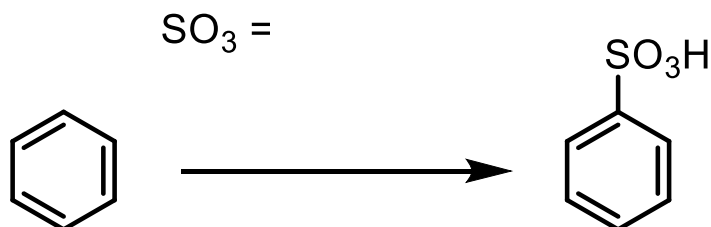


Sulfonació d'anells aromàtics

Per fer aquesta reacció farem servir SO_3 com l'electrofil.

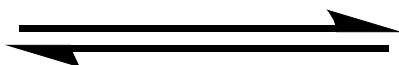
- Hi ha tres dobles enllaços $\text{S}=\text{O}$, però no són grans dobles enllaços a causa de la diferència de mida orbital que condueix a una mala superposició
- En realitat, és més probable que hi hagi un únic enllaç

Comencem a veure que l'àtom de sofre és MOLT pobre en electrons: = electrofil excel·lent tot i que el compost és neuter.

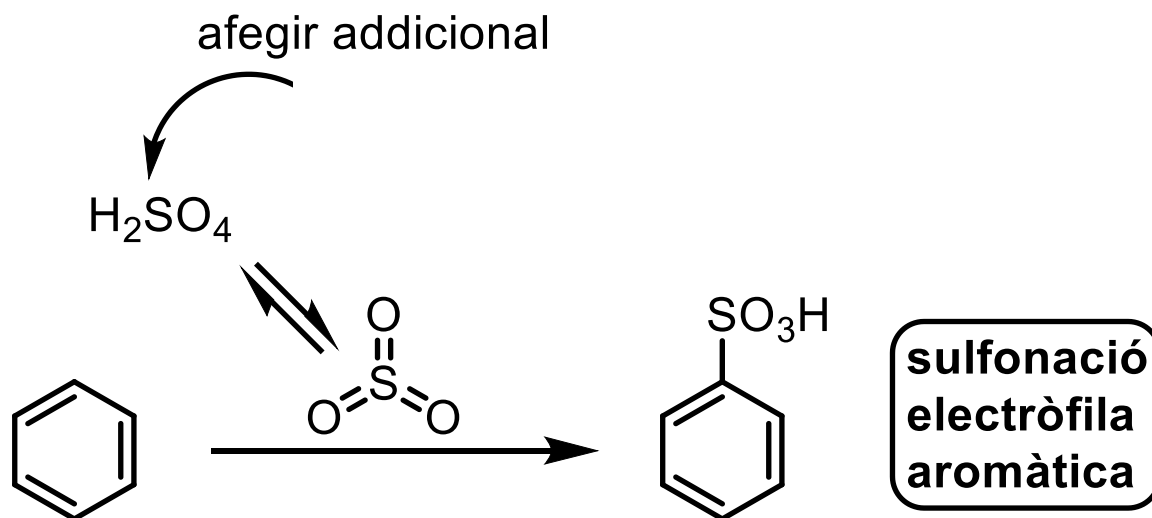


Sulfonació d'anells aromàtics

El triòxid de sofre és un gas i difícil d'utilitzar, tot i que l'àcid sulfúric està constantment en equilibri amb SO_3 i aigua:

