

SAIS DIAZÔNIO

META

Apresentar os sais diazônio – intermediários altamente úteis na síntese de compostos aromáticos, por meio de nomenclatura, estruturas, propriedades físicas, preparação e reações.

OBJETIVOS

Ao final desta aula, o aluno deverá:

Através dessa aula o aluno deverá reconhecer um sal diazônio e diferenciar de outros compostos nitrogenados.

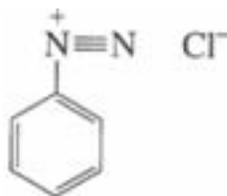
PRÉ-REQUISITOS

Para uma melhor compreensão desta aula, alguns conceitos e reações deverão ser lembrados, tais como, reações de Diels-Alders, nitrosação, nitração de tolueno, por exemplo, hidrólise, isomeria cis e trans, bem como os grupos funcionais aminas, alcenos e fenóis.



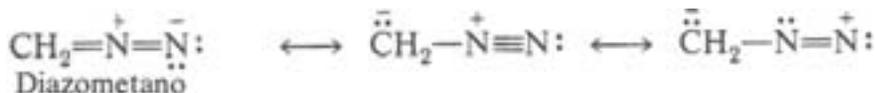
Alguns desodorantes utilizam o fenol em sua fórmula
(Fonte: <http://www.onofre.com.br>).

INTRODUÇÃO

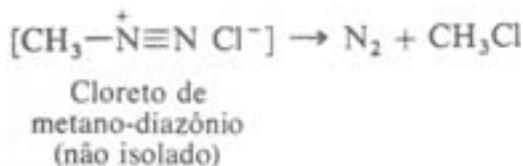


Começamos a discutir na aula 8 os compostos nitrogenados, nesta aula daremos continuidade a estes compostos falando sobre os sais diazônio. A ligação tripla nitrogênio-nitrogênio na molécula N_2 é a ligação covalente mais forte conhecida (226 kcal/mol). Não é surpreendente, pois, que a maior parte dos compostos que contêm ligações duplas nitrogênio-nitrogênio tendam a se decompor para formar nitrogênio molecular.

Os *compostos azo* contêm o grupo $-N=N-$. Compostos do tipo $R-N=N-H$ são muito instáveis e decompõem rapidamente RNH_2 . A estabilidade do composto dissustituído $R-N=N-R$ é dependente da natureza do grupo R. Azometano ($CH_3-N=N-CH_3$) é um líquido amarelo estável até $400^\circ C$. O mais importante dos compostos de azo é o composto principal, diazometano.

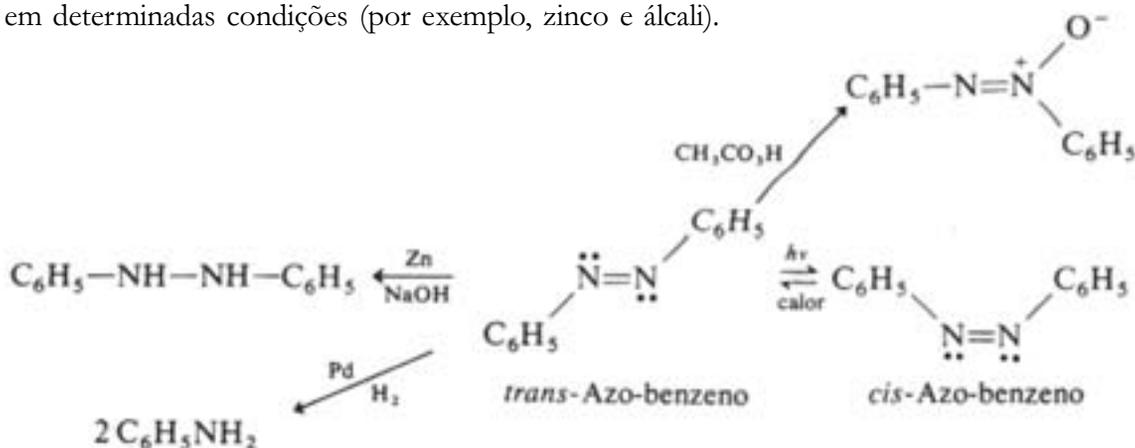


O diazometano é um dos reagentes mais interessantes e úteis da química orgânica apesar do fato de ser altamente explosivo, instável à temperatura ambiente, extremamente tóxico e ser feito a partir de compostos capazes de produzir reações alérgicas perigosas. A estabilidade do *ion diazônio* ($R-Na^+N^-$) depende da estrutura do grupo R. Os sais simples de alcandiazônio nunca foram isolados. Naquelas reações em que tais sais são os produtos esperados o que se obtém são nitrogênio molecular e um derivado alquilado, um halogeneto, por exemplo.



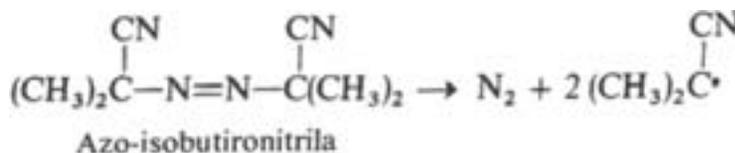
PROPRIEDADES FÍSICAS

Os azo compostos (R-N=N-R) não são básicos. Os azos-aromáticos (R=arila) são muito coloridos, estáveis e foram muito usados como corantes baratos por mais de um século. O azo-benzeno é muito estável termicamente e não mostra nenhuma tendência à perda de nitrogênio por aquecimento. Ele é estável à oxidação, mas é oxidado a azoxi-benzeno em presença de perácidos. O azo-benzeno é reduzido a hidrazo-benzeno em determinadas condições (por exemplo, zinco e álcali).

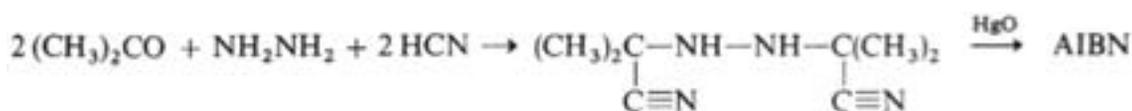


A redução com hidrogênio e platina causa a quebra da ligação N-N e formação de anilina. O azo-benzeno comum tem configuração *trans*. A irradiação com luz ultravioleta converte-o à forma de maior energia, *cis*-azo-benzeno. O *cis*-azo-benzeno pode ser isolada na forma cristalina, mas isomeriza-se rapidamente à forma *trans* comum.

