

TEMA 10.- Hidrocarburos poliinsaturados. Clasificación. Dienos conjugados. Reacciones de adición. Cicloadiciones. Reacciones de Diels-Alder.

Un dieno es un compuesto orgánico que tiene dos enlaces dobles. Un polieno tiene más de dos.

Dependiendo de su posición relativa se distinguen tres tipos de compuestos:

Dienos aislados

Dienos conjugados

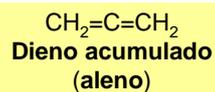
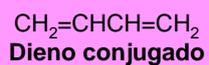
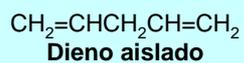
Dienos acumulados (alenos)

Cuando los dobles enlaces están separados por dos o más enlaces sencillos no interaccionan entre ellos y se les denomina **dienos aislados**, no tienen propiedades especiales y se comportan como alquenos normales.

Los **dienos acumulados (alenos)** tienen propiedades estructurales especiales.

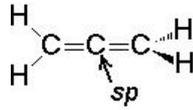
Pero los más interesantes son los **dienos conjugados**, que tienen una reactividad muy característica.

Los dienos conjugados son el objetivo primordial de esta lección.



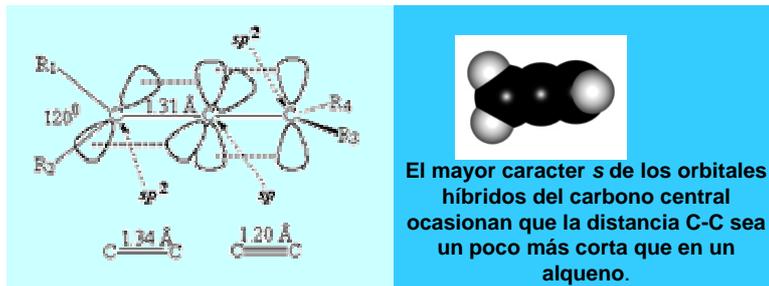
Dienos acumulados (alenos)

El carbono central de los dienos acumulados (alenos) se encuentra en hibridación sp



Si los 4 sustituyentes son diferentes, tienen actividad óptica

Aleno



Dienos conjugados



1,4-pentadieno
(dieno no conjugado)

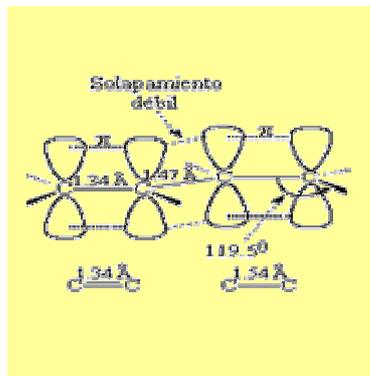


1,3-pentadieno
(dieno conjugado)

El enlace central de los dienos conjugados tienen un carácter doble parcial. La longitud del enlace central es intermedia entre la de uno simple y uno doble.

Cuando los dobles enlaces están separados por tan sólo un enlace sencillo interaccionan entre sí y se denominan dobles enlaces conjugados, como en el 1,3-pentadieno.

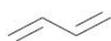
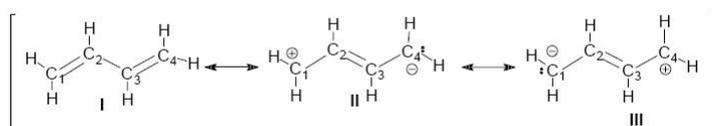
Debido a la interacción entre los dobles enlaces los sistemas con dobles enlaces conjugados son más estables que los sistemas con dobles enlaces aislados.



¿Cómo se explica esta estabilización adicional que presenta un dieno conjugado con respecto a un dieno no conjugado?

El butadieno se puede representar como un híbrido de resonancia entre tres estructuras resonantes que se representan a continuación.

