

**Tema 8.** Dienes conjugados: estructura y estabilidad. Reacciones de adición a dienos conjugados. Control cinético y control termodinámico en la adición de HBr al 1,3-butadieno. Reacciones de desplazamiento  $S_N2$  de halogenuros y tosilatos de alilo. Reacciones de cicloadición: la reacción de Diels-Alder.

### Dienes conjugados: estructura y estabilidad.

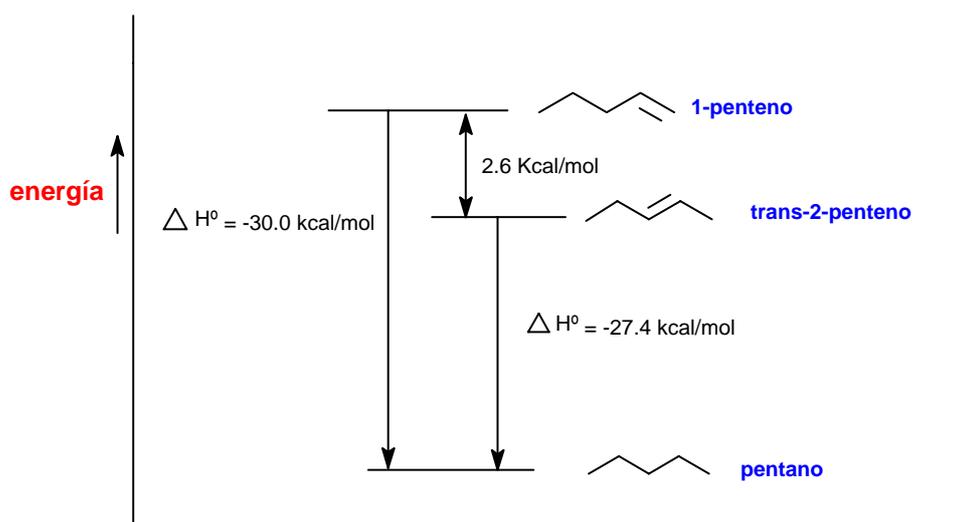
Cuando los dobles enlaces están separados por dos o más enlaces sencillos no interactúan entre ellos y se les denomina enlaces dobles aislados, como en el caso del 1,4-pentadieno. Sin embargo, cuando los dobles enlaces están separados por tan sólo un enlace sencillo interactúan entre sí y se denominan 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.

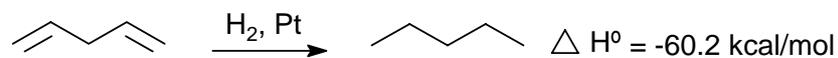
Como se ha visto en el tema 2 una forma de comparar la estabilidad relativa de los alquenos es medir el calor desprendido en la reacción de hidrogenación. Por ejemplo, la diferencia entre los calores de hidrogenación del 1-penteno ( $\Delta H^\circ = -30$  Kcal/mol) y del *trans*-2-penteno ( $\Delta H^\circ = -27.4$  Kcal/mol) indica que este último es 2.6 kcal/mol más estable que el alqueno monosustituido.

### Comparación entre los calores de hidrogenación del 1-penteno y del *trans*-2-penteno



Si una molécula tiene más de un enlace doble y están aislados entre sí, el calor de hidrogenación se acerca a la suma de los calores de hidrogenación de los dobles

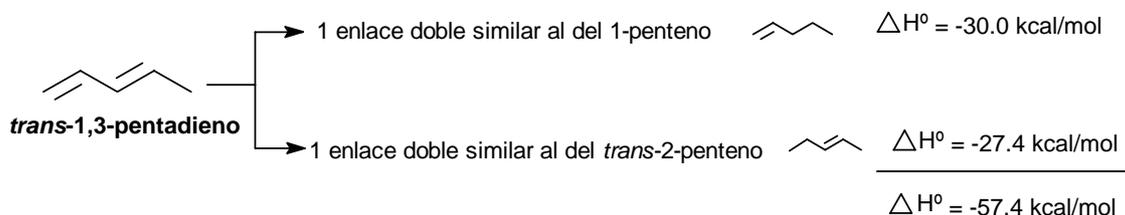
enlaces individuales. Por ejemplo, el calor de hidrogenación del 1,4-pentadieno (dieno con enlaces dobles aislados) es de -60.2 kcal/mol, que es aproximadamente el doble del calor de hidrogenación del 1-penteno.