Azo-alifático decompõe-se por aquecimento, com formação de nitrogênio e dois radicais. Em solução, estes radicais são gerados na proximidade um do outro, são cercados por moléculas de solvente e têm tendência a dar dímeros como produto principal. O composto mostrado a seguir, conhecido como azo-isobutironitrila (AIBN), pode ser guardado como sólido, mas decompõe-se lentamente em solução para formar radicais. O composto é freqüentemente usado como indicador em reações via radicais-livres.



O AIBN é obtido no processo:



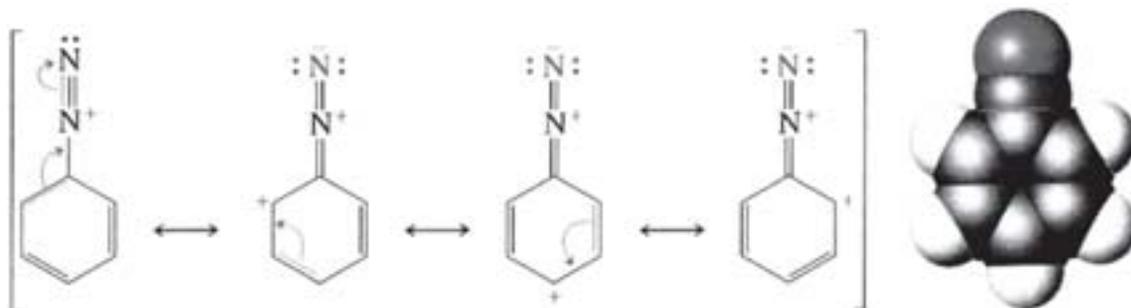
Os azos-composto que têm substituintes que retiram elétrons agem como dienófilos na reação de Diels-Alder. O azo-dicarboxilato de etila é dos mais conhecidos.



A N-nitrosação de benzenaminas primárias (anilinas) leva a sais de arenodiazônio que podem ser usados na síntese de fenóis. Os sais de arenodiazônio são estabilizados pela ressonância entre os elétrons δ da função diazo e do anel aromático. Eles se convertem em halogeno-arenos, arenocarbonilas e outros derivados aromáticos pela substituição do nitrogênio por um nucleófilo apropriado.

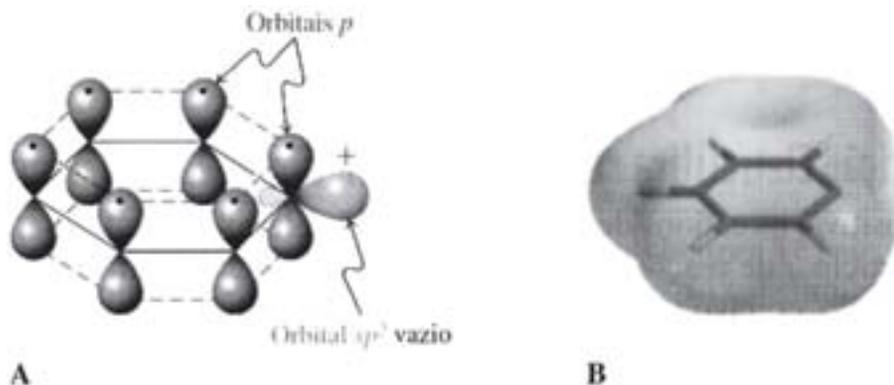
Os sais de arenodiazônio estabilizam-se por ressonância. As razões para a maior estabilidade dos sais de arenodiazônio em relação aos sais de alcanodiazônio são a ressonância e a alta energia dos cátions arila que se formam pela perda de nitrogênio. Um dos pares de elétrons δ do sistema aromático deslocaliza-se pelo grupo funcional e resulta na formação de estruturas de ressonância com separação de carga que contêm uma ligação dupla entre o anel e o nitrogênio a ele ligado.

RESSONÂNCIA NO CÁTION BENZENODIAZÔNIO



Em temperaturas elevadas, acima de 50°C , ocorrem a eliminação de nitrogênio e a formação de um radical fenila muito reativo. Quando o solvente pela água produz-se fenol.

O cátion fenila é muito reativo porque não pode ser estabilizado por ressonância, como o cátion benzila.



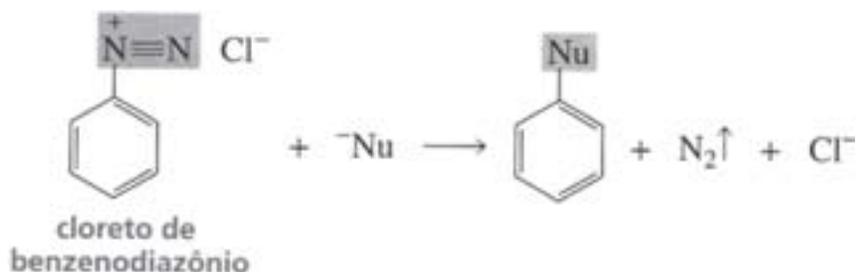
A figura acima mostra: (A) Diagrama de orbitais moleculares do cátion fenila. Os orbitais sp^2 vazios são perpendiculares aos seis elétrons π do anel aromático. Como resultado, a carga positiva não se estabiliza por ressonância. (B) O mapa de potencial eletrostático do cátion fenila, mostrado em escala atenuada para um melhor contraste, realça a carga positiva (em azul, à direita) localizada no plano do anel de seis átomos.

O orbital vazio associado à carga positiva é um híbrido sp^2 perpendicular aos orbitais π que normalmente são os responsáveis pela estabilização dos sistemas aromáticos. Isso impossibilita a interação do orbital vazio com as ligações π e a carga positiva não pode se deslocalizar. Além disso, o carbono do cátion iria preferir a hibridização sp , um arranjo impedido pela rigidez do anel aromático.

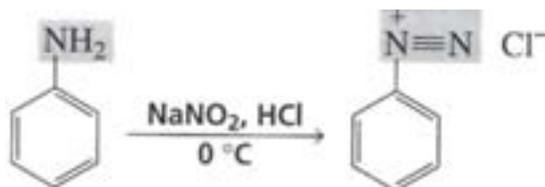
SÍNTESE

Os sais diazônio são quase sempre preparados através da diazotação de aminas aromáticas primárias. As arilaminas primárias podem ser sintetizadas através da redução de compostos nitro que são facilmente disponíveis através das reações de nitração direta.