Estructuras resonantes del 1,3-butadieno



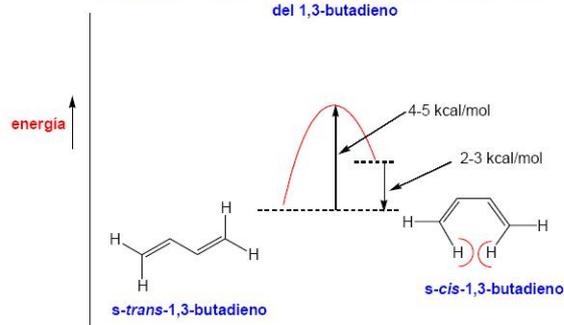
s-trans-butadieno



s-cis-butadieno

La forma s-trans es la que predomina en el equilibrio porque es la más estable. Esta mayor estabilidad se explica por el efecto de compresión estérica que presenta la forma s-cis, en la que los dos hidrógenos internos están relativamente próximos. La diferencia de energía entre las dos conformaciones se cifra en 2-3 kcal/mol.

Diferencia de energía entre las conformaciones s-cis y s-trans del 1,3-butadieno



Reacciones de adición a dienos conjugados

Cuando el 1,3-butadieno reacciona con HBr se obtiene una mezcla de dos productos. Uno de ellos, el 3-bromo-1-buteno, se forma por la adición de HBr a uno de los enlaces dobles de la estructura clásica de este compuesto.

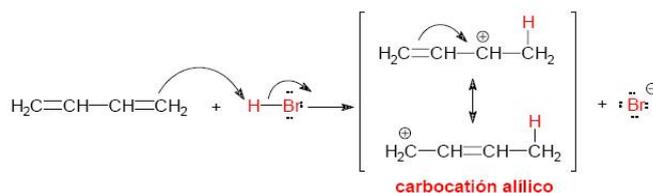
Por el contrario, el segundo producto el 1-bromo-2-buteno, no presenta ninguno de los enlaces dobles terminales pero contiene un enlace doble entre los carbonos C2-C3.



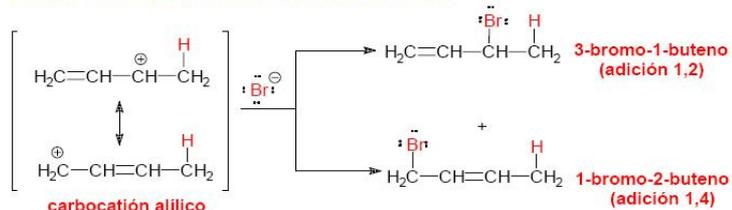
Mecanismo

Al primer producto, el 3-bromo-1-buteno, se le denomina producto de adición 1,2 y se forma por adición del protón y del anión bromuro a uno de los enlaces terminales. Al segundo producto, el 1-bromo-2-buteno, se le denomina producto de adición 1,4. El mecanismo que explica la formación de estos dos compuestos es el siguiente:

Paso 1: adición electrofílica al doble enlace

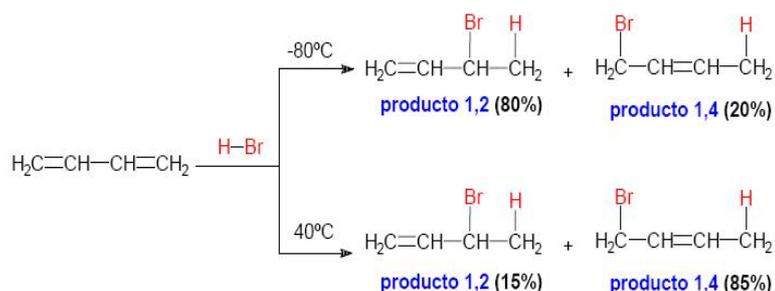


Paso 2: adición del nucleófilo al carbocatión alílico



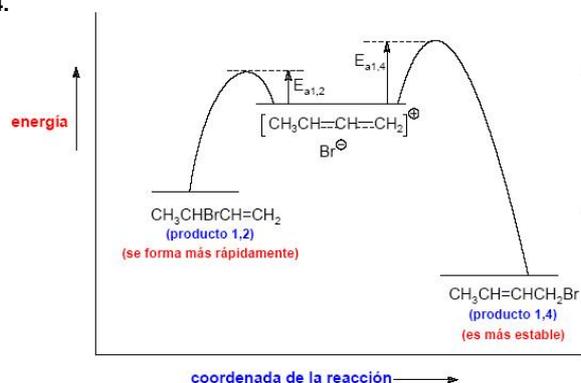
Control cinético y control termodinámico en la adición de HBr al 1,3-butadieno

Cuando el HBr se adiciona al 1,3-butadieno a -80°C se obtiene mayoritariamente el producto de adición 1,2. Si posteriormente la mezcla de reacción se calienta a 40°C , o la reacción se lleva a cabo directamente a 40°C , el producto mayoritario es el producto de adición 1,4.



De los dos productos de la reacción el más estable debe ser el 1-bromo-2-buteno (producto 1,4) porque es el que tiene el doble enlace más sustituido. Además, este es el compuesto que predomina cuando la reacción se calienta a 40°C .

A continuación se representa un diagrama de energía potencial para el segundo paso de la reacción. El carbocatión alílico está en el centro del diagrama y puede reaccionar hacia la izquierda para dar el producto 1,2 o hacia la derecha para dar el producto 1,4.



Producto cinético

Producto termodinámico

Reacciones de cicloadición:

Reacción de Diels-Alder

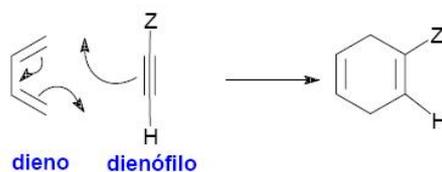
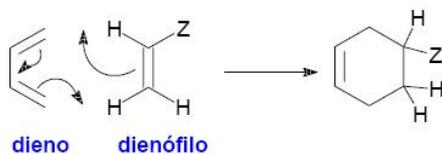
Los químicos alemanes Otto Diels y Kurt Alder descubrieron, en 1928, que los alquenos y alquinos, conjugados con grupos electrón-atrayentes, reaccionan con dienos conjugados para formar anillos de seis miembros. **Premio Nóbel de Química 1950**

La reacción de Diels-Alder es uno de los métodos de síntesis más empleado en química orgánica para la preparación de anillos ciclohexénicos con funcionalidad diversa y estereoquímica controlada.

A la reacción de Diels-Alder también se le conoce como **cicloadición [4 + 2]** porque en ella se forma un anillo de seis eslabones por interacción de cuatro electrones pi, que se encuentran en el dieno, con dos electrones pi, situados en el dienófilo, usualmente un alqueno o un alquino.

La reacción se representa empleando flechas curvas para indicar el movimiento de tres pares de electrones.

Reacción de cicloadición [4+2]



Normalmente, el dieno es rico en electrones, mientras que el dienófilo es pobre en electrones. Los dienos simples, como el 1,3-butadieno, son efectivos en la reacción de Diels-Alder.

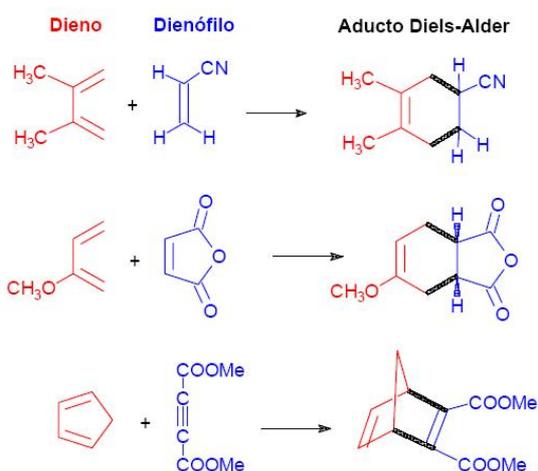
La presencia de grupos electro-dadores en el dieno (como los grupos alquilo R o los grupos alcoxi RO) y electro-atractores en el dienófilo facilita la reacción.

