

## CAPÍTULO 4

### Compuestos del azufre y fósforo

*Matías N. Pila, Danila L. Ruiz, Diego D. Colasurdo  
y Patricia E. Allegretti*

Varios grupos funcionales interesantes contienen azufre y fósforo como elementos centrales. Aunque estas clases de compuestos no son tan corrientes como los que contienen oxígeno y nitrógeno, algunos poseen intenso interés en bioquímica o como intermediarios en diversas síntesis.

Ambos elementos están situados en el mismo período de la tabla periódica, el fósforo en el mismo grupo que el nitrógeno y el azufre en el mismo que el oxígeno. Es por ello por lo que es dable esperar que existan semejanzas en la química de las funciones análogas entre los elementos del mismo grupo.

Recordemos que los elementos del tercer período son menos electronegativos y más polarizables que los correspondientes al segundo período y estas variaciones dan lugar a diferencias cuantitativas significativas en su química. Además, poseen números de oxidación superiores y forman compuestos que no existen en la química de oxígeno y nitrógeno.

Comenzaremos a estudiar los compuestos del azufre.

#### Compuestos del azufre

				8A
4A	5A	6A	7A	He
C	N	O	F	Ne
Si	P	S	Cl	Ar

Figura 4.1 Posición del azufre en la tabla periódica.

Debido a su posición en la tercera fila (Figura 4.1), el azufre puede expandir su octeto de la capa más externa.

Los compuestos más importantes que poseen azufre se muestran en la Figura 4.2.

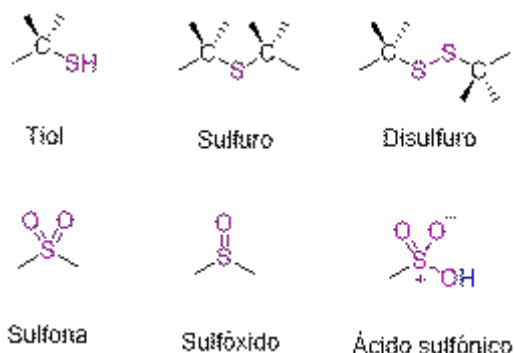


Figura 4.2. Compuestos del azufre.

## Propiedades generales

Los compuestos de azufre son de gran importancia en diversas operaciones industriales y además participan en variados procesos metabólicos.

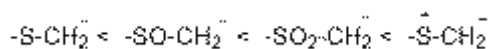
Son más nucleofílicos que sus análogos oxigenados debido a que el azufre es más grande y más polarizable que el oxígeno. Además, el azufre, a diferencia del oxígeno, presenta diferentes estados de oxidación.

La mayoría de sus reacciones ocurre directamente sobre el átomo de azufre.

-2	-1	0	+2	+4	+6
$\text{H}_2\text{S}$	$\text{R}-\ddot{\text{S}}-\ddot{\text{S}}-\text{R}$ sulfuros	<b>S</b> elemental	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{S}}-\text{R}$ sulfonas	$\text{SO}_2$	$\text{SO}_3$
$\text{R}-\ddot{\text{S}}\text{H}$ tioles		$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{S}}-\text{R}$ sulfóxidos	$\text{RO}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{S}}-\text{OH}$ ácidos sulfínicos	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{S}}(\text{OH})_2$ ácidos sulfónicos	$\text{RO}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{S}}(\text{OR})_2$ ésteres sulfatos
$\text{R}-\ddot{\text{S}}-\text{R}$ sulfuros		$\text{R}-\ddot{\text{S}}-\text{OH}$ ácidos sulfénicos		$\text{RO}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{S}}-\text{OR}$ ésteres sulfitos	
$\text{R}-\overset{+}{\text{S}}-\text{R}$ iones sulfonio					

Tabla 4.1. Estado de oxidación del azufre en distintos compuestos.

Los carbaniones adyacentes a un átomo de azufre están estabilizados. Como el azufre es más electropositivo en los estados de coordinación más altos, la estabilidad del carbanión está favorecida tanto por la participación de los orbitales *d* como por interacciones coulombianas. La estabilidad de un carbanión adyacente a un átomo de azufre aumenta en el orden:



A continuación, estudiaremos cada una de las familias de compuestos.

## Tioles (mercaptanos)

Los tioles R-SH, poseen una relación obvia con los alcoholes. Según la IUPAC, el nombre del anillo se combina con el sufijo tiol, de acuerdo con el sistema utilizado para los alcoholes (Figura 4.3).

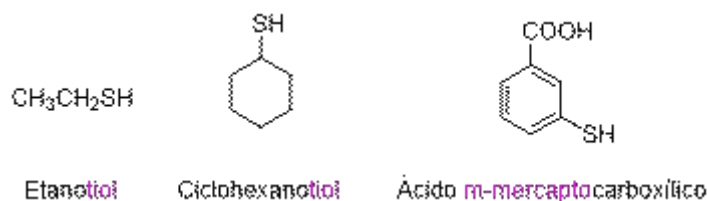


Figura 4.3. Ejemplos de tioles en la naturaleza.

Son más ácidos y volátiles que los alcoholes análogos y se reconocen por sus desagradables olores.

Dado que la nariz es muy sensible para detectar etanotiol, llegado a poner de manifiesto una parte en 5 billones de partes de aire, se añade una pequeña cantidad a gases como el butano, que son prácticamente inodoros como un sistema eficaz de alarma para detectar fugas.

Las principales diferencias estructurales entre el metanotiol y el metanol son que el enlace C-S es 0,4 Å mayor que el enlace C-O y que el ángulo C-S-H es bastante más agudo que C-O-H.

En los tioles, al igual que en el H<sub>2</sub>S el azufre utiliza orbitales ricos en carácter p para formar los enlaces. La barrera de rotación en torno al enlace C-S es idéntica a la del C-O en el metanol, 1,1 kcal.mol<sup>-1</sup>.

El enlace de hidrógeno S-H...S es mucho más débil que el O-H...O. Esto se refleja en los puntos de ebullición (Figura 4.4), los tioles tienen puntos de ebullición que son casi normales para su peso molecular, generalmente hierven a temperaturas un poco mayores que los cloruros correspondientes.

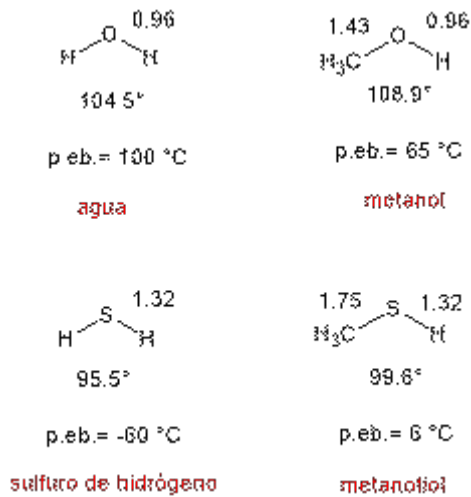


Figura 4.4. Diferencias en los puntos de ebullición de tioles y sus análogos oxigenados.

Los tioles son menos solubles en agua y otros disolventes polares que los alcoholes de similar peso molecular.

El sulfuro de hidrógeno no es un grupo saliente tan efectivo como el agua, y los tioles no reaccionan con reactivos como el bromuro de hidrógeno para dar bromuros de alquilo.

Los tioles y sus aniones son más nucleófilos que los alcoholes y alcóxidos respectivamente debido al mayor tamaño de los orbitales híbridos  $sp^3$  donde se alojan los pares sin compartir (Figura 4.5).

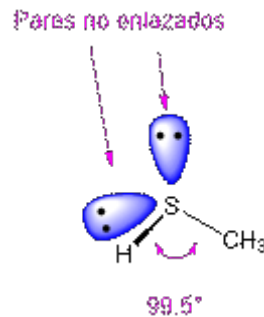
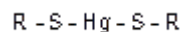


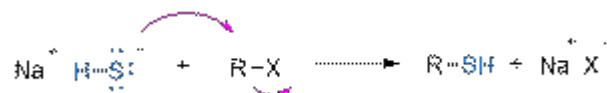
Figura 4.5. Geometría molecular de los tioles.

Una propiedad característica de los tioles es su capacidad para formar sales de mercurio insolubles de la forma:



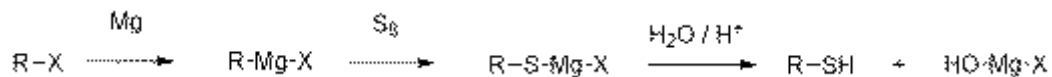
## Síntesis

- El método general consiste en la reacción de un haluro de alquilo con hidrosulfuro de sodio:

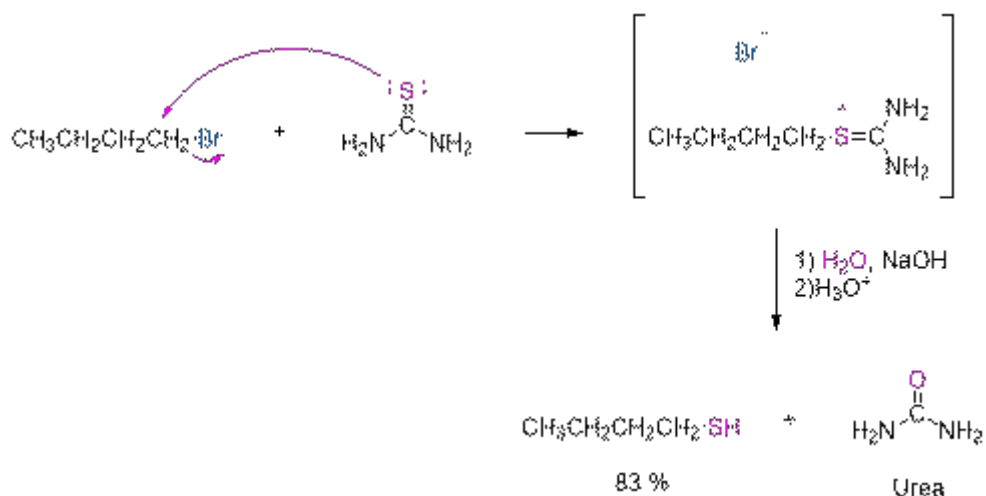


El principal inconveniente de esta reacción es que se obtienen cantidades apreciables de sulfuro, a menos que se emplee un gran exceso del hidrosulfuro.