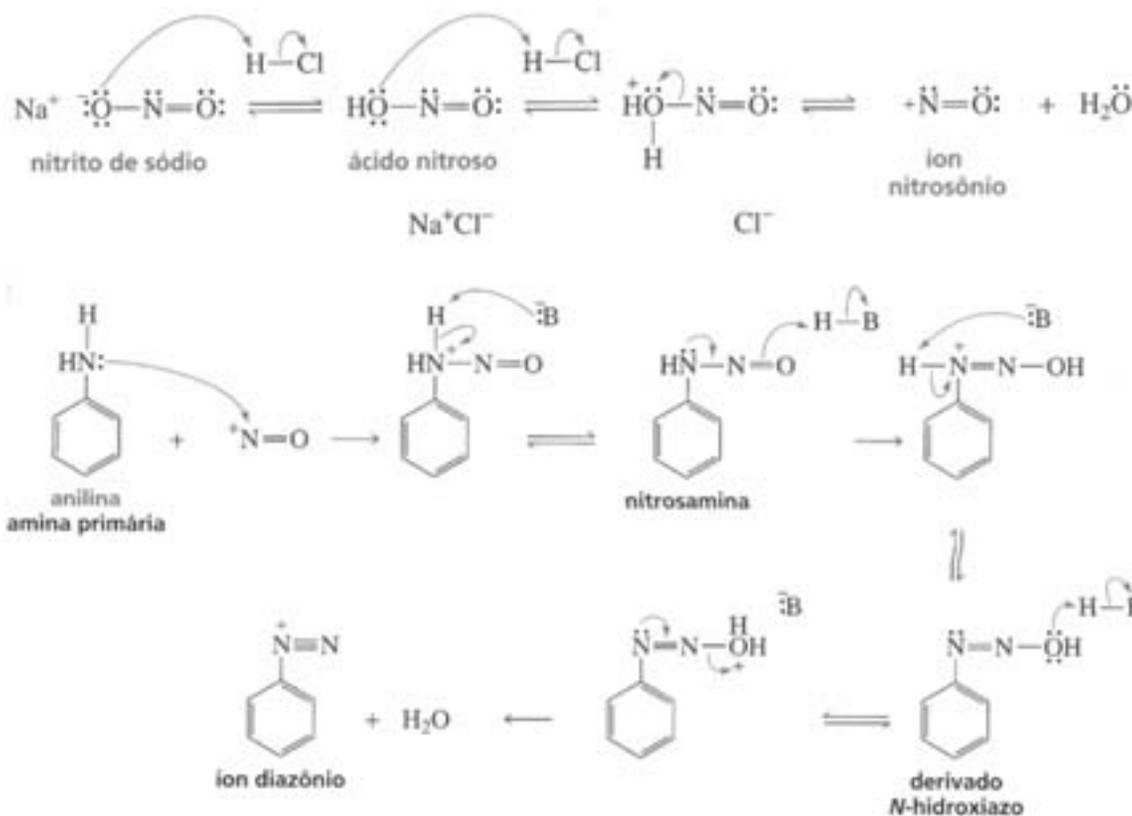
O caminho para formar uma molécula de gás nitrogênio (N_2) estável faz com que o grupo de saída de um íon diazônio seja facilmente deslocado por uma ampla variedade de nucleófilos. O mecanismo pelo qual um nucleófilo desloca o grupo diazônio depende do nucleófilo. Alguns deslocamentos envolvem cátions fenila, outros envolvem radicais.



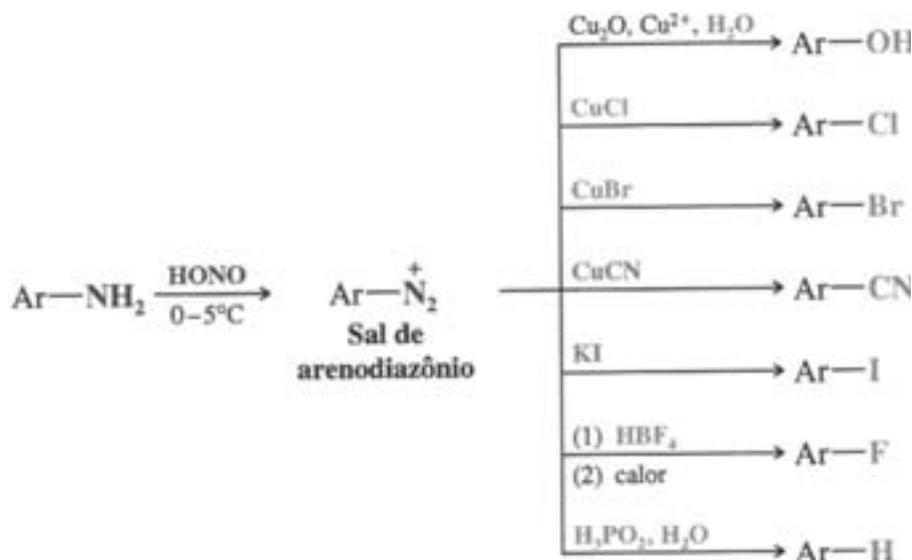
Uma amina primária pode ser convertida em um sal de diazônio pelo tratamento com ácido nitroso (HNO_2). Por ser instável, o ácido nitroso é gerado *in situ*, usando-se uma solução aquosa de nitrito de sódio e HCl ou HBr. De fato, o N_2 é um grupo de saída tão bom que o sal de diazônio é sintetizado a 0°C e usado imediatamente sem isolamento.



Mecanismo da conversão do grupo amino primário – NH_2 a um grupo diazônio – $^+\text{Na}^+\text{N}$



Muitos sais de arenodiazônio são instáveis a temperatura acima de 5-10°C, e muitos explodem quando secos. Felizmente, entretanto, em muitas reações de substituição de sais de diazônio não há necessidade de que ele sejam isolados. Simplesmente adicionamos outro reagente (CuCl, CuBr, KI, etc.) à mistura, aquecemos suavemente a solução, ocorre a substituição.