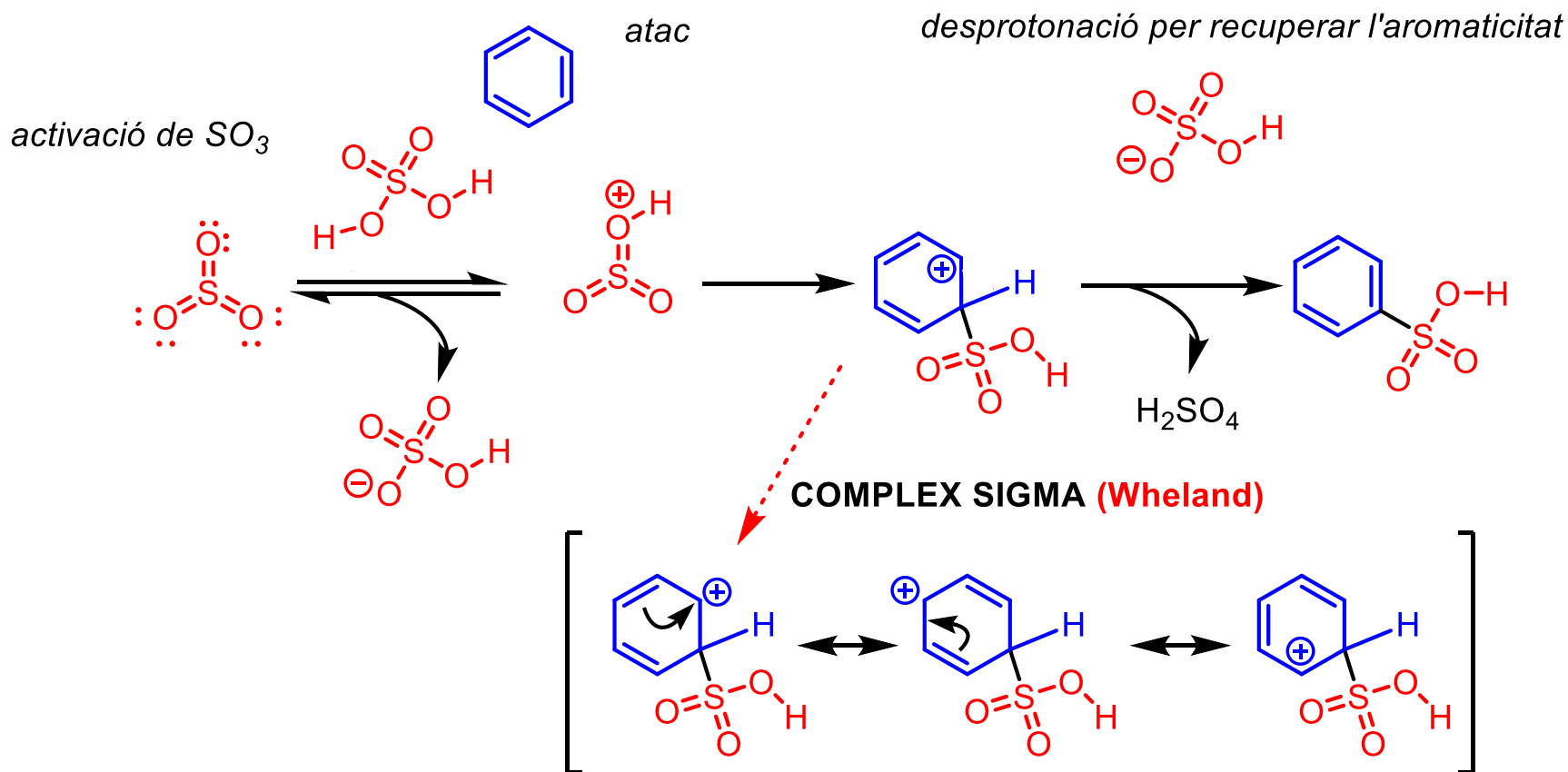


- Per a aquestes reaccions utilitzem un tipus especial d'àcid sulfúric: ***àcid sulfúric fumant***
- Es tracta d'àcid sulfúric que s'ha saturat amb triòxid de sofre.



Mecanisme de sulfonació aromàtica electròfila

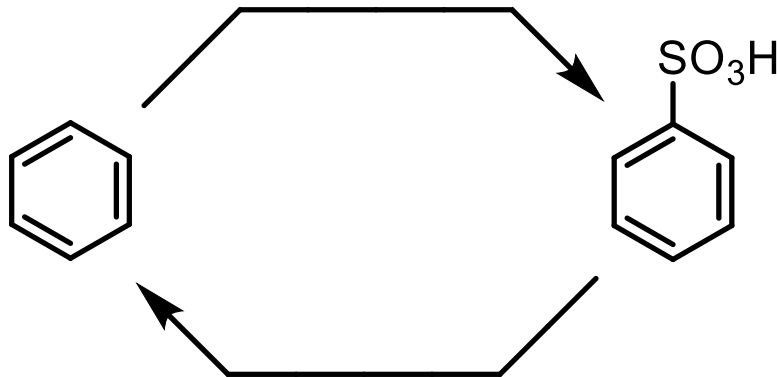
- El triòxid de sofre "s'activa" mitjançant l'addició d'un protó de l'àcid sulfúric.
- En el pas que determina la velocitat, el SO_3H^+ altament electrofílic és llavors atacat per l'anell aromàtic per donar l'intermediari de carbocatió, formant un enllaç C-S i trencant C-C (π). Nota la formació d'un complex sigma.
- A l'etapa final, la desprotonació per HSO_4^- reformava l'anell aromàtic formant H_2SO_4 en el procés.