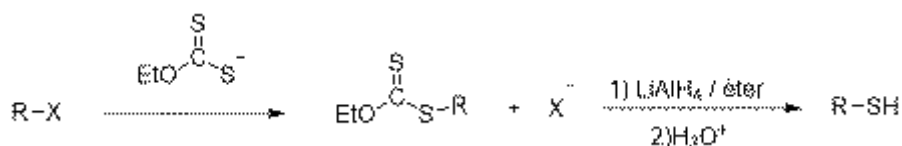
- A partir de un reactivo de Grignard:



- Un método más efectivo es la alquilación de la tiourea, que es muy nucleófila:



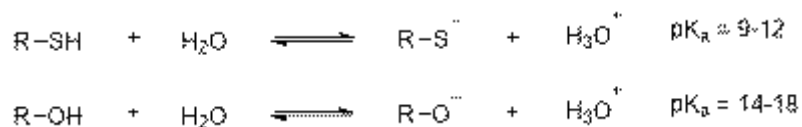
- A partir de un xantato:

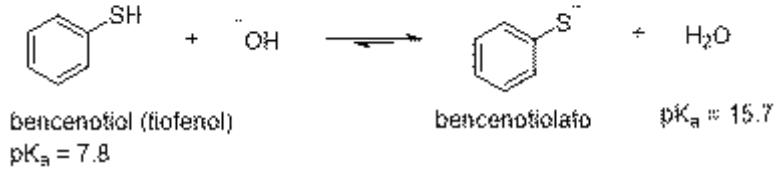


## Reacciones

• Una de las semejanzas entre la química de los tioles y la de los alcoholes es que ambos son ácidos débiles. No obstante, al igual que el HCl es un ácido más fuerte en solución acuosa que el HF, los compuestos RSH son bastante más ácidos que los correspondientes ROH.

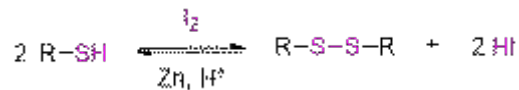
Los tioles son más ácidos que el agua y que los alcoholes análogos.





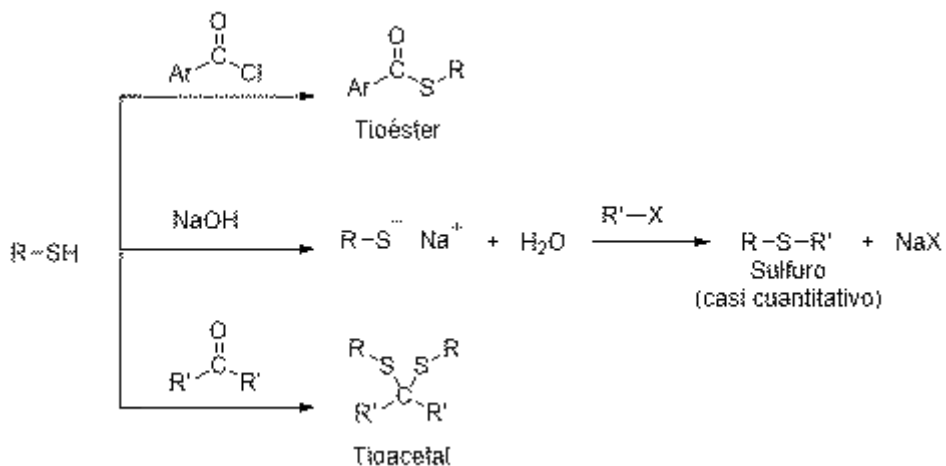
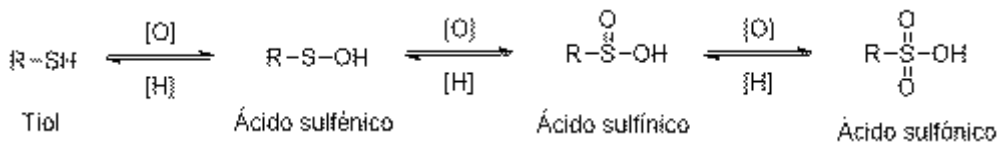
Por lo tanto, al contrario que los alcoholes, los tioles se pueden convertir cuantitativamente en los aniones correspondientes en solución acuosa.

- A diferencia de sus análogos oxigenados, se oxidan fácilmente con oxidantes suaves como  $\text{I}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{HOCl}$  u  $\text{O}_2$  (en presencia de cobre o hierro como catalizador), convirtiéndose en disulfuros:

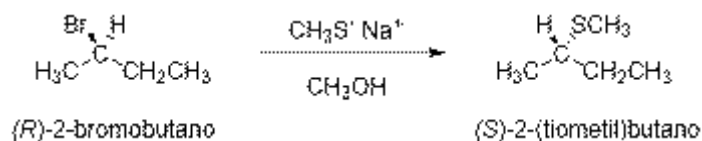


Para regenerar el tiol se puede utilizar como reductor litio en amoníaco líquido.

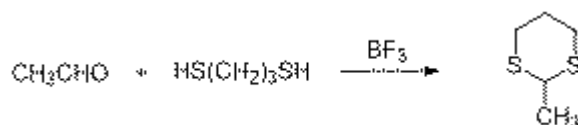
- Los agentes oxidantes fuertes como el  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{KMnO}_4$  o  $\text{H}_2\text{O}_2$  provocan la posterior oxidación del disulfuro a ácido sulfónico.



- Debido a que el azufre es más grande y más polarizable que el oxígeno, los tioalatos son mejores nucleófilos que los alcóxidos, dando reacciones de sustitución nucleofílica bimolecular en sustratos secundarios con buenos rendimientos.



- Al igual que los 1,2 y 1,3-dioles, los 1,2 y 1,3 ditioles análogos reaccionan con aldehídos y cetonas en presencia de catálisis ácida para dar tioacetales cíclicos.



## Sulfuros (tioéteres)

Los sulfuros tienen relación con los éteres. Se nombran de forma análoga a los mismos, los nombres de los dos grupos alquilo van precedidos por la palabra sulfuro.

Según la IUPAC, los sulfuros se nombran como alquiltioalcanos. El prefijo alquiltio- es análogo al de alcoxi- y se refiere al grupo RS-. Al igual que en los éteres, se toma como principal el mayor de los grupos alquilo (Figura 4.6).

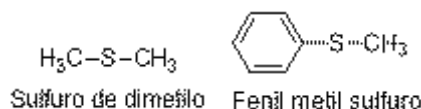


Figura 4.6. Ejemplos de sulfuros.

En el caso del sulfuro de dimetilo, el ángulo C-S-C es bastante pequeño (98,9) correspondiente a enlaces C-S en los que el azufre utiliza un alto porcentaje de sus orbitales 3p.

El dimetilsulfuro tiene un punto de ebullición mayor que su homólogo de oxígeno debido al mayor tamaño y polarizabilidad del átomo de azufre (Figura 4.7).

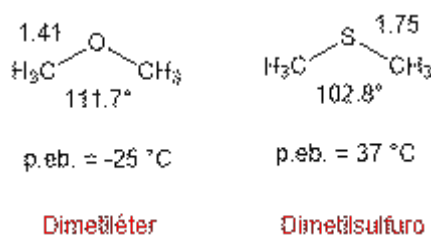


Figura 4.7. Comparación de p.e y ángulos de enlace de un sulfuro y su análogo oxigenado.

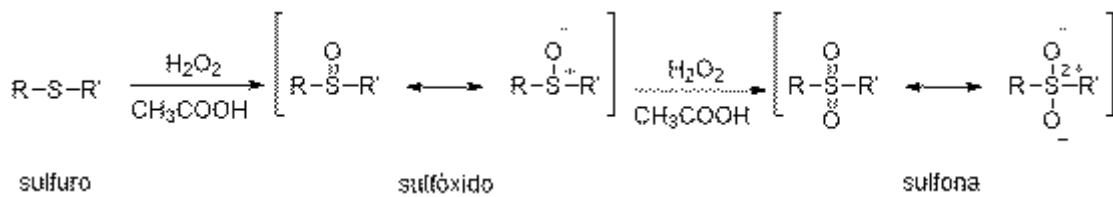
### Síntesis

Se preparan fácilmente mediante síntesis de Williamson.