Los alquenos o los alquinos simples como el etileno y el acetileno no son buenos dienófilos y no suelen participar en reacciones de cicloadición de Diels-Alder.

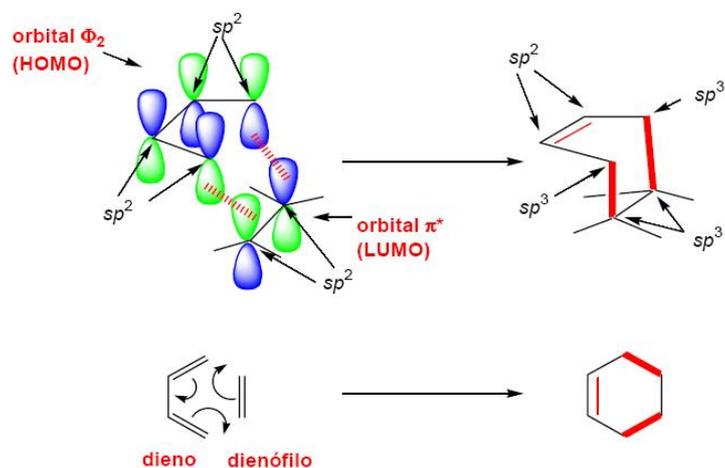
Un buen dienófilo tiene que tener, generalmente, uno o más grupos electrón-atrayentes conjugados con el doble o el triple enlace, lo que provoca una disminución de la densidad electrónica del enlace π .

Los grupos que atraen electrones (grupos Z en la figura anterior), que están conjugados con el doble enlace del dienófilo, son generalmente grupos ciano (CN), grupos nitro (NO₂) o grupos carbonilo (C=O).

- Dieno: Rico en electrones. Favorece la reacción grupos electrón-donares.
- Dienófilos: Alquenos y alquinos con grupos electrón-atrayente conjugado.

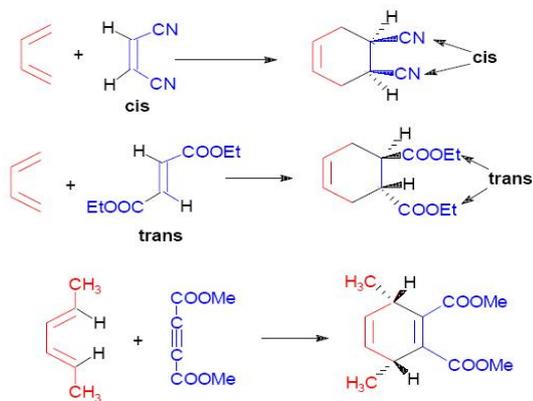


Aproximación del dieno y del dienófilo en una reacción de Diels-Alder



Estereoquímica de la reacción (Estereoespecífica)

La reacción de Diels-Alder es una **adición sin** tanto con respecto al dieno como al dienófilo. El dienófilo se agrega a una cara del dieno y el dieno se agrega a una cara del dienófilo. En el estado de transición no hay oportunidad para que los sustituyentes cambien su posición estereoquímica durante el transcurso de la reacción. Los sustituyentes que están en el mismo lado en el dieno, o en el dienófilo, se encontrarán en el mismo lado (cis) en el anillo ciclohexénico.