Apenas na substituição do grupo diazônio pelo -F é preciso isolar um sal de diazônio. Fazemos isso adicionando AHBF_4 à mistura fazendo com que o fluoborato de arenodiazônio, $\text{ArN}_2^+\text{BF}_4^-$, levemente solúvel e razoavelmente estável e precipite.

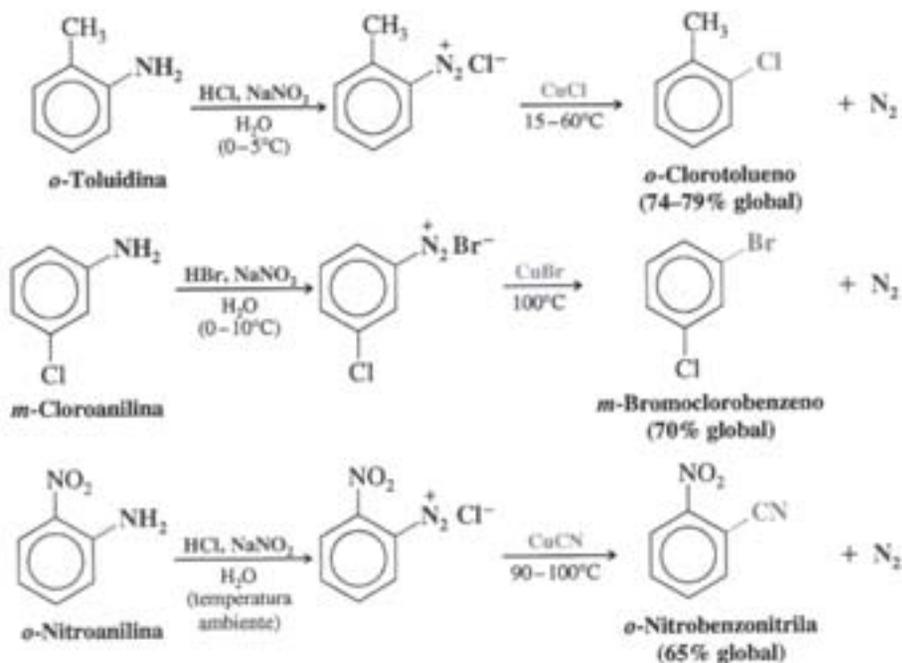
REAÇÕES

REAÇÃO DE SANDMEYER: SUBSTITUIÇÃO DO GRUPO DIAZÔNIO POR -CL, -BR OU -CN

Os sais de arenodiazônio reagem com o cloreto cuproso, brometo cuproso e cianeto cuproso para fornecer os produtos nos quais o grupo diazônio foi substituído por -Cl, -Br e -CN, respectivamente. Essas reações são geralmente conhecidas como **reações de Sandmeyer**. Seguem vários exemplos específicos. Os mecanismos dessas substituições não são completamente entendidos; as reações parecem ser radicalares por natureza, não iônicas

Traugott Sandmeyer

Nasceu na Suíça (1854-1922). Tornou-se PhD pela Universidade de Heidelberg e descobriu, em 1884, a reação que leva o seu nome. Foi cientista da Geigy Co. na Basileia, Suíça.

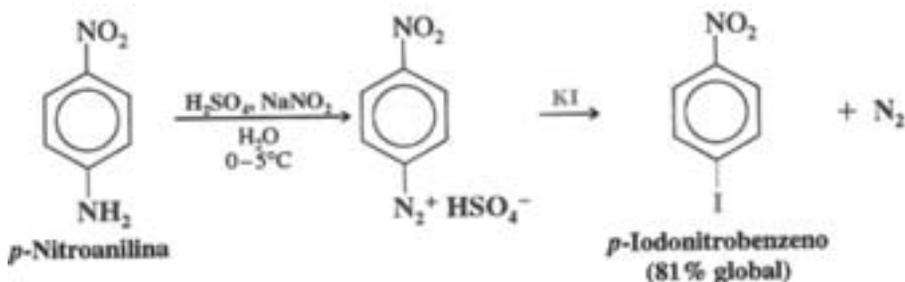


Exemplos das reações de Sandmeyer

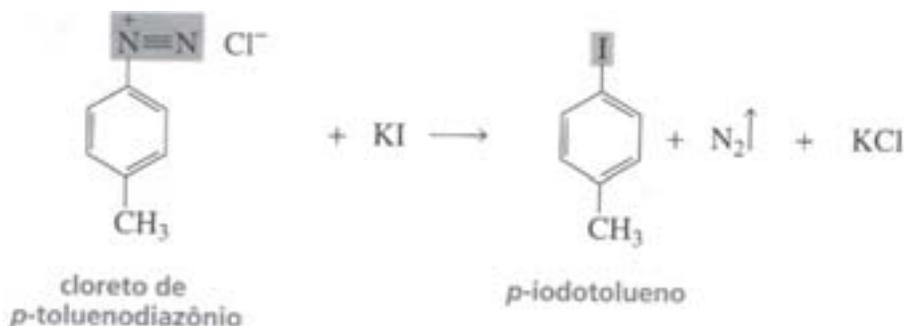


SUBSTITUIÇÃO POR -I

Os sais de arenodiazônio com o iodeto de potássio para fornecer produtos nos quais o grupo diazônio foi substituído pelo -I. Um exemplo é a síntese do *p*-iodonitrobenzeno.



Exemplo:



Günther Schiemann

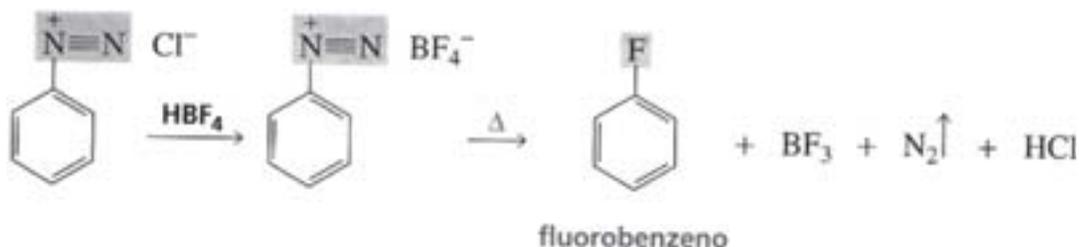
Nasceu na Alemanha (1899-1969), lecionou química em Technische Hochschule em Hannover, Alemanha.