### 1, 4-pentadieno

Para el caso de un dieno conjugado, como el *trans*-1,3-pentadieno se puede calcular un *calor de hidrogenación teórico* que sería el que correspondería a la suma de los dos enlaces dobles. A continuación, se efectúa este cálculo para el *trans*-1,3-pentadieno.

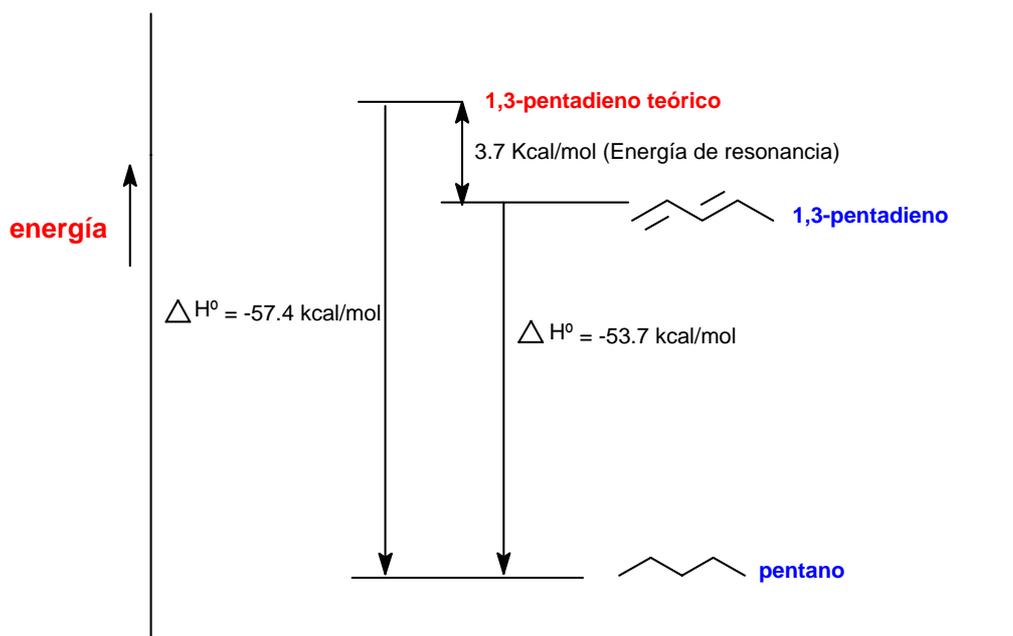
### Cálculo del calor de hidrogenación teórico del *trans*-1,3-pentadieno



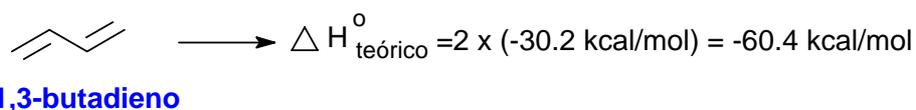
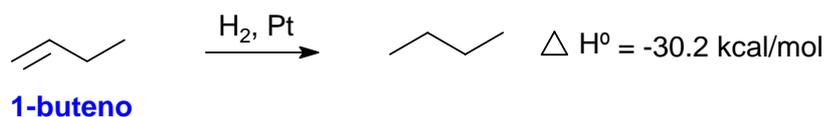
Según este cálculo, la hidrogenación del *trans*-1,3-pentadieno debería desprender, aproximadamente, 57.4 kcal/mol. Sin embargo, cuando se lleva a cabo la hidrogenación del *trans*-1,3-pentadieno y se determina en un calorímetro el calor desprendido se observa que son sólo 53.7 Kcal/mol, y por tanto existe una diferencia de 3.7 kcal/mol entre el valor teórico y el valor experimental. Este valor indica que el dieno conjugado tiene una estabilidad adicional de unas 3.7 kcal/mol, que se denomina energía de resonancia o energía de conjugación.