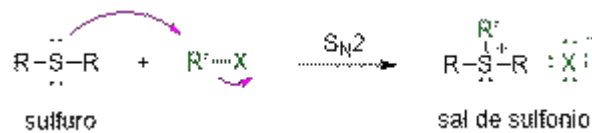
### Reacciones

- Los sulfuros son mucho más reactivos que los éteres. Son fácilmente oxidados a sulfóxidos y sulfonas con peróxido de hidrógeno y ácido acético.

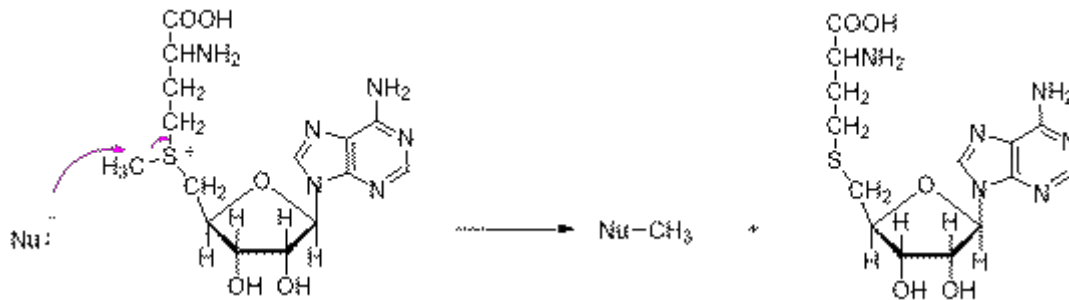


Con 1 equivalente se puede obtener el sulfóxido.

- A diferencia de los éteres, los sulfuros reaccionan con RX:

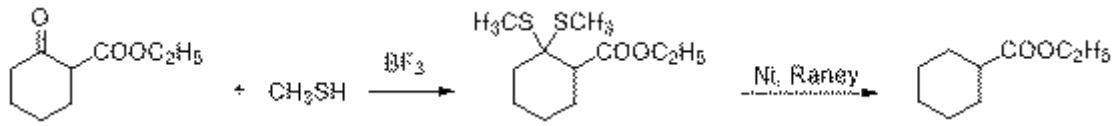


Las sales de sulfonio son excelentes alquilantes. Cuando las sales de trialquilsulfonio se alquilan, la reacción se revierte. La naturaleza utiliza mucho esta reacción S<sub>N</sub>2. El compuesto S-adenosilmetionina es un agente metilante en reacciones S<sub>N</sub>2 bioquímicas, catalizadas por enzimas, puede considerarse como el equivalente al ioduro de metilo en los seres vivos.





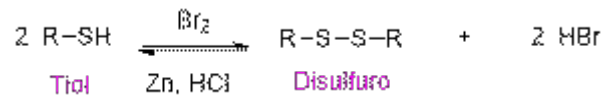
El enlace C-S se puede romper con ciertos reactivos, siendo el más común el níquel Raney. En la reacción se obtienen los hidrocarburos correspondientes, que se forman por hidrogenólisis de cada uno de los enlaces C-S.



## Disulfuros

### Síntesis

Se obtienen por oxidación de tioles con oxidantes suaves:



### Reacciones

- La reducción a tiol se puede efectuar con bisulfito de sodio, sodio en éter, o hidruro de aluminio y litio.

La formación y la reducción de los enlaces disulfuro es un proceso biológico de gran importancia. La unión disulfuro existe en proteínas y hormonas y la reacción redox desempeña un papel importante en la biología molecular. Se ha sugerido que esta reacción puede formar parte del mecanismo de la memoria del cerebro.

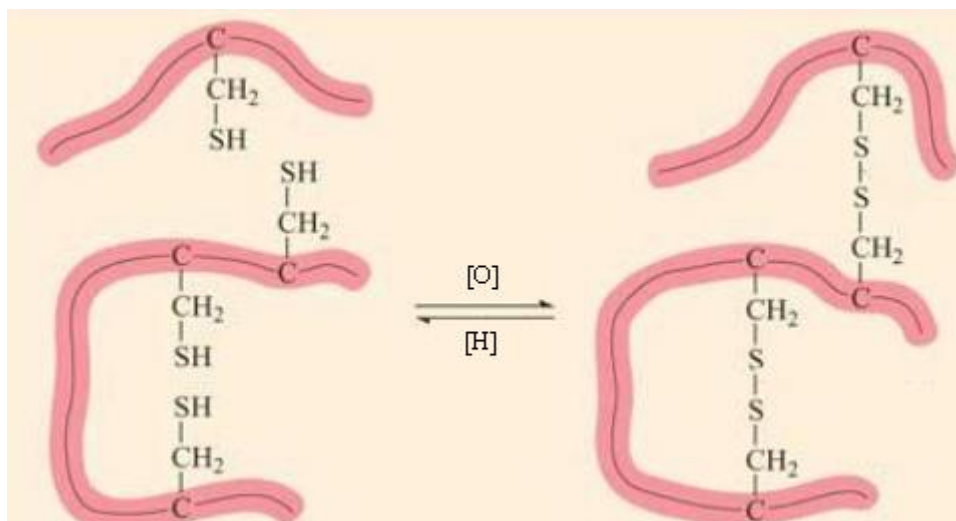
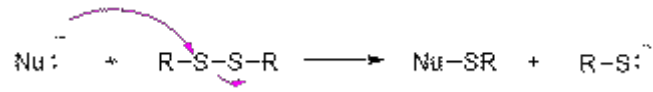


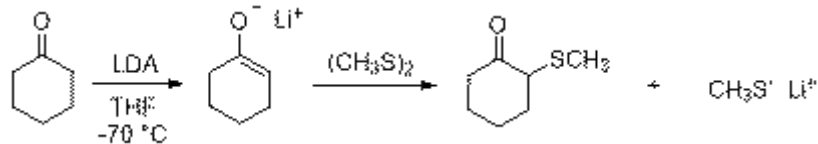
Figura 4.8. Reversibilidad de los puentes disulfuro presentes en proteínas.

Las ondas o alisados «permanentes» del cabello se consiguen reduciendo los puentes disulfuro de la proteína y rehaciéndolos cuando el cabello ha adoptado la forma deseada.

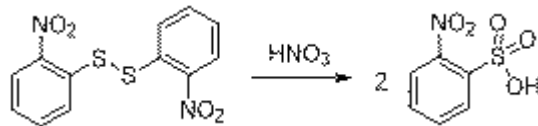
- El enlace S-S de los disulfuros se puede romper por nucleófilos



Un posible interés sintético de esta reacción se encuentra en la tiolación de enolatos de cetonas y ésteres.



- Los oxidantes fuerte como  $\text{KMnO}_4$  o  $\text{HNO}_3$  oxidan a los disulfuros a ácidos sulfónicos.



## Ácidos alcanosulfónicos

Los ácidos sulfónicos contienen el grupo funcional  $-\text{SO}_3\text{H}$  unido a un carbono (Figura 4.9).

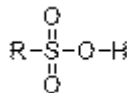


Figura 4.9. Estructura básica de un ácido alcanosulfónico.

Pueden considerarse como derivados del ácido sulfúrico, en el cual un grupo hidroxilo ha sido sustituido por un grupo alquilo o arilo. Poseen fuerza ácida semejante a la del ácido sulfúrico.

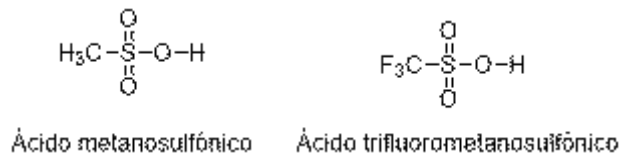
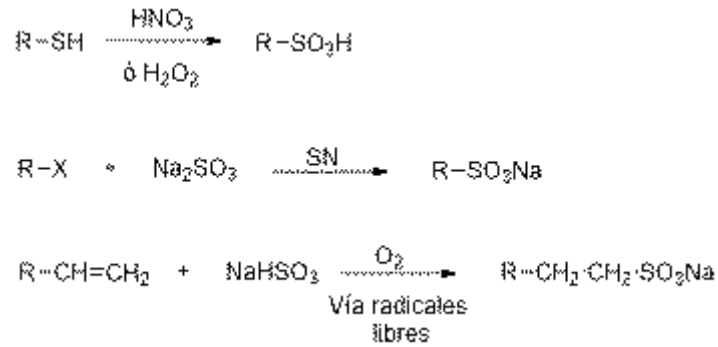


Figura 4.10. Ejemplos de ácidos alcanosulfónicos.

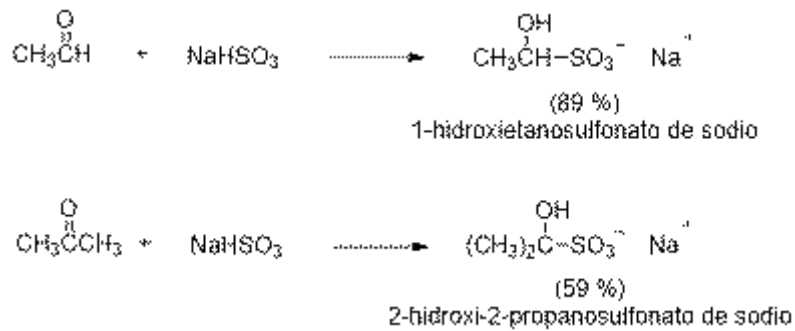
Debido al efecto inductivo de los tres átomos de F, el ácido trifluorometanosulfónico es uno de los ácidos más fuertes que se conocen.