SUBSTITUIÇÃO POR -F – REAÇÃO DE SCHIEMANN

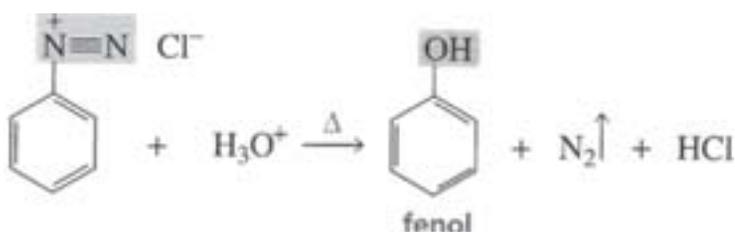
O grupo diazônio pode ser substituído pelo flúor através do tratamento com ácido fluorobórico (HBF_4). O fluorato de diazônio que se precipita é isolado, seco e aquecido até que ocorra a decomposição. É produzido pelo fluoreto de arila.



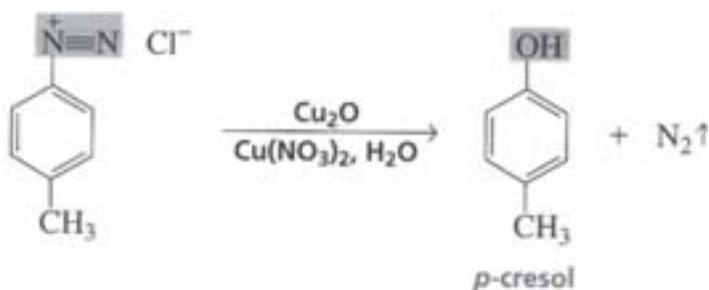
Exemplo:



Se a solução aquosa na qual o sal de diazônio foi sintetizado for acidificada e aquecida, um grupo OH vai substituir o grupo diazônio (a água é o nucleófilo). Esse é um modo conveniente de sintetizar um fenol.

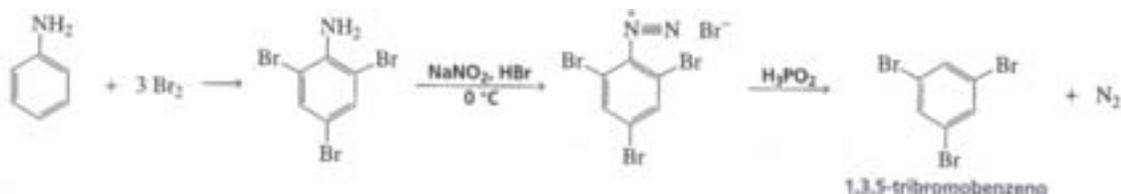


Fenóis podem ser preparados à temperatura ambiente usando-se óxido cuproso e nitrato cúprico aquoso.



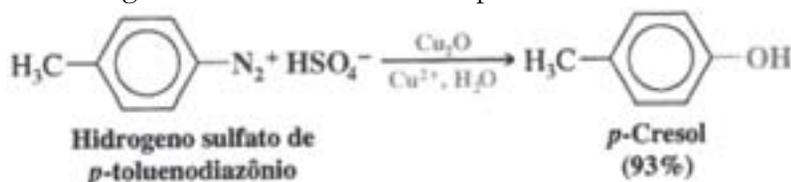
Um hidrogênio vai substituir um grupo diazônio se o sal de diazônio for tratado com ácido hipofosforoso (H_3PO_2).

Mecanismo para preparação do 1,3,5-tribromobenzeno



SUBSTITUIÇÃO POR -OH

O grupo diazônio pode ser substituído por um grupo hidroxila através da adição de óxido cuproso a uma solução diluída do sal de diazônio contendo um grande excesso de nitrato cúprico.



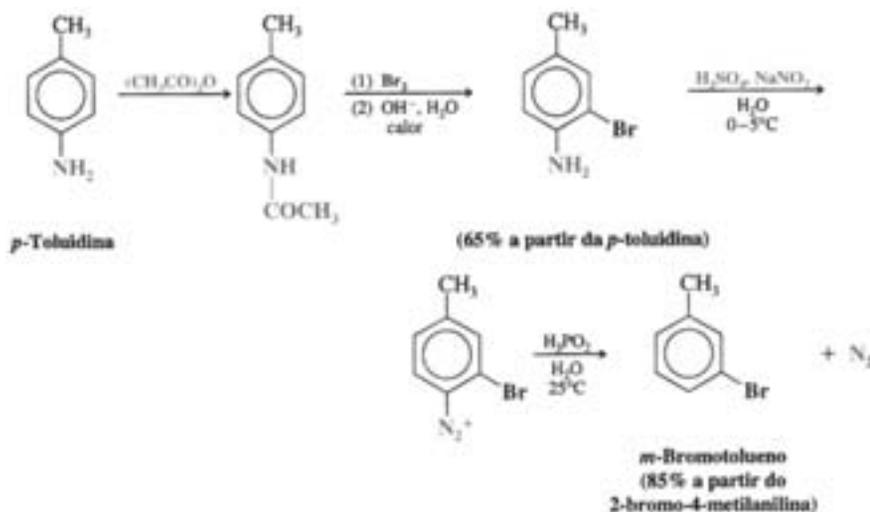
Essa variação da reação de Sandmeyer é um procedimento muito mais simples e mais seguro do que um método mais antigo para a preparação de fenol, a qual requer o aquecimento do sal de diazônio com ácido aquoso concentrado.

SUBSTITUIÇÃO POR HIDROGÊNIO: DESAMINAÇÃO POR DIAZOTAÇÃO

Os sais de arenodiazônio reagem com ácido hipofosforoso (H_3PO_2) para fornecer produtos nos quais o grupo diazônio foi substituído por -H.

Uma vez que pelo começamos uma síntese utilizando sais de diazônio através da nitração de um composto aromático, isto é, substituindo o -H pelo -NO₂ e então por -NH₂, pode parecer estranho que queiramos substituir um grupo diazônio por -H. Entretanto, a substituição do grupo diazônio pelo -H pode ser uma reação útil. Podemos introduzir um grupo amina em um anel aromático para influenciar a orientação de uma reação subsequente. Mais tarde podemos remover o grupo amina através da sua diazotação e do tratamento do sal de diazônio com H_3PO_2 .