En el siguiente diagrama se comparan gráficamente los calores de hidrogenación teórico y experimental del *trans*-1,3-pentadieno, apreciándose claramente la estabilización adicional, calculada en 3.7 kcal/mol, de este dieno conjugado con respecto a la hipotética situación no conjugada

**Comparación entre los calores de hidrogenación teórico y experimental del *trans*-1,3-pentadieno**

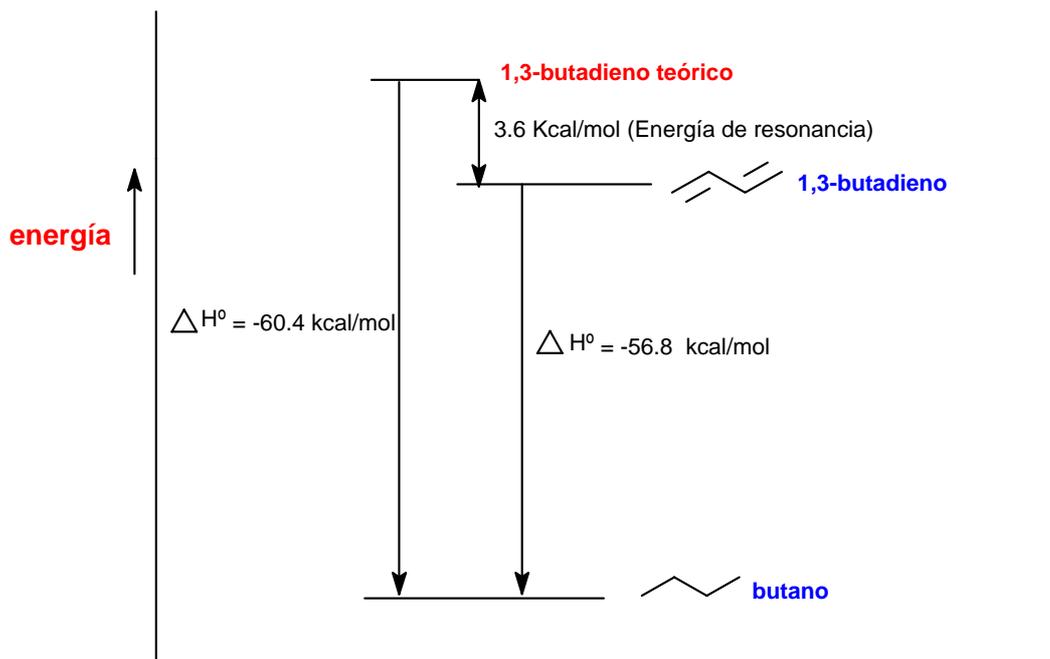


Esta estabilización adicional de los dienos conjugados es una situación general. Por ejemplo, el 1,3-butadieno es un dieno conjugado y, teniendo en cuenta que el calor de hidrogenación experimental del 1-buteno es 30.2 kcal/mol, su calor de hidrogenación teórico sería de 60.4 kcal/mol, tal y como se calcula a continuación:



Sin embargo el calor de hidrogenación experimental del 1,3-butadieno es de sólo -56.8 kcal/mol. La diferencia entre el valor teórico y el experimental, que es de 3.6 kcal/mol, es la energía de resonancia o de estabilización del 1,3-butadieno.

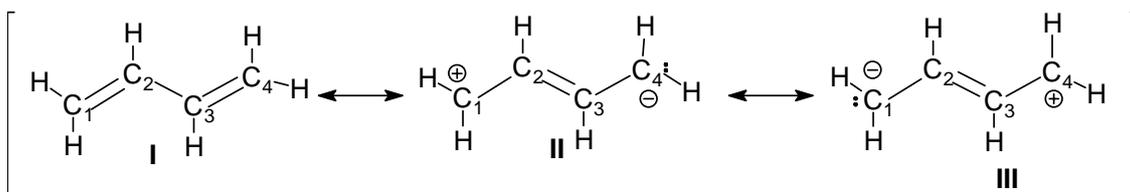
### Comparación entre los calores de hidrogenación teórico y experimental del 1,3-butadieno