La reversibilitat de la sulfonació aromàtica

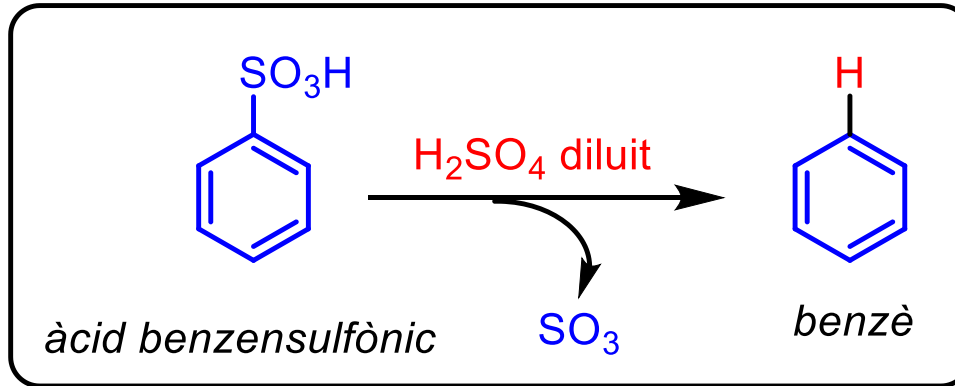
Una característica important d'aquesta reacció (i aquesta és la característica que farà que aquesta reacció sigui tan important per als problemes de síntesi) és la facilitat amb què es pot revertir la reacció.

- Si es fa servir àcid sulfúric diluït, l'equilibri s'inclina cap a una altra banda:
- Podem utilitzar-ho al nostre avantatge, ja que proporciona una manera d'eliminar el grup SO_3H quan vulguem. Només fariem servir àcid sulfúric diluït per eliminar-lo:

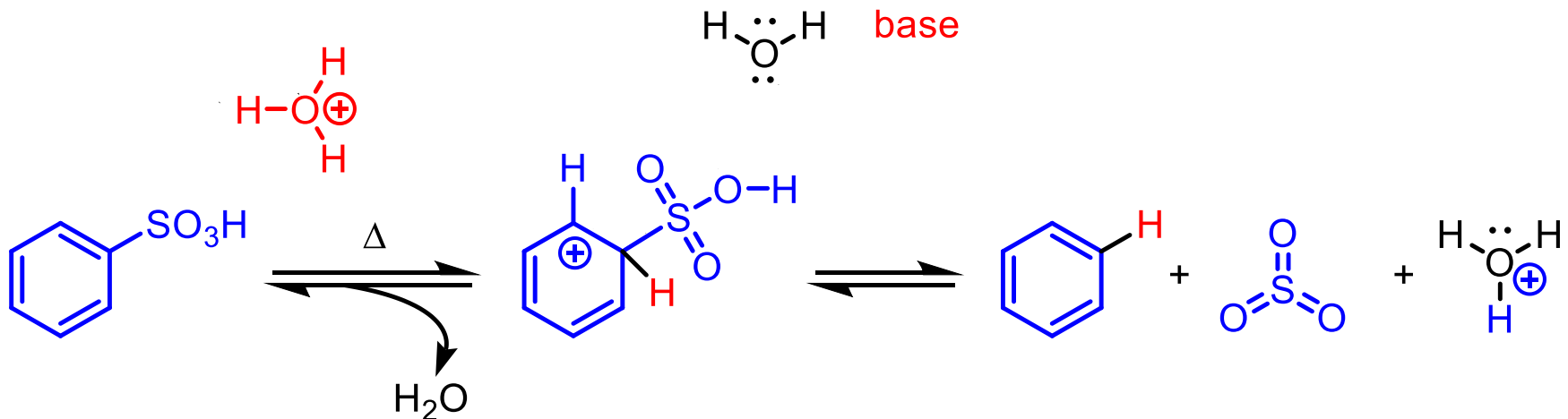


tenim una manera d'introduir i després eliminar el grup SO_3H

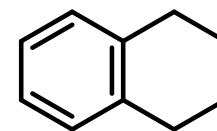
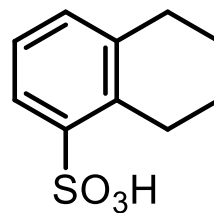
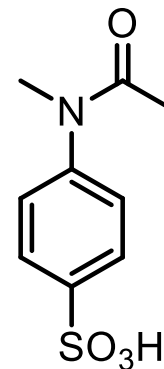
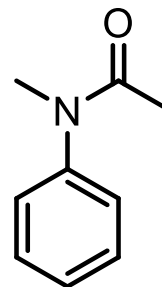
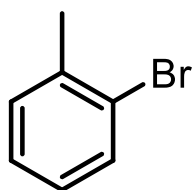
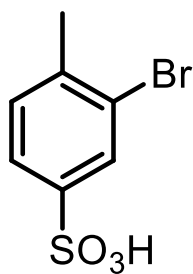
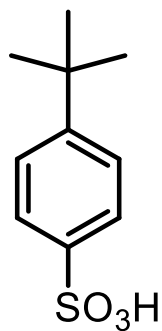
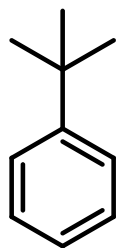
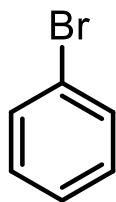
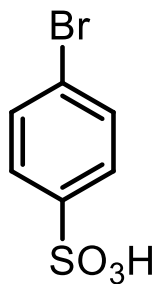
Mecanisme per Dessulfonació aromàtica



- L'atac d'un ió electròfil (hidroni) protona l'anell aromàtic i genera un intermedi carbocatió estabilitzat per ressonància.
- Dessulfonació: una base desprotona l'àcid sulfònic i el triòxid de sofre surt, regenerant l'anell aromàtic.

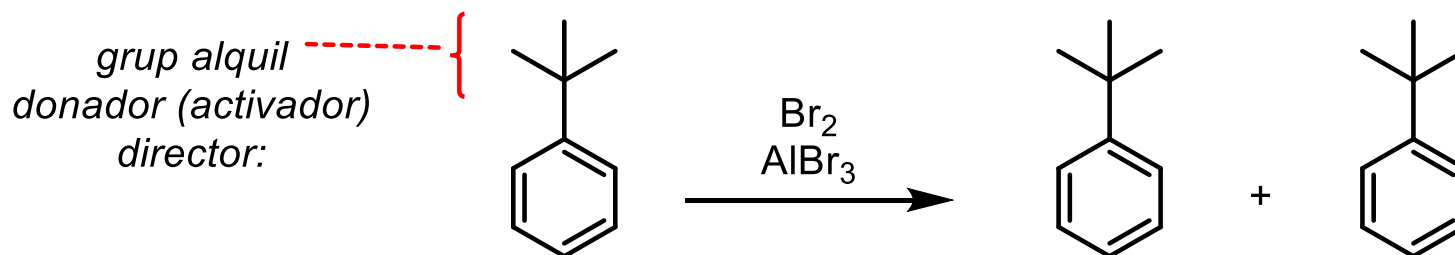


EXERCICI Identifiqueu els reactius que faríeu servir per aconseguir les transformacions següents