## Síntesis

- Los ácidos alcano sulfónicos se pueden preparar de diversas formas, como se muestra a continuación.

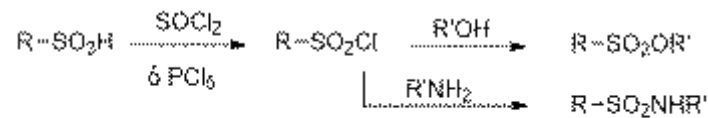


- Las sales sódicas de los ácidos  $\alpha$ -hidroxisulfónicos se obtienen mediante la adición de bisulfito sódico a los aldehídos y a algunas cetonas.



## Reacciones

Las amidas y los ésteres de los ácidos sulfónicos no se obtienen directamente a partir de los ácidos, sino de los cloruros de sulfonilo. De hecho, el mejor método para preparar ésteres de ácidos sulfónicos es a partir de cloruro de sulfonilo.



R = alquilo o arilo

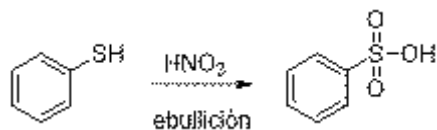
Al igual que los sulfatos de alquilo, los alcanosulfonatos son potentes agentes alquilantes debido a que el ion sulfonato es un buen grupo saliente.

## Ácidos arenosulfónicos

### Síntesis

Los ácidos arenosulfónicos son más comunes que los alifáticos debido a que son fáciles de obtener mediante reacciones de sustitución electrofílica (sulfonación).

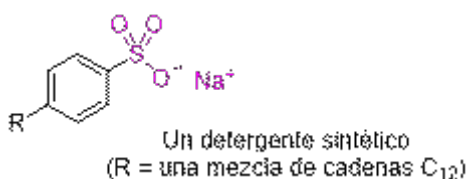
Otro método de obtención es por medio de la oxidación de tioles aromáticos con ácido nítrico a ebullición.



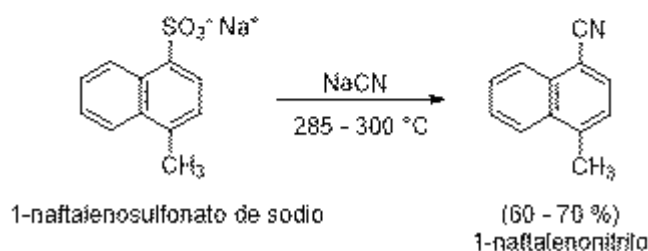
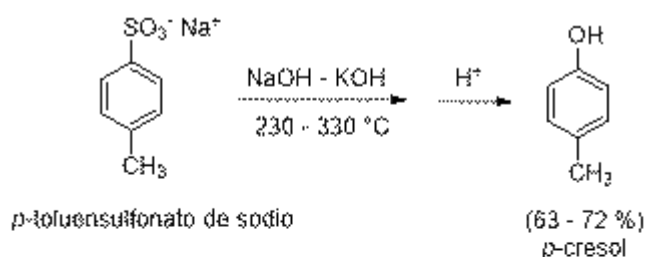
## Reacciones

- Los ácidos arenosulfónicos son ácidos fuertes, con una fuerza análoga a la del HCl. Se disocian por completo en solución acuosa y son bastante solubles en agua, lo que constituye un problema para su aislamiento, por lo que los productos de las reacciones de sulfonación se suelen aislar en forma de sales.

Las sales sódicas de los ácidos benzenosulfónicos que posean una cadena lateral alquímica larga actúan como detergentes. La parte sulfonato es hidrófila y se disuelve en agua, mientras que la del alcano es hidrófoba y soluble en grasas, la combinación de las dos sirve para emulsionar las sustancias grasas. Los detergentes, sales de ácidos alquilbenzenosulfónico, se obtienen por sulfonación del alquilbenzeno y luego tratamiento con hidróxido.

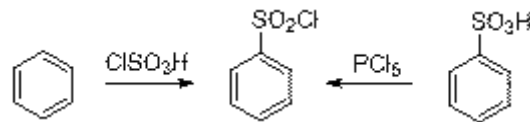


El grupo sulfonato de los ácidos sulfónicos aromáticos se puede reemplazar mediante reacciones de sustitución nucleofílica aromática, requiriéndose condiciones drásticas como fusión con NaOH u otras sales a temperaturas de 200-300°C.

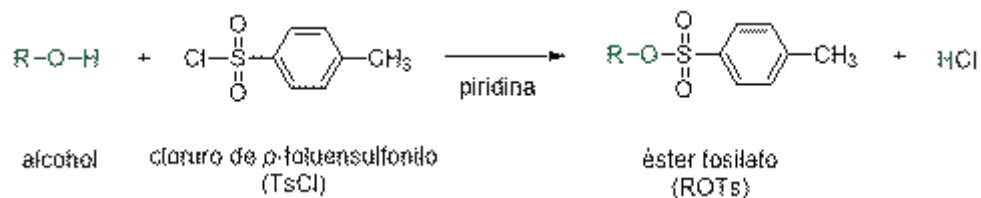


Las condiciones de reacción son compatibles con muy pocos grupos funcionales, por lo que el alcance de la reacción es restringido.

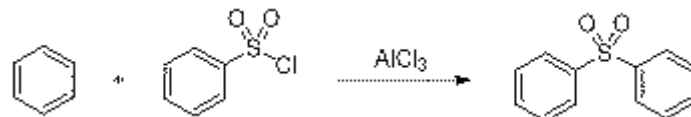
- Al igual que los ácidos sulfónicos alifáticos, una de las reacciones más importantes de los ácidos arenosulfónicos es su transformación en el correspondiente cloruro de sulfonilo, lo que se realiza generalmente tratando la sal sódica con  $\text{PCl}_5$  o  $\text{POCl}_3$  o por medio de una sulfonación de los compuestos aromáticos con ácido clorosulfónico.



- El cloruro de p-toluensulfonilo (cloruro de tosilo) se utiliza para preparar ésteres p-toluen-sulfonato (tosilatos) a partir de alcoholes.



- Los cloruros de sulfonilo dan bien la acilación de Friedel y Crafts, produciendo sulfonas aromáticas.



Por reacción de los cloruros de sulfonilo con el amoníaco y las aminas se obtienen las correspondientes sulfonamidas. Muchos de estos compuestos tienen importantes aplicaciones en medicina como agentes antibacterianos.

## Ésteres sulfato

El ácido sulfúrico es un ácido inorgánico dibásico fuerte, con un  $\text{pK}_1 \sim -5$  y un  $\text{pK}_2 \sim 1,99$ .

Se conocen mono y diésteres del ácido sulfúrico. Al igual que lo que sucede con el ácido sulfúrico, sus ésteres se consideran a menudo como híbridos de resonancia de formas que contienen un azufre con el octeto expandido (Figura 4.11).

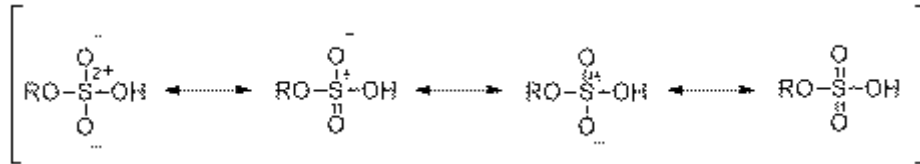


Figura 4.11. Estructuras resonantes del grupo sulfato.

Los diésteres del ácido sulfúrico se nombran combinando el nombre (s) del grupo alquilo con la palabra sulfato como si se tratara de sales del ácido sulfúrico (Figura 4.12).

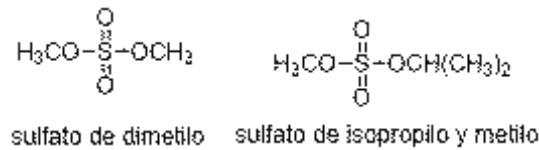


Figura 4.12. Ejemplos de diésteres sulfato.

Los monoésteres se nombran como sulfatos ácidos de alquilo (Figura 4.13).

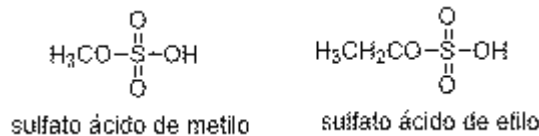


Figura 4.13. Ejemplos de monoésteres sulfato.

Los sulfatos de dialquilo son compuestos muy polares y, por lo general, tienen puntos de ebullición bastante altos. Su solubilidad en agua es sorprendentemente baja.

Los sulfatos ácidos de alquilo son tan ácidos como el ácido sulfúrico. Forman con facilidad sales inorgánicas que se nombran como sulfatos de alquilo y metal.

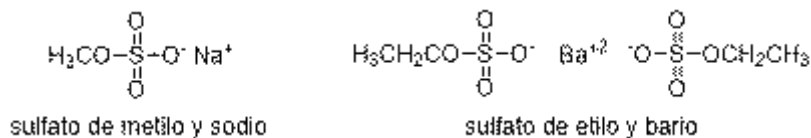
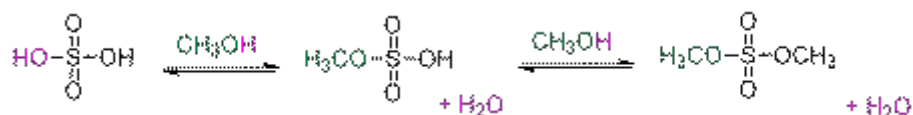


Figura 4.14. Ejemplos de sales de ésteres sulfato.