¿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

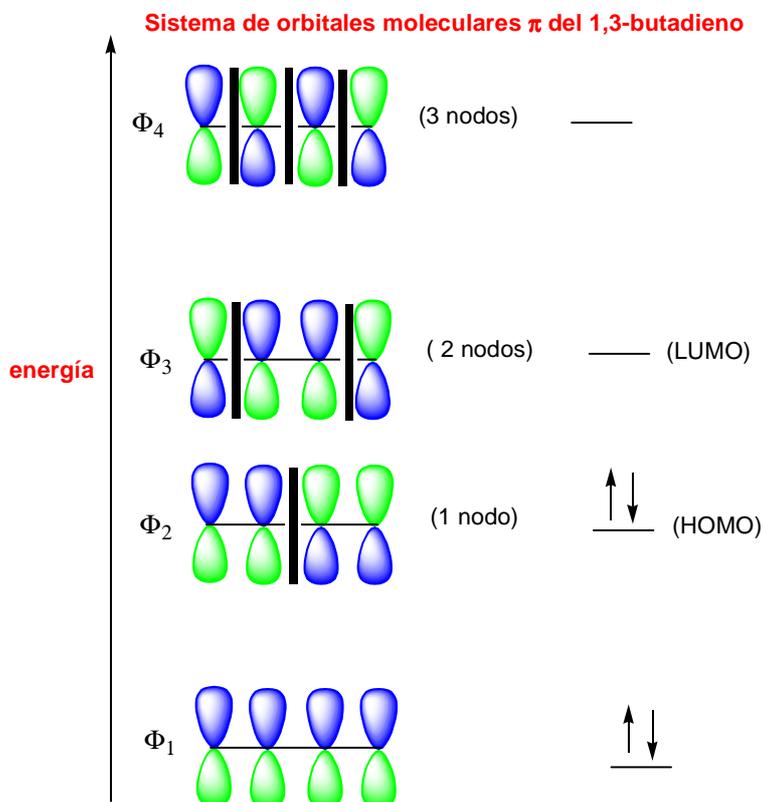


La estructura resonante más importante es la I, porque no comporta separación de cargas, porque todos los átomos de carbono tienen octetes completos y además tiene más enlaces que las otras dos. Sin embargo, las estructuras II y III, aunque contribuyen mucho menos que la I al híbrido de resonancia, ponen de manifiesto que entre los carbonos  $\text{C}_2$  y  $\text{C}_3$  existe cierto carácter de doble enlace.

¿Cuál es el sistema molecular  $\pi$  del 1,3-butadieno? La densidad electrónica  $\pi$  de este dieno resulta de la interacción entre cuatro orbitales  $2p$ , situados en cuatro carbonos adyacentes, que se solapan para producir un sistema de cuatro orbitales moleculares de tipo  $\pi$ : dos enlazantes ( $\Phi_1$  y  $\Phi_2$ ) y dos antienlazantes ( $\Phi_3$  y  $\Phi_4$ ).

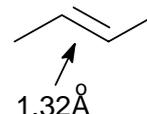
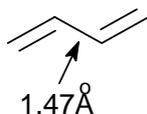
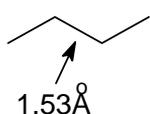
En el estado de menor energía del butadieno los cuatro electrones que constituyen la densidad electrónica  $\pi$  se colocan en los dos orbitales moleculares de

menor energía ( $\Phi_1$  y  $\Phi_2$ ), quedando sin ocupar los orbitales antienlazantes ( $\Phi_3$  y  $\Phi_4$ ). El orbital de más energía ocupado (orbital HOMO) es el  $\Phi_2$  y el orbital de menor energía vacío (orbital LUMO) es el  $\Phi_3$ . El orbital  $\Phi_2$  es el que se parece más a la representación tradicional del 1,3-butadieno: la forma resonante I que es la de mayor contribución al híbrido de resonancia.



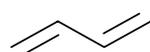
Tanto el método de la resonancia, como el método de los orbitales moleculares, genera una descripción del 1,3-butadieno que se parece a una molécula que contiene un par de enlaces dobles. Sin embargo, ambos métodos nos ponen de manifiesto que esta descripción no es del todo exacta. En el método del orbital molecular se observa que existe una conexión  $C_1-C_2-C_3-C_4$ , como se aprecia en el orbital molecular  $\Phi_1$ , y en el método de la resonancia esta conexión se pone de manifiesto con el carácter de doble enlace entre  $C_2-C_3$  (estructuras resonantes II y III).