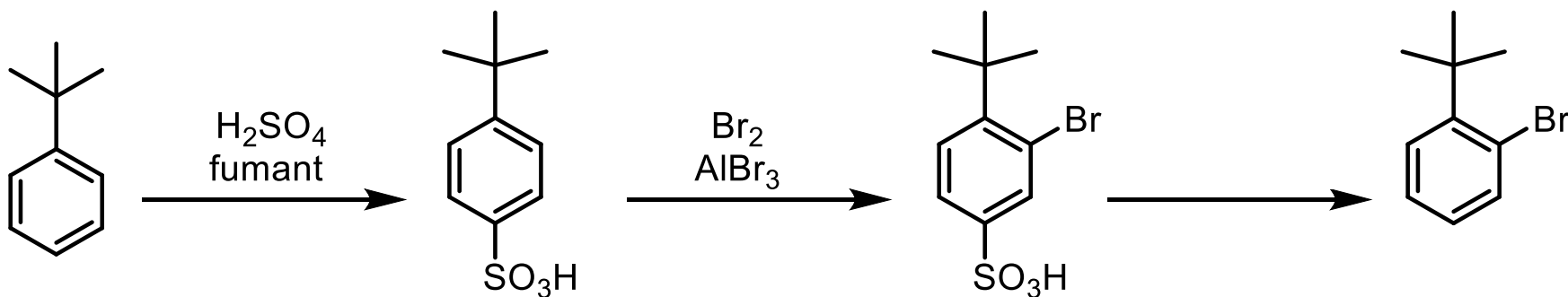


Sulfonació com un grup de bloqueig

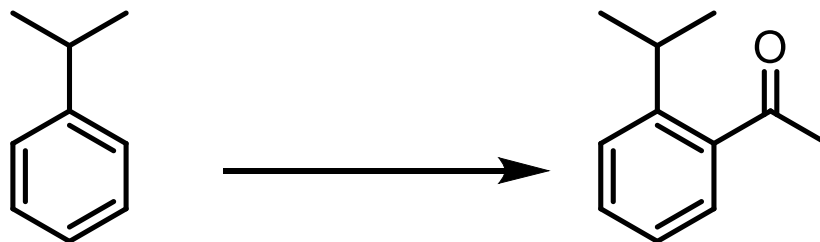
Imaginem que teníem el següent compost i volíem introduir un àtom de brom a la posició orto: Vegem què passa:



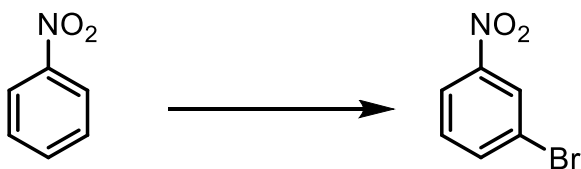
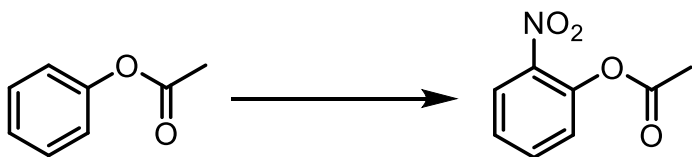
Per superar aquest problema podríem bloquejar la posició para amb un grup SO_3H , realitzar la nostra reacció de bromació i després eliminar el grup de bloqueig.

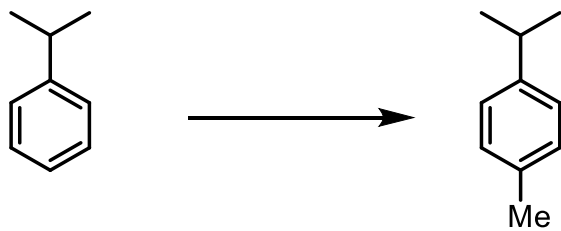
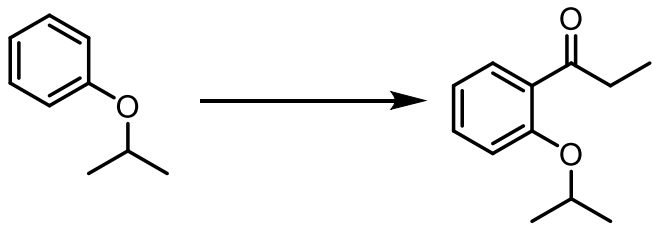