Los monoésteres se utilizan raras veces como reactivos en química orgánica. El sulfato ácido de etilo es un intermedio en la hidratación industrial de etileno a etanol.

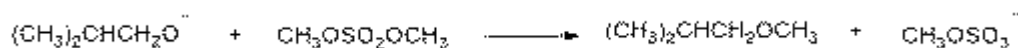
## Síntesis

Los sulfatos de dimetilo y de dietilo, productos poco costosos y de fácil obtención, se suelen emplear como reactivos orgánicos. Se obtienen a partir del alcohol correspondiente y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

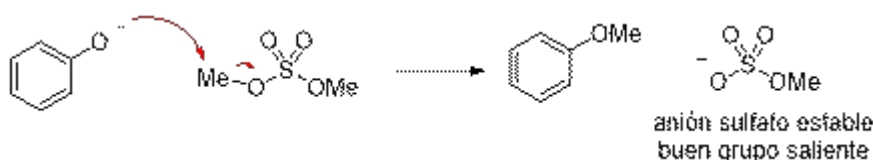


## Reacciones

Dado que los sulfatos ácidos de alquilo son ácidos tan fuertes, su base conjugada (ion sulfato de alquilo) es un muy buen grupo saliente, casi comparable al ion yoduro, por eso los sulfatos de dimetilo y de dietilo intervienen con facilidad en reacciones de desplazamiento S<sub>N</sub>2.

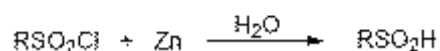
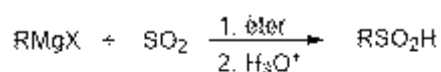


En química orgánica se utilizan sobre todo como agentes alquilantes.



## Ácidos sulfénicos y sulfínicos

Los ácidos sulfínicos, RSO<sub>2</sub>H, pueden prepararse por acción del SO<sub>2</sub> sobre reactivos de Grignard o por reducción de cloruros de sulfonilo.



Los ácidos sulfínicos no son particularmente estables, pero sus sales, amidas, ésteres y cloruros sí lo son. Las amidas y los ésteres pueden obtenerse en formas ópticamente activas.

Los ácidos sulfénicos, RSOH, son inestables y normalmente no se aíslan. Los derivados de los ácidos sulfénicos como los ésteres (RSOR), las amidas, (RSNH<sub>2</sub>) y los halogenuros (RSCI) son sustancias relativamente estables. Los cloruros de sulfenilo se preparan por adición de un mol de cloro a un mol disulfuro.



## Sulfóxidos y sulfonas

Los sulfóxidos suelen ser representados por la fórmula R-S(=O)-R' (Figura 4.15); donde R y R' son grupos orgánicos. El enlace entre el azufre y el oxígeno difiere del convencional doble enlace entre el carbono y el oxígeno (por ejemplo, en las cetonas). La interacción azufre-oxígeno tiene un carácter electrostático, que produce un significativo carácter dipolar, con la carga negativa centrada en el oxígeno.

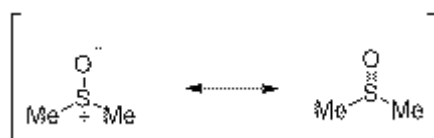
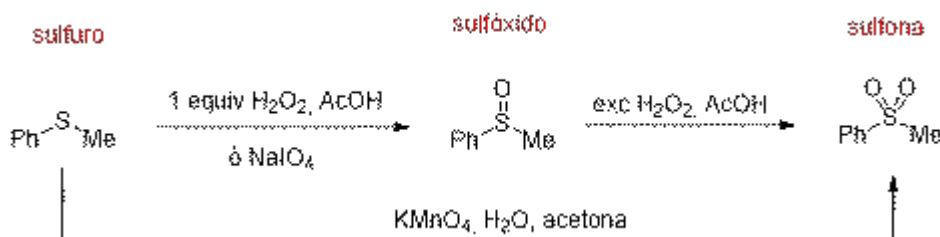


Figura 4.15. Estructuras resonantes del grupo sulfóxido.

### Síntesis

Los sulfóxidos y las sulfonas se obtienen por oxidación de los correspondientes sulfuros. En el caso de las sulfonas no existen prácticamente dificultades de preparación. Los sulfuros o los sulfóxidos se convierten cuantitativamente en sulfonas por tratamiento con permanganato o con un exceso de peróxido de hidrógeno.

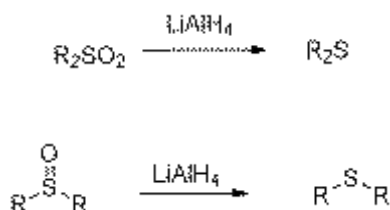


Los sulfóxidos son un poco más difíciles de obtener. El dimetilsulfóxido (DMSO) se prepara industrialmente por oxidación de sulfuro de dimetilo con aire, catalizada por NO<sub>2</sub>.

Es un disolvente aprótico y con elevada constante dieléctrica. Disuelve muy bien iones inorgánicos y compuestos orgánicos. Como medio de reacción es particularmente útil en las reacciones S<sub>N</sub>2. Penetra fácilmente la piel. El DMSO tiene interés en medicina, no sólo por su poder de penetración en los tejidos, sino también por su efecto calmante de dolores.

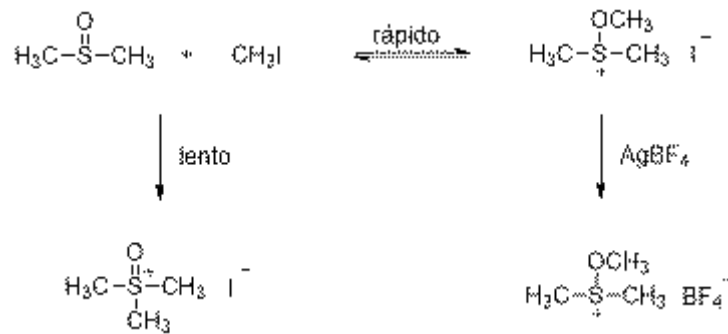
### Reacciones

- Los sulfóxidos y las sulfonas se reducen a sulfuros por acción del hidruro de aluminio y litio.





- Los sulfóxidos con pares electrónicos no compartidos en el oxígeno y en el azufre, actúan como nucleófilos ambidentados.



Las sulfonas son mucho menos reactivas frente a ataques directos sobre el azufre o el oxígeno. Otras reacciones de las sulfonas son las que ocurren principalmente sobre el carbono  $\alpha$ .

## Compuestos tiocarbonílicos

A diferencia del fósforo y del silicio, el azufre es capaz de formar compuestos en los que esté implicado en enlaces  $\pi$  p-p. Este tipo de enlace se encuentra preferentemente en compuestos tiocarbonílicos.

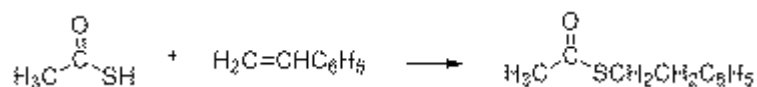
En general, no son muy estables, y su química tiene una importancia limitada.

El ácido tioacético existe casi exclusivamente en la forma tior (Figura 4.16).



Figura 4.16. Equilibrio tautomérico del ácido tioacético.

Como tior que es, se adiciona fácilmente a compuestos no saturados, la reacción ocurre normalmente de forma espontánea y completa.



El ácido tioacético reacciona con aminas aromáticas, incluso en solución acuosa y a temperatura ambiente.



Las tioamidas y los ditioésteres son bastante estables (Figura 4.17).

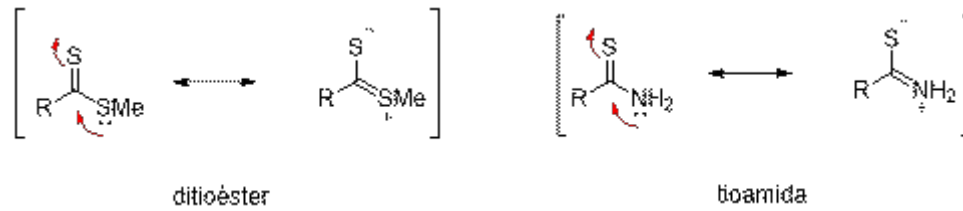
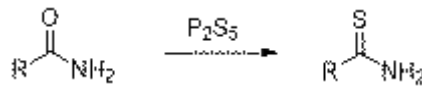
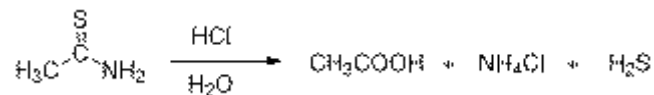


Figura 4.17. Estructuras resonantes en tioamidas y tioésteres.

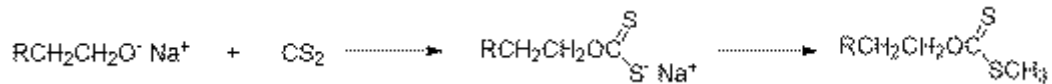
Las tioamidas se preparan a partir de las amidas por acción del pentasulfuro de fósforo ( $P_2S_5$ ).



La hidrólisis catalizada por ácido de la tioacetamida suministra sulfuro de hidrógeno de tal forma que se utiliza como fuente "in situ" del mismo en el análisis cualitativo inorgánico.