¿Cuáles son los efectos del solapamiento  $C_2-C_3$ ? El enlace  $C_2-C_3$  del butadieno mide 1.47 Å, es por tanto más corto que un enlace sencillo C-C que mide 1.53 Å, pero más largo que un enlace doble C-C que mide 1.32 Å.

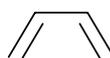


En la medida en que existe un cierto carácter de doble enlace entre  $C_2$  y  $C_3$ , el enlace  $C_2-C_3$  se acortará con respecto a un enlace simple. Este acortamiento de la distancia de enlace  $C_2-C_3$  puede ser indicativa de la existencia de conjugación entre los dos enlaces dobles, aunque hay que tener en cuenta que los dos carbonos  $C_2$  y  $C_3$  están unidos mediante un enlace  $\sigma$   $sp^2-sp^2$ . Como un orbital híbrido  $sp^2$  tiene más carácter  $s$  que un orbital híbrido  $sp^3$ , los enlaces  $\sigma$   $sp^2-sp^2$  son más cortos y más fuertes que los enlaces  $\sigma$   $sp^3-sp^3$ . Por tanto, gran parte del acortamiento del enlace  $C_2-C_3$  se debe atribuir al sistema de enlaces  $\sigma$  y no al sistema de enlaces  $\pi$ .

El solapamiento  $C_2-C_3$  es mucho menos efectivo que el existente entre los átomos  $C_1-C_2$  y  $C_3-C_4$  debido a la mayor distancia existente entre los orbitales  $p$  de los carbonos  $C_2$  y  $C_3$ . De hecho si el solapamiento  $C_2-C_3$  fuese muy intenso existirían dos isómeros del 1,3-butadieno: el *s-cis* y el *s-trans*, igual que ocurre con el 2-buteno, que presenta dos formas isoméricas, el (E)-2-buteno y el (Z)-2-buteno.



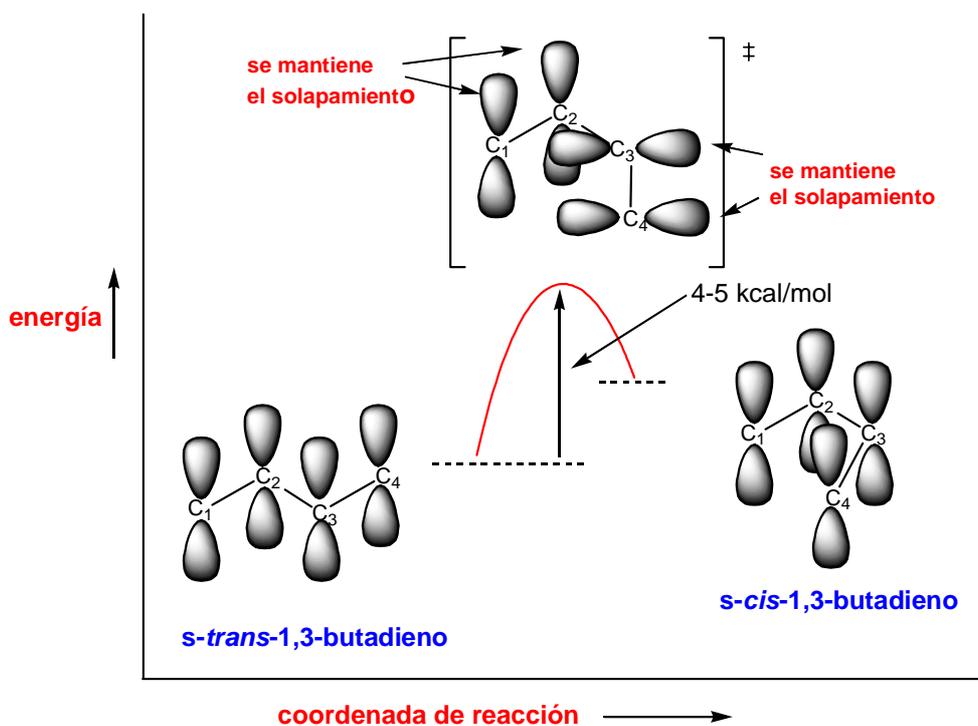
s-trans-butadieno