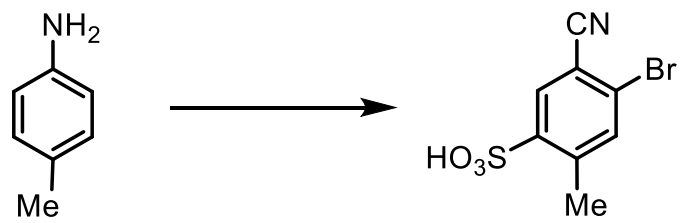
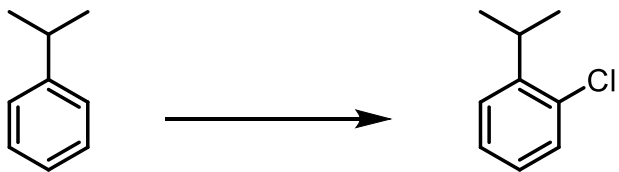
EXERCICI Proposar una síntesi eficient per a la següent transformació:



Proposar una síntesi eficient per a cadascuna de les transformacions següents. Assegureu-vos que la sulfonació sigui necessària (us proposo, com a mínim, un problema que no requereixi la sulfonació, per assegurar-vos que enteneu quan heu d'utilitzar aquesta tècnica de bloqueig):

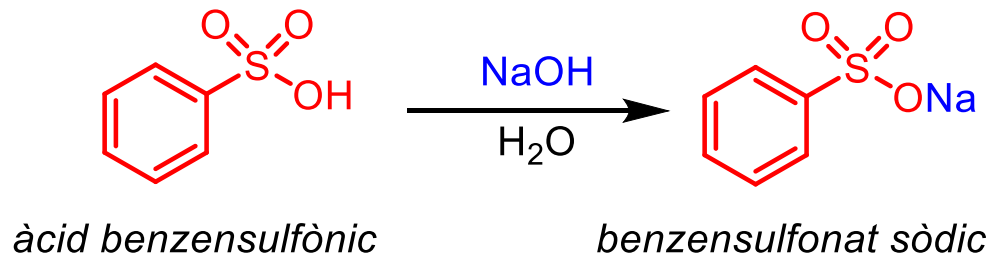






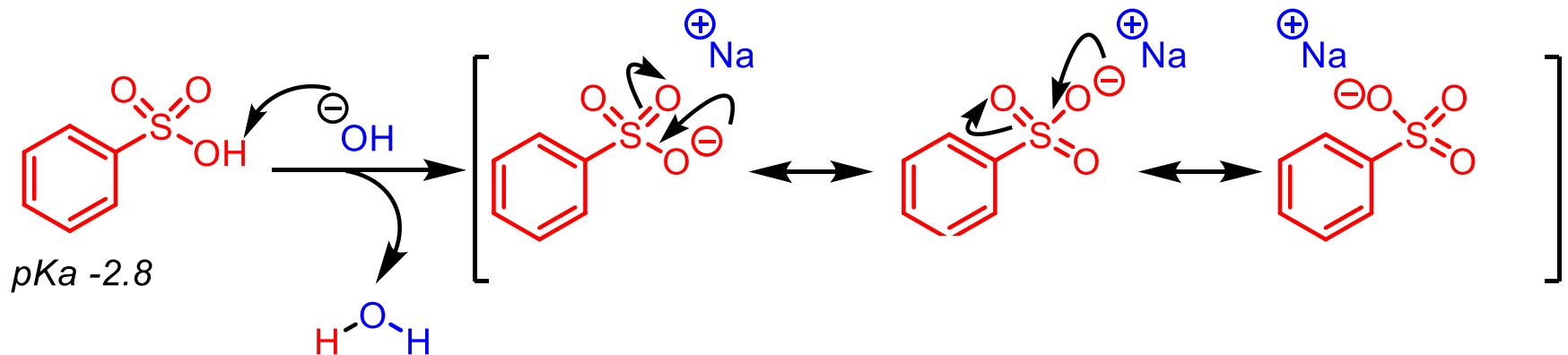
Desprotonació d'àcids benzensulfònics

Els àcids benzensulfònics poden ser desprotonats mitjançant una base forta, i s'obindrà la sal de l'àcid corresponent.