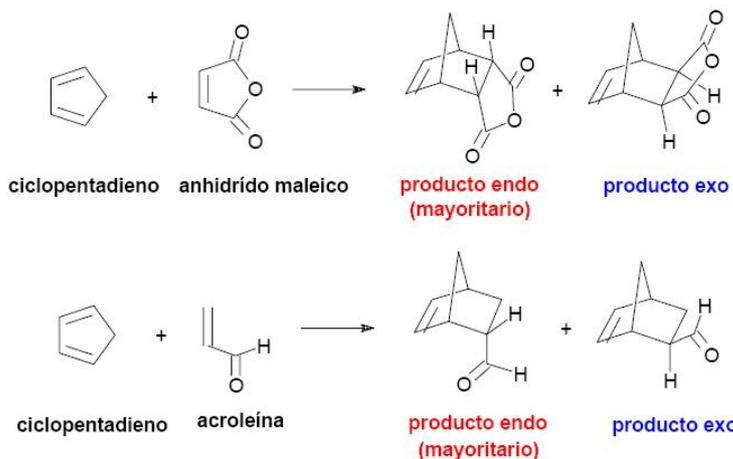
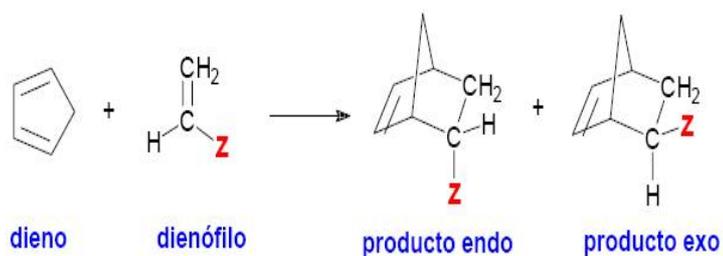


Selectividad *endo*

Cuando un dieno reacciona con un dienófilo se pueden formar dos productos Diels-Alder isoméricos denominados **cicloadducto *endo*** y **cicloadducto *exo***.

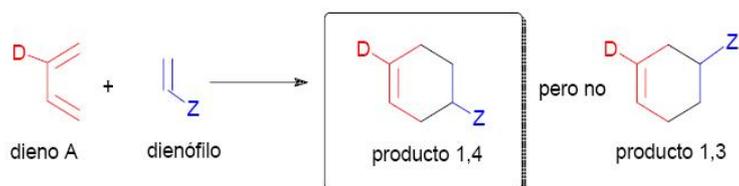
Cuando el grupo electrón-atrayente del dienófilo se encuentra próximo al nuevo enlace doble formado el compuesto se denomina producto ***endo***.

Cuando el grupo electrón-atrayente del dienófilo se encuentra lejos del nuevo enlace doble formado el compuesto se denomina producto ***exo***.

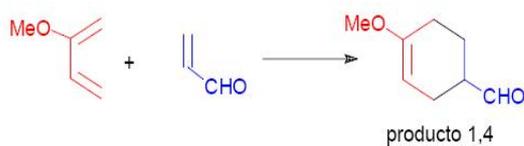


Selectividad 1,2 y 1,4 en la reacción de Diels-Alder

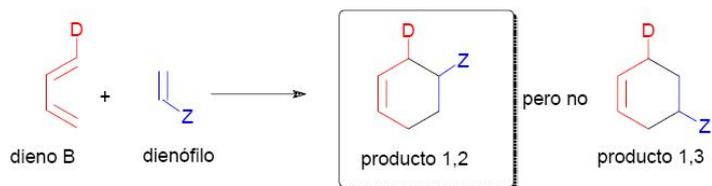
Cuando un dieno representado por la estructura A reacciona con un dienófilo se puede generar una mezcla de cicloaductos denominados producto 1,4 o producto 1,3. La reacción de Diels-Alder es selectiva y proporciona mayoritariamente el producto 1,4:



Por ejemplo, en la reacción entre el 2-metoxi-1,3-butadieno y la acroleína se obtiene únicamente el producto 1,4:



Por otra parte, la reacción de cicloadición entre un dieno del tipo B y un dienófilo puede proporcionar el producto 1,2 o el producto 1,3. En este caso, la reacción de Diels-Alder también es selectiva y proporciona casi de forma exclusiva el cicloaducto 1,2:



Por ejemplo,