Los alcóxidos se adicionan al sulfuro de carbono produciendo xantatos (ditiocarbonatos) que se convierten en xantatos de metilo por reacción con yoduro de metilo.



Las tiocetonas y los tioaldehídos son generalmente inestables y tienden a dimerizar o polimerizar. Es excepcional el caso de la tiobenzofenona que se prepara y manipula fácilmente.

## Compuestos orgánicos con fósforo

### Propiedades generales

Existen muchas semejanzas con los compuestos del nitrógeno. El fósforo tiene orbitales d accesibles, es más grande, más polarizable y más electropositivo que el nitrógeno.

Los compuestos de fósforo trivalente y los aniones de fósforo son mejores nucleófilos que los análogos del nitrógeno.

Mientras que la coordinación del nitrógeno está limitada a 4, el fósforo puede llegar a 5 o 6. El fósforo presenta estados de oxidación desde -3 hasta +5 (Tabla 4.2).

-3	-1	0	+1	+3	+5
$\text{PH}_3$ fosfina	$\begin{array}{c} \text{R} \\   \\ \text{R}-\text{P}=\text{O} \\   \\ \text{R} \end{array}$ óxido de fosfina	$\text{P}$ elemental	$\begin{array}{c} \text{OH} \\   \\ \text{R}-\text{P}=\text{O} \\   \\ \text{R} \end{array}$ ácido fosfénico	$\begin{array}{c} \text{OH} \\   \\ \text{R}-\text{P}=\text{O} \\   \\ \text{OH} \end{array}$ ácido fosfónico	$\text{P}_2\text{O}_5$
$\text{R}_3\text{P}$ trialquilfosfonio				$\begin{array}{c} \text{OR} \\   \\ \text{RO}-\text{P}-\text{OR} \end{array}$ ésteres fosfitos	$\begin{array}{c} \text{OR} \\   \\ \text{RO}-\text{P}-\text{OR} \\    \\ \text{O} \end{array}$ ésteres fosfatos
$\begin{array}{c} \text{R} \\   \\ \text{R}-\text{P}^+-\text{R} \\   \\ \text{R} \end{array}$ tetralquilfosfonio					

Tabla 4.2. Estado de oxidación del fósforo en distintos compuestos

## Fosfinas y sales de fosfonio

Las fosfinas son los análogos de fósforo de las aminas. Se nombran añadiendo el sufijo – fosfina a los nombres de los grupos alquilo unidos al fósforo (Figura 4.18).

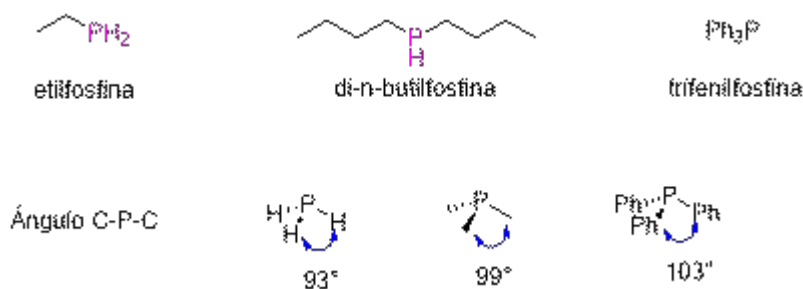


Figura 4.18. Ejemplos de fosfinas y ángulos de enlace.

La fosfina  $\text{PH}_3$ , a diferencia del amoníaco, es prácticamente insoluble en agua y mucho menos básica.

Las fosfinas son más piramidales que las aminas, pero presentan una variación considerable en los ángulos de enlace en torno al fósforo. La trimetilfosfina tiene un ángulo C-P-C de 99°, un poco mayor que el ángulo H-P-H de 93° de la fosfina. La trifenilfosfina tiene un ángulo C-P-C de 103°.

La inversión en el P es sustancialmente más lenta que la inversión en el N, por lo que pueden aislarse fosfinas quirales estables (Figura 4.19).

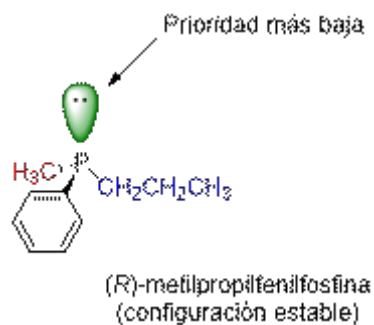


Figura 4.19. Prioridad de los sustituyentes en la determinación de la configuración de fosfinas.

Dado que las fosfinas son análogas a las aminas, es de esperar que el par no compartido del fósforo muestre propiedades básicas. En efecto, las fosfinas actúan como bases de Lewis, pero la basicidad depende mucho de su estructura, sobre todo del grado de sustitución del fósforo. Los cambios dependen en parte de las variaciones del ángulo de enlace entre la fosfina piramidal y la sal de fosfonio tetraédrica. Los valores de pKa representativos de las formas protonadas de algunas fosfinas se muestran a continuación.

Basicidad de las fosfinas		Basicidad de las aminas	
$R_3P$	$pK_{ah}$	$R_3N$	$pK_{ah}$ 25 °C
$i-C_4H_9PH_2$	-0.02	$NH_3$	9.24
$n-C_8H_{17}PH_2$	0.43	$CH_3CH_2NH_2$	10.64
$(C_4H_9)_2PH$	4.51	$(CH_3)_3CNH_2$	10.68
$(CH_3)_2PH$	3.91	$(CH_3)_2NH$	10.73
$(C_2H_5)_3P$	8.69	$(C_2H_5)_2NH$	10.94
$(n-C_4H_9)_3P$	8.43	$(CH_3)_3N$	9.79
$(C_6H_5)_3P$	2.73	$(C_2H_5)_3N$	10.75

$R_3PH^+ \rightleftharpoons R_3P + H^+$	$R_3NH^+ \rightleftharpoons R_3N + H^+$
En relación a la acidez de iones fosfonio	En relación a la acidez de iones alquilamonio

Tabla 4.3. Valores de  $pK_a$  de fosfinas y aminas

Se puede observar que las fosfinas son menos básicas que las aminas, pero el átomo de fósforo es muy polarizable por lo que las fosfinas son muy nucleófilas e intervienen con facilidad en reacciones  $S_N2$  (Figura 4.20).

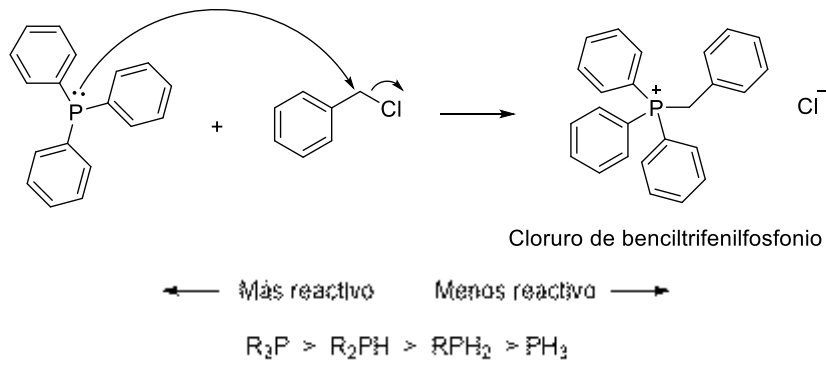
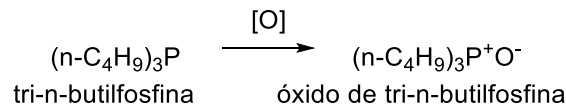


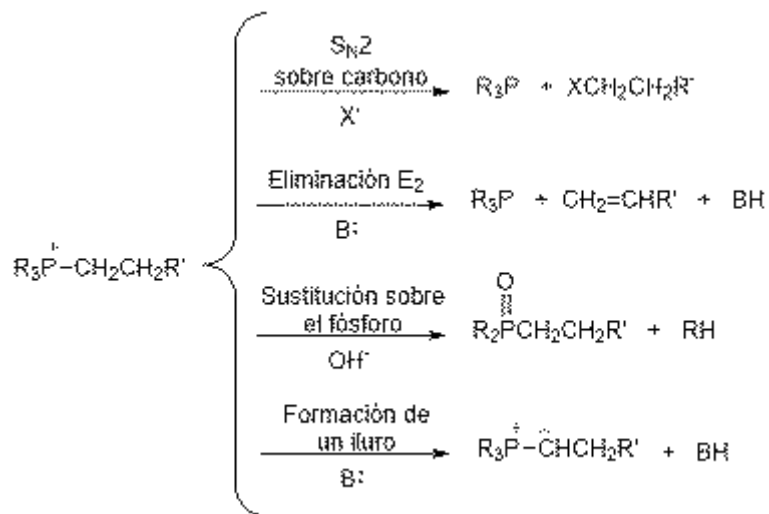
Figura 4.20. Carácter nucleofílico de las fosfinas.

### Reacciones

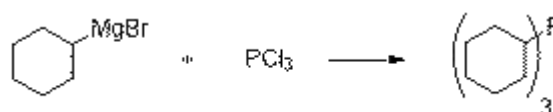
Las trialquilfosfinas se oxidan con facilidad, incluso por el aire, a los correspondientes óxidos de fosfina.



Las sales de fosfonio obtenidas a partir de trialquilfosfinas y un haluro de alquilo, pueden sufrir diversas reacciones.