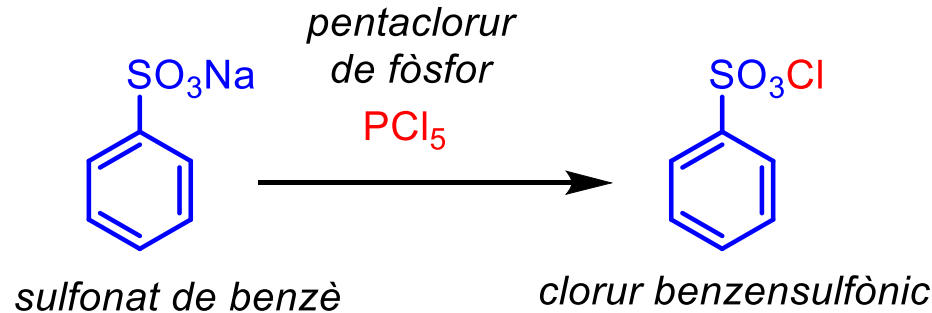
Mecanisme:

- La base abstruï el protó àcid de l'àcid benzensulfònic.
- El contraió de la base formarà un enllaç iònic amb l'àcid desprotonat per tal d'obtenir la sal corresponent.
- La naturalesa altament àcida dels àcids benzensulfònics es deu a l'estabilització de ressonància de la base conjugada.



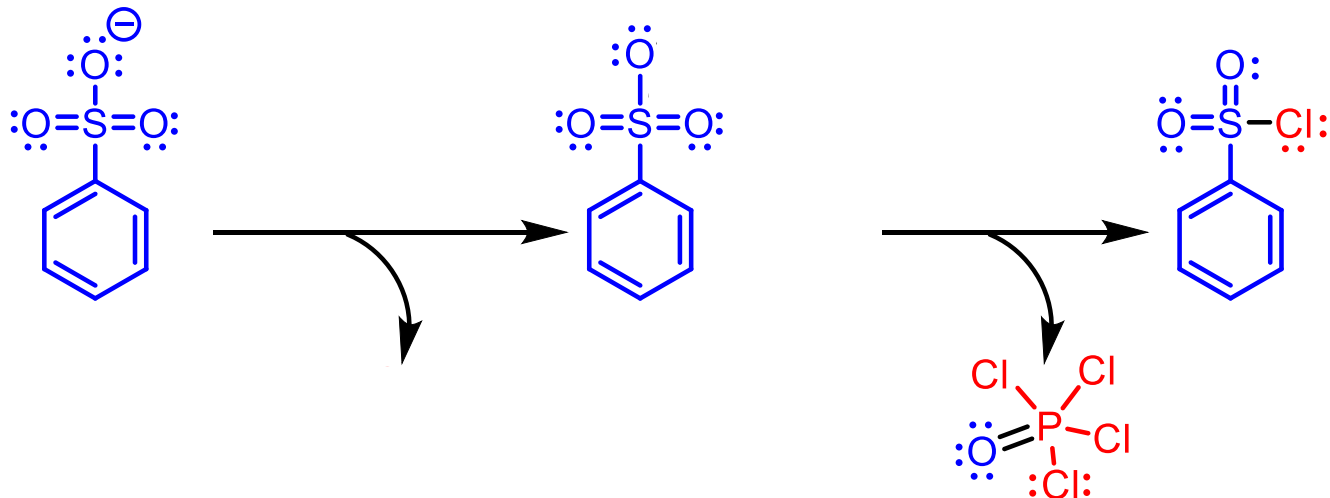
Preparació de benzensulfonils

La reacció de l'àcid benzensulfònic o les seves sals amb oxiclорur de fòsfor dóna clorur de benzensulfonil.