Síntese do *m*-bromotolueno

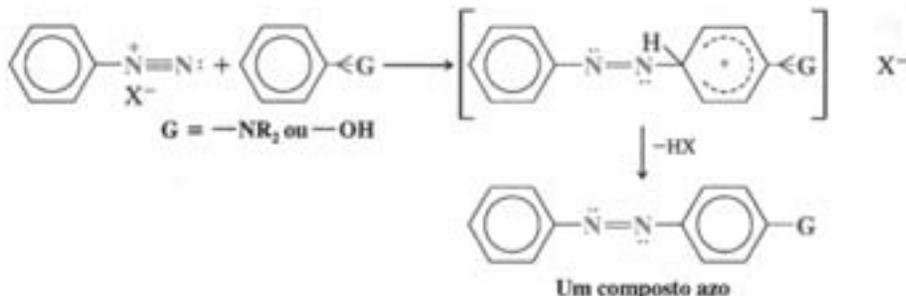


Não podemos preparar o *m*-bromotolueno por bromação direta do tolueno ou por uma alquilação de Fredel-Crafts do bromo-benzeno porque ambas as reações fornecem o *o*- e o *p*-bromotolueno. (Tanto o CH₃- quanto o Br- são orientadores *orto* e *para*). Entretanto, se começarmos com a *p*-toluidina (preparada através de nitração do tolueno, separando-se o isômero *para*, e reduzindo o grupo nitro), podemos realizar a seqüência de reações mostradas e obtemos o *m*-bromotolueno em bom rendimento. A primeira etapa, a síntese do derivado *N*-acetil da *p*-toluidina, é realizada para reduzir o efeito ativador do grupo amino, caso contrário, ambas as posições *orto* seriam bromadas. Depois, o grupo acetila é removido através da hidrólise.

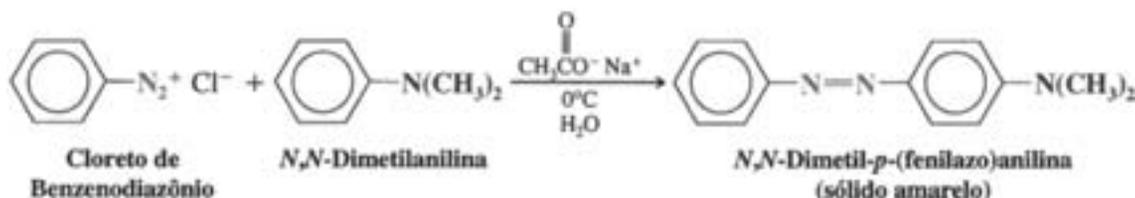
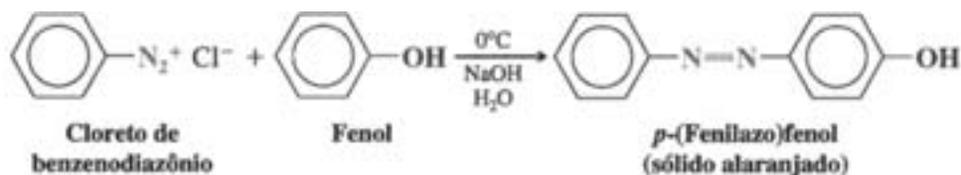
REAÇÕES DE ACOPLAMENTO DE SAIS DE ARENODIAZÔNIO

Os íons arenodiazônio são eletrófilos fracos; eles reagem com compostos aromáticos altamente reativos – com fenóis e arilaminas terciárias – para produzir compostos azo. Essa substituição eletrofílica aromática é freqüentemente chamada uma *reação de acoplamento diazo*.

Reação Geral

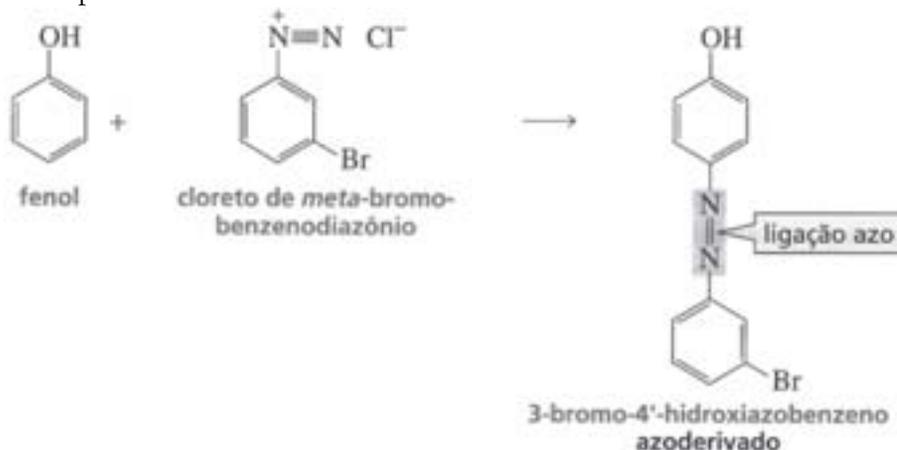


Exemplos específicos



A ligação N=N é denominada *ligação azo*, pelo fato de o eletrófilo ser tão grande, a substituição ocorre preferencialmente na posição *para* estericamente menos impedida.

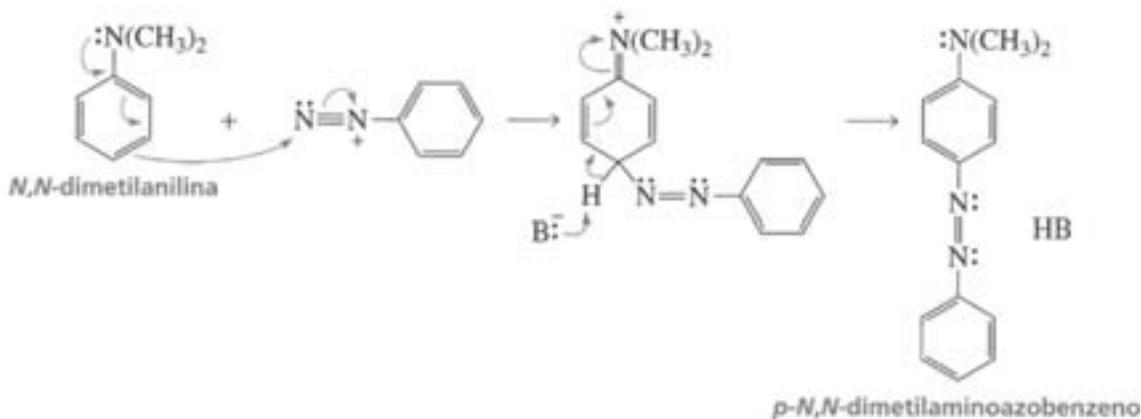
Exemplo:



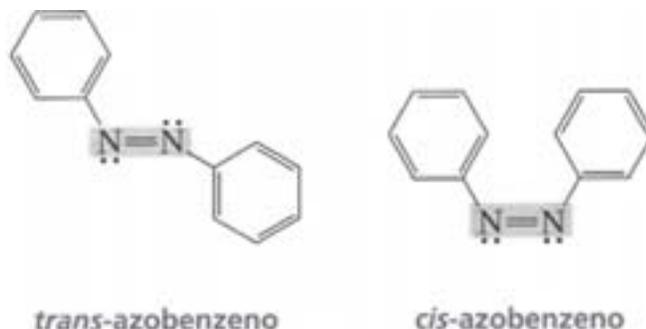
No entanto, se a posição *para* for bloqueada, a substituição ocorrerá na posição *orto*.



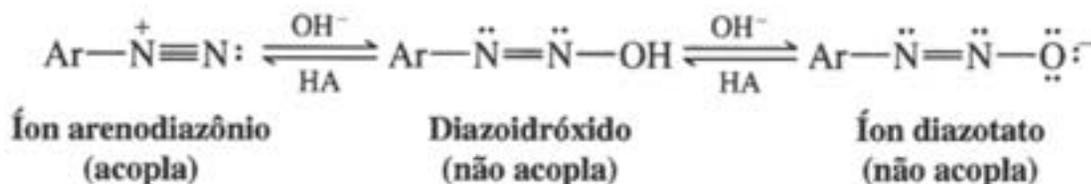
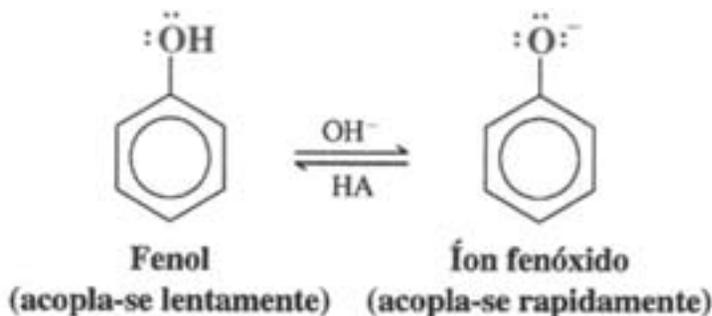
Mecanismo para substituição eletrofílica em aromáticos com um íon arenodiazônio como eletrófilo



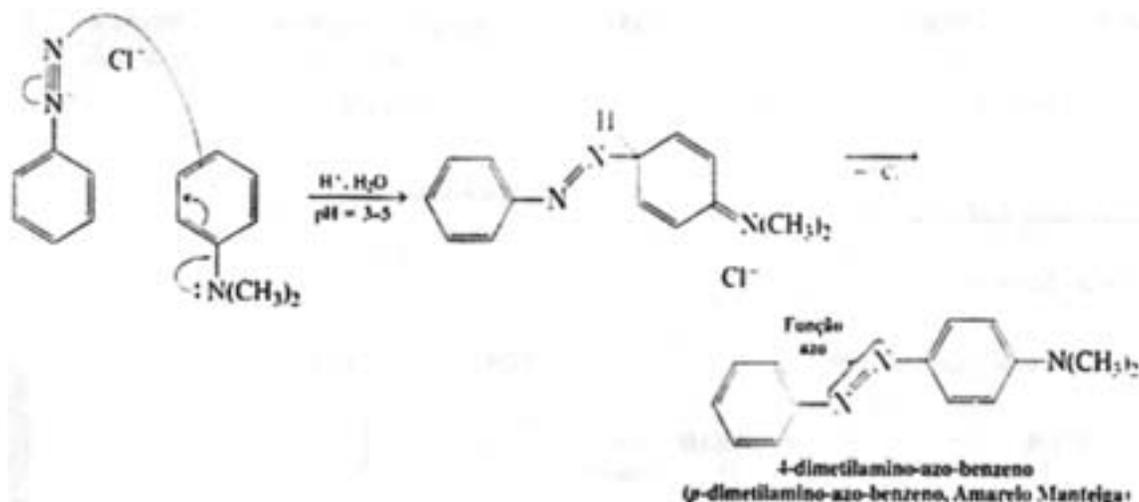
Assim como os alcenos, as substâncias azo podem existir nas formas *cis* e *trans*. Em virtude da tensão estérica, o isômero *trans* é consideravelmente mais estável do que o isômero *cis*.



Os acoplamentos entre cátions de arenodiazônio e os fenóis ocorrem mais facilmente em soluções ligeiramente alcalina. Sob essas condições, uma quantidade apreciável do fenol está presente como um íon fenóxido, ArO^- , e os íons fenóxidos são ainda mais reativas frente à substituição eletrofílica do que os próprios fenóis. Entretanto, se a solução é muito mais alcalina com pH menor do que 10, o próprio sal de arenodiazônio reage com o íon hidróxido para formar um diazoidróxido relativamente não-reativo ou um íon diazotato.



Exemplo:

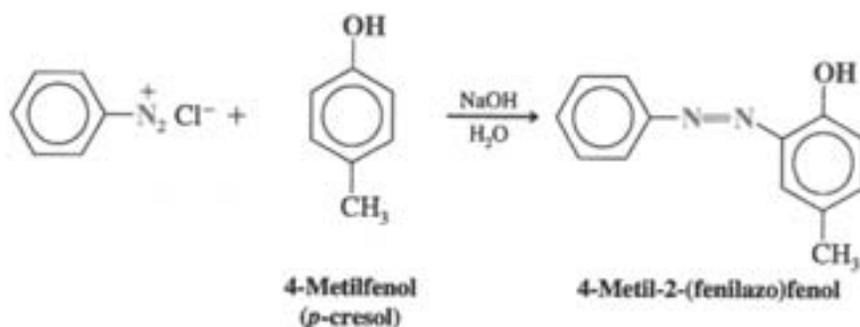


Os acoplamentos entre cátions de arenodiazônio e as aminas ocorrem mais facilmente em soluções ligeiramente ácidas, com pH entre 5 e 7. Sob essas condições, a concentração do cátion arenodiazônio está no máximo; ao mesmo tempo, uma quantidade excessiva da amina não foi convertida em um sal de amino não-reativo.