Las fosfinas terciarias son las más importantes, se preparan por reacción de los reactivos de Grignard con tricloruro de fósforo.



## Iluros de fósforo

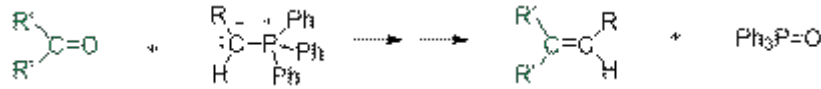
Son moléculas dipolares neutras con cargas positiva y negativa adyacentes. Se obtienen por reacción de las sales de alquilfosfonio con una base fuerte como n-butil-litio.



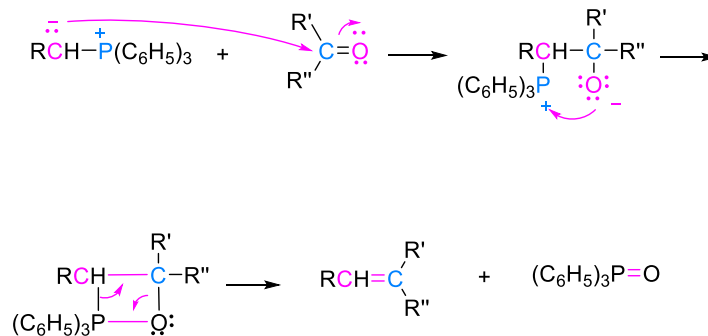
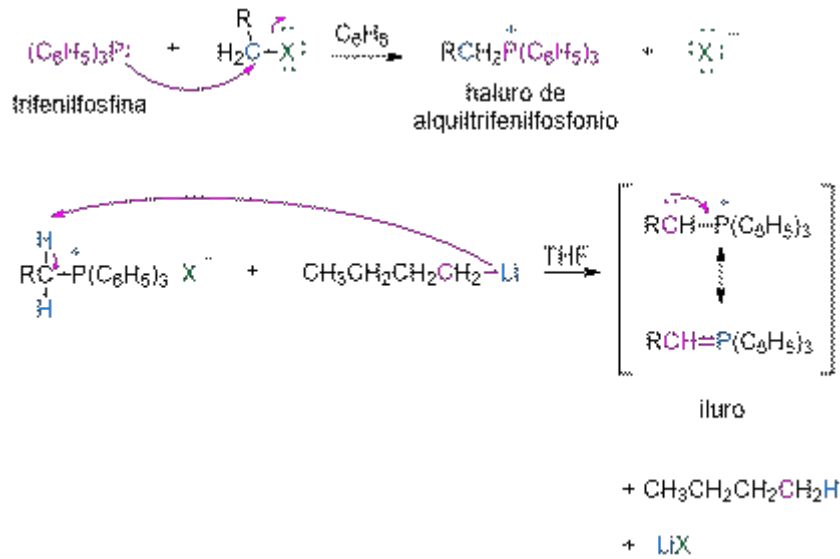
Figura 4.21. Formación del iluro de fósforo.

## Reacción de Wittig

Es el principal método de obtención de alquenos, consiste en la reacción de un compuesto carbonílico con un iluro de fósforo.



Mecanismo:



## Ésteres fosfato

Hay varios oxiácidos del fósforo, siendo el más corriente el ácido ortofosfórico. Este ácido es tribásico, pudiendo formar mono, di y triésteres (Figura 4.22).

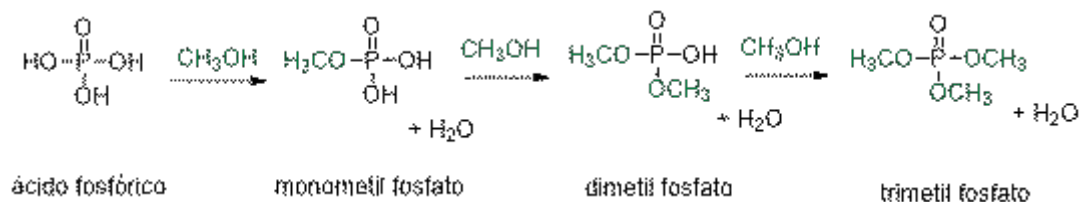


Figura 4.22. Ésteres de fosfato.

Los mono y diésteres contienen todavía grupos -OH y por lo tanto, propiedades ácidas. En realidad, son ácidos más fuertes que el ácido fosfórico (Figura 4.23).

$\text{H}_3\text{PO}_4$   $\text{pK}_{a1} = 2,15$ ;  $\text{pK}_{a2} = 7,2$  y  $\text{pK}_{a3} = 12,38$

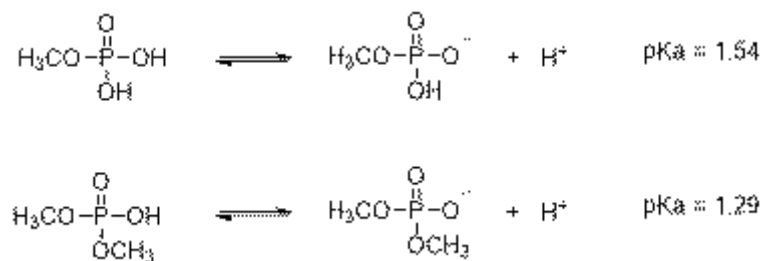
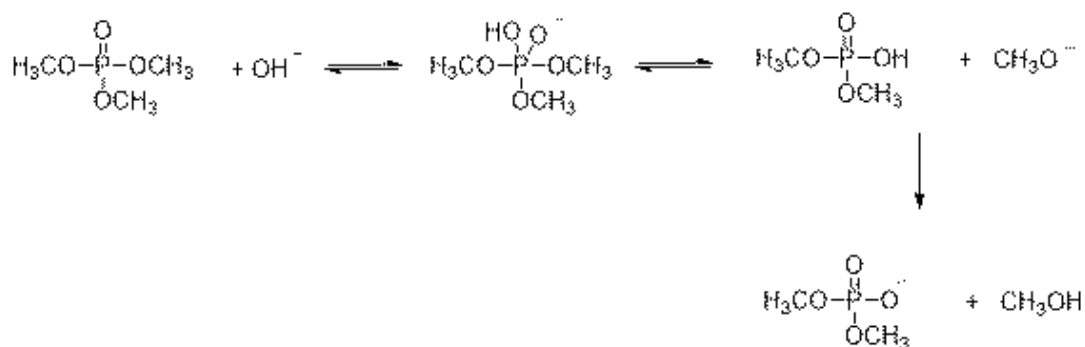


Figura 4.23. Constante ácida de ésteres de fosfato.

La hidrólisis de los ésteres fosfato puede ser catalizada por ácidos o bases y puede tener lugar por ruptura del enlace C-O o del enlace P-O.

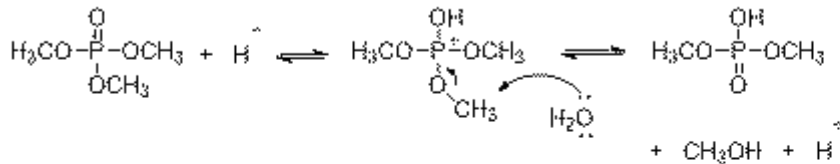
En condiciones básicas la hidrólisis ocurre por un mecanismo de adición-eliminación análogo al de la hidrólisis de los ésteres de ácidos carboxílicos.



El primer grupo alquilo de un fosfato de trialquilo se hidroliza con mayor facilidad que el segundo y el tercero, ocurriendo la hidrólisis de éstos con mayor lentitud.

En condiciones ácidas, la hidrólisis ocurre predominantemente por ruptura del enlace C-O, aunque también se observa la del P-O. La ruptura de los enlaces C-O puede ocurrir tanto por el mecanismo S<sub>N</sub>2 como por el S<sub>N</sub>1, siendo el primero el preferido con los fosfatos de alquilo primarios y secundarios y el segundo con los terciarios.

S<sub>N</sub>2:



S<sub>N</sub>1:



Como grupo saliente en estas reacciones de sustitución, el fosfato es comparable al ion bromuro.

## Ésteres de fosfito y fosfonatos

El ácido fosforoso, H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub>, es menos importante que el fosfórico. Las estructuras posibles del ácido fosforoso (H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub>) y de sus ésteres son las que se muestran en la Figura 4.24.

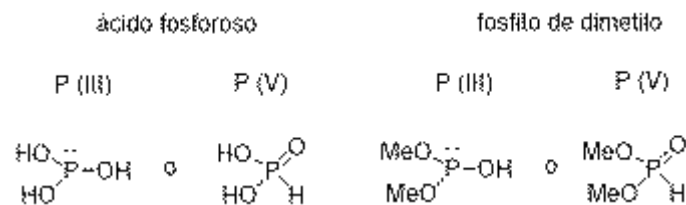


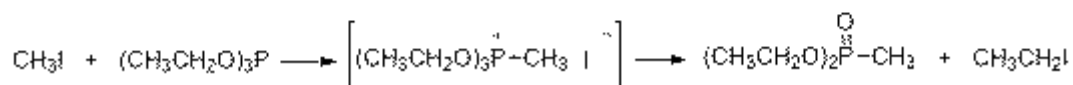
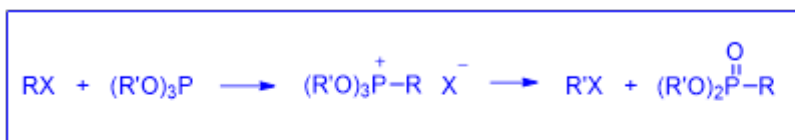
Figura 4.24. Posibles estructuras del ácido fosforoso y sus derivados.