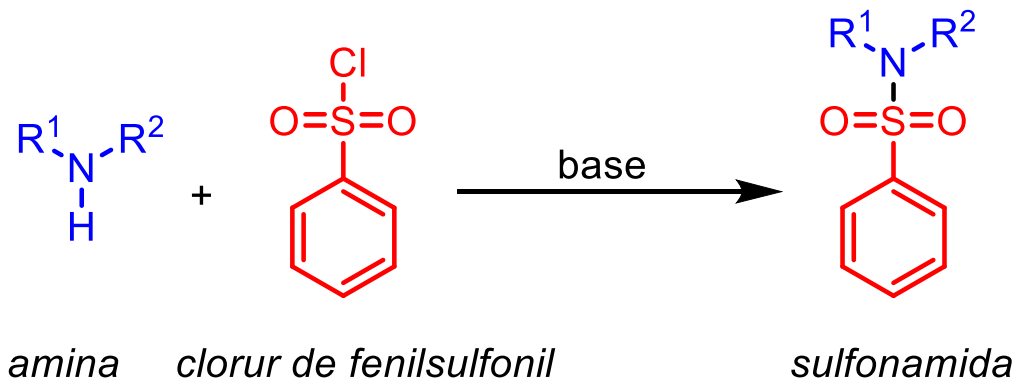
Mecanisme

- L'atac nucleofílic de la sal de benzensulfonat a l'oxiclорur de fòsfor forma un enllaç d'oxigen-fòsfor i elimina un ió clorur.
- A continuació, l'ió clorur ataca l'àtom de sofre i expulsa l'oxiclорur de fòsfor. La formació del doble enllaç oxigen-fòsfor fort actua com a força motriu de la reacció.



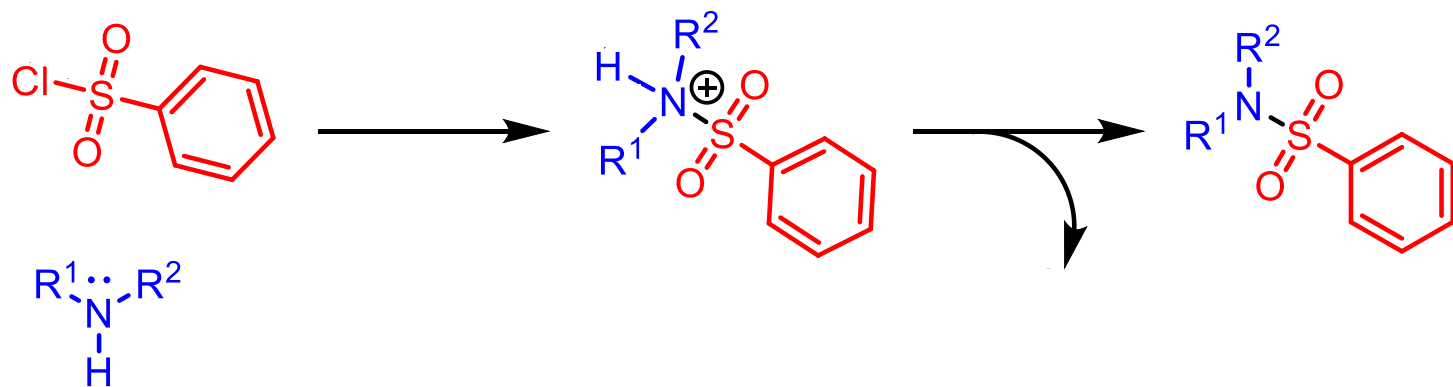
Síntesi de sulfonamides

La reacció d'amines amb clorurs de fenilsulfonil dona sulfonamides

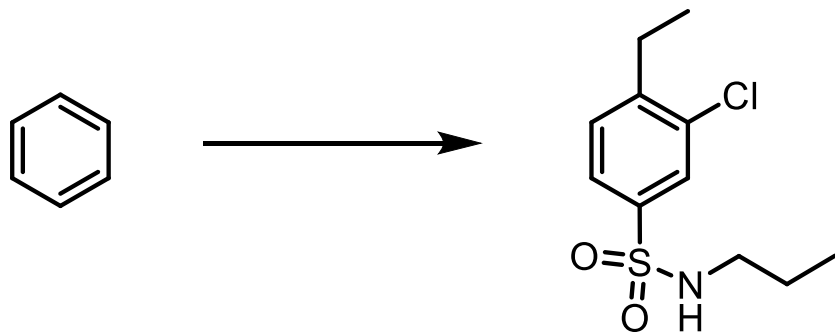


Mecanisme

- L'amina desplaça l'àtom de clor del grup clorur sulfonil mitjançant una reacció del tipus S_N2.
- La base elimina el protó del nitrogen per donar la sulfonamida.



Proposar una síntesi pel compost següent a partir de benzè



Resum de Classe: 2.12: Sulfonació i estratgies en Substitució Electròfila Aromàtica