Se o pH da solução é mais baixo do que 5, a velocidade de acoplamento da amina é baixa.

Com os derivados de fenóis a da anilina, o acoplamento ocorre quase exclusivamente na posição para, se ela está disponível. Se ela não está disponível, o acoplamento ocorre na posição orto.



Os compostos azo geralmente são intensamente coloridos porque a união de azo (diazenodiila), $-N=N-$, faz a conjugação dos dois anéis aromáticos. Isso fornece um sistema estendido de deslocalização de elétrons δ e permite a absorção da luz na região do visível. Os compostos azo, por causa da cor intensa deles e porque eles podem ser sintetizadas a partir de compostos relativamente baratos, são utilizados extensivamente como corantes.

Os corantes azo quase sempre contêm um ou mais grupos $-\text{SO}_3^-\text{Na}^+$ para conferir solubilidade em água ao corante e ajudar na aderência do corante às superfícies de fibras polares (lã, algodão ou náilon). Muitos corantes são preparados através das reações de acoplamento de naftilaminas e naftóis.

O alaranjado II, um corante introduzido em 1876, é preparado a partir do 2-naftol.

Os corantes usados na indústria de alimentos normalmente possuem grupos sulfônicos cujo objetivo é aumentar a solubilidade em água e permitir a ligação do corante aos sítios com carga de tecidos.

Corantes industriais



CONCLUSÃO

Através desta aula podemos verificar que as aminas são bases importantes para entendermos as sínteses e reações dos sais de diazônio. Vimos às estruturas dos compostos azo e compostos diazo que são fundamentais para formação dos sais de arenodiazônio.

Anilina e anilinas substituídas reagem com o ácido nitroso para formar sais de arenodiazônio. Um grupo diazônio pode ser deslocado por um nucleófilo e íons de arenodiazônio podem ser usados como eletrófilos com anéis benzênico altamente ativados formando azo derivados que podem existir nas formas *cis* e *trans*.

Os compostos azo são amplamente empregados nas indústrias como corantes, por exemplo.

RESUMO

Os sais de arenodiazônio são mais estáveis do que os de alcanodiazônio devido à ressonância. Eles são reagentes iniciais na síntese do fenol e de halogeno-arenos, arenocarbonitrilas e aromáticos reduzidos. Estas substâncias são preparadas pela eliminação do nitrogênio como gás. Os intermediários desta reação são cátions arila muito reativos, devido à ausência da estabilidade dos elétrons.

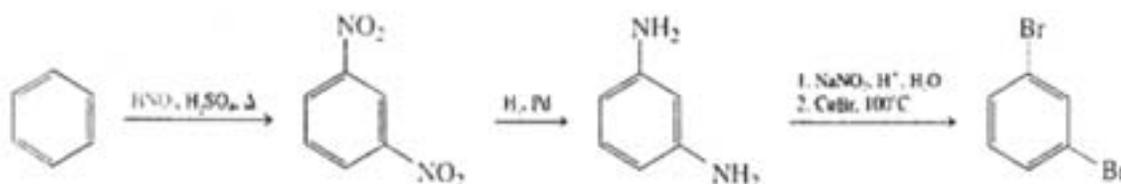
Outros mecanismos mais complexos também podem ocorrer. A possibilidade de transformar os sais de diazônio é uma metodologia flexível de obtenção de derivados de benzeno.

Os cátions de arenodiazônio atacam os anéis de benzeno ativados por acoplamento diazo, esta reação fornece arobenzenos muito coloridos.

ATIVIDADES

1. Proponha o mecanismo para a síntese do 1,3-dibromo-benzeno pelo uso da Diazotação.

Solução: A bromação eletrofílica do benzeno não é factível porque, após a primeira bromação, o bromo ataca em orto e para. É necessário, então, usar um substituinte que seja orientador meta e depois possa ser transformado em bromo. O grupo nitro é um substituinte conveniente. A dupla nitração do benzeno dá o 1,3-dinitro-benzeno (*m*-dinitro-benzeno). A redução leva à benzenodiamina, que é, então, convertida no derivado di-halogenado.



2. A partir do benzeno, proponha o mecanismo para a síntese do 1,3,5-tribromobenzeno.
3. Começando com a *p*-nitroanilina, mostre como você poderia sintetizar 1,2,3-tribromobenzeno.
4. O amarelo de manteiga é um corante utilizado no passado para colorir a margarina. Ele tem se mostrado ser, desde então, carcinogênico, e a sua utilização nos alimentos não é mais permitida. Esboce uma síntese do amarelo de manteiga a partir do benzeno e da *N,N*-dimetilnilina.
5. Mostre como as seguintes substâncias poderiam ser sintetizadas a partir do benzeno:
 - a) *m*-dibromobenzeno
 - b) *m*-bromofenol
 - c) *o*-clorofenol
 - d) *m*-nitrotolueno
 - e) *p*-metilbenzonitrila
 - f) *m*-clorobenzaldeído

AUTO-AVALIAÇÃO



Explique por que um grupo diazônio em um anel benzênico não pode ser usado para dirigir à posição *meta* um grupo que entra.

PRÓXIMA AULA



Na aula seguinte estudaremos os compostos heterocíclicos de anéis aromáticos de cinco e seis membros.

REFERÊNCIAS

- ALLINGER, Norman L. et al. **Química Orgânica**. Rio de Janeiro: LTC, 2004.
- BRUCE, Paula Yurkanis. **Química Orgânica**, v. 2. São Paulo: Pearson, 2006.
- SOLOMONS, T. W. Graham; FRYHLE, Craig. **Química Orgânica**, v. 2. São Paulo: LTC, 2006.
- MCMURRY, John. **Química Orgânica: Combo**. São Paulo: Thomson Learning, 2005.
- PETER, K.; VOLLHARDT, C; SCHORE, Neil E. **Química Orgânica: estrutura e função**. São Paulo: Bookman, 2004.