Mediante RMN se ha demostrado que las estructuras con P(V) son las correctas.

Los ácidos fosfónicos contienen el grupo funcional PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub> unido a un carbono y se nombran como ácidos alquilfosfónicos. Sus derivados más corrientes son los diésteres.

- Los fosfitos de trialquilo se obtienen por reacción de PCl<sub>3</sub> con alcohol y piridina.
- El mejor método para preparar fosfonatos de dialquilo es a partir de trialquilfosfitos es la *reacción de Arbuzov*.





Si el halogenuro producto es más reactivo que el RX inicial, se obtendrán mezclas.

El mecanismo implica dos S<sub>N</sub>2 sucesivas. Dado que se regenera el halogenuro de alquilo en la segunda etapa, sólo se necesita una cantidad catalítica para iniciar la reacción.

## Carbaniones estabilizados por azufre y fósforo

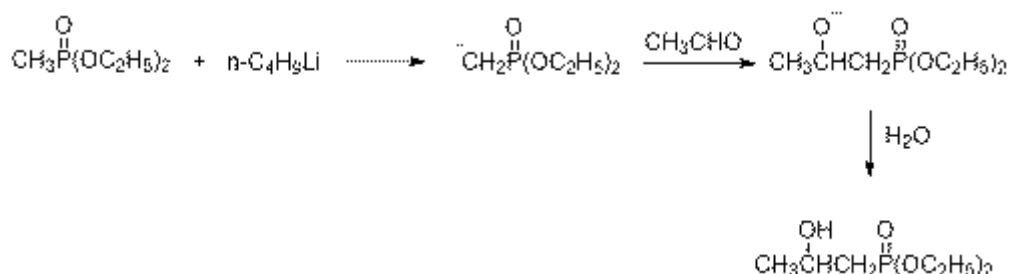
Los grupos funcionales conteniendo azufre y fósforo estabilizan los carbaniones adyacentes con distinta intensidad, dependiendo de la naturaleza exacta de la función. Esta propiedad da lugar a reactivos carbaniónicos que tienen importantes aplicaciones en química orgánica.

Los más importantes y útiles son los iluros ya estudiados. Al igual que en el caso del enlace azufre-oxígeno, una gran parte del enlace en los iluros es de naturaleza electrostática. Pero las sales de trialquilamonio no se pueden convertir en iluros en las condiciones que se emplean para obtener los iluros de fósforo, a pesar que el enlace electrostático en el iluro de nitrógeno debería ser tan importante como en un iluro de fósforo.

La mayor polarizabilidad de los electrones de valencia del fósforo probablemente contribuya a estabilizar la estructura dipolar del iluro. Esta polarización se puede considerar como un dipolo inducido sobre el fósforo.

Las sales de trialquilfosfonio son un poco más ácidas que las cetonas.

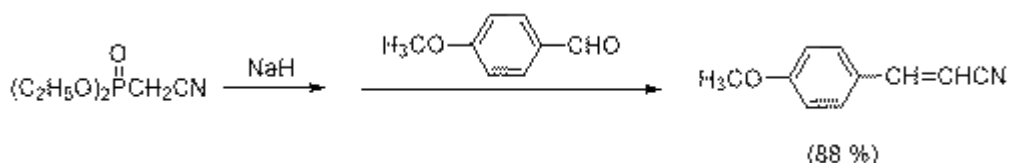
Los fosfonatos sencillos se desprotonan con bases fuertes como el n-butillitio y los carbaniones resultantes se adicionan a los aldehídos y cetonas.



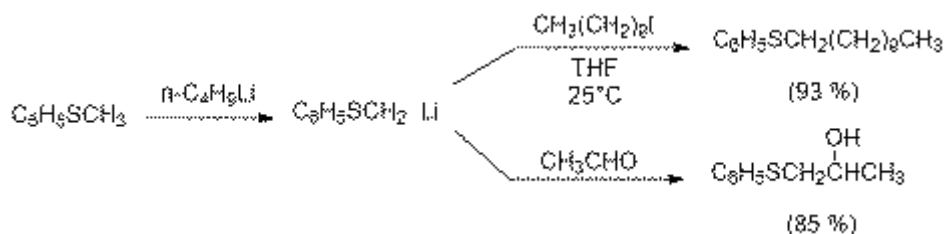
Los fosfonatos que tienen un grupo carbonilo unido al carbono α son más ácidos.

Al comparar el pKa del fosfonoacetato de trietilo (aprox. 15) con los de los ésteres acetoacéticos y malónicos se deduce que el grupo dialquilfosfono  $(RO)_2PO-$  no estabiliza un carbanión adyacente de forma tan eficaz como un grupo carbonilo.

Los aniones de estos fosfonatos activados se adicionan a aldehídos y cetonas y los productos resultantes eliminan ion dialquilfosfonato, produciendo ésteres o cetonas  $\alpha, \beta$  no saturadas.

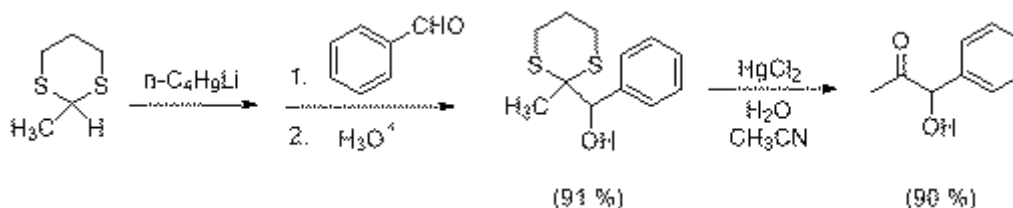


El azufre también estabiliza los carbaniones adyacentes. Por ejemplo, el tioanisol se desprotona con *n*-butil-litio y el compuesto de litio resultante se alquila con haluros de alquilo primarios y reacciona también con aldehídos y cetonas.



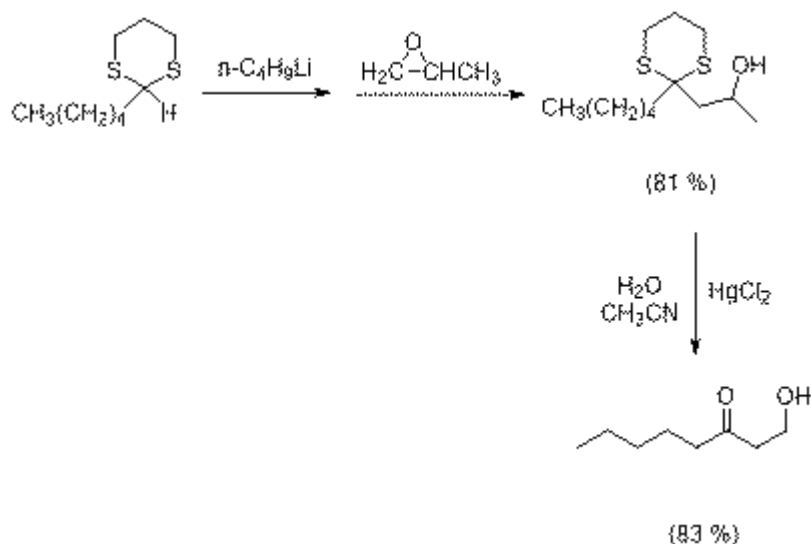
Los protones acetálicos de los ditiacetales están activados por dos átomos de azufre, siendo más ácidos que los sulfuros sencillos.

Los aniones 1,3-ditiano son nucleófilos y se adicionan al carbonilo de un aldehído o cetona, los tioacetales resultantes son estables frente a las condiciones de hidrólisis normales, pero se hidrolizan con facilidad cuando se tratan con cloruro mercúrico en acetonitrilo acuoso.



El proceso global constituye una síntesis de  $\alpha$ -hidroxicetonas.

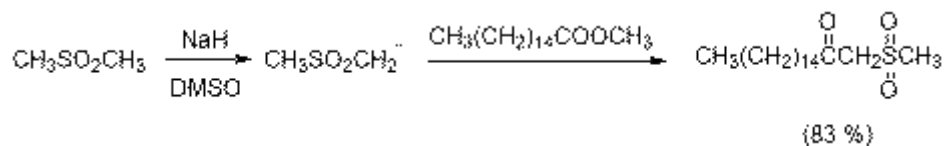
El método del ditiano sirve también para preparar  $\beta$ -hidroxicetonas. En este caso, el anión ditiatio se utiliza para abrir el anillo de un epóxido, la hidrólisis del hidroxiditiano resultante produce la  $\beta$ -hidroxicetona.



Al igual que las sales de fosfonio, las sales análogas de sulfonio son ácidas. Dado que el azufre lleva una carga positiva, que ayuda a estabilizar la base conjugada las sales de sulfonio son mucho más ácidas que los sulfuros o que los ditioacetales.

Los sulfóxidos y sulfonas son también bastante ácidos. Los aniones derivados de las sulfonas reaccionan con los electrófilos del mismo modo que los otros aniones estabilizados del azufre.

Por ejemplo, el anión de la dimetilsulfona reacciona con los ésteres de los ácidos carboxílicos para dar  $\beta$ -cetosulfonas.



Esta reacción es análoga a la de *Claisen* cruzada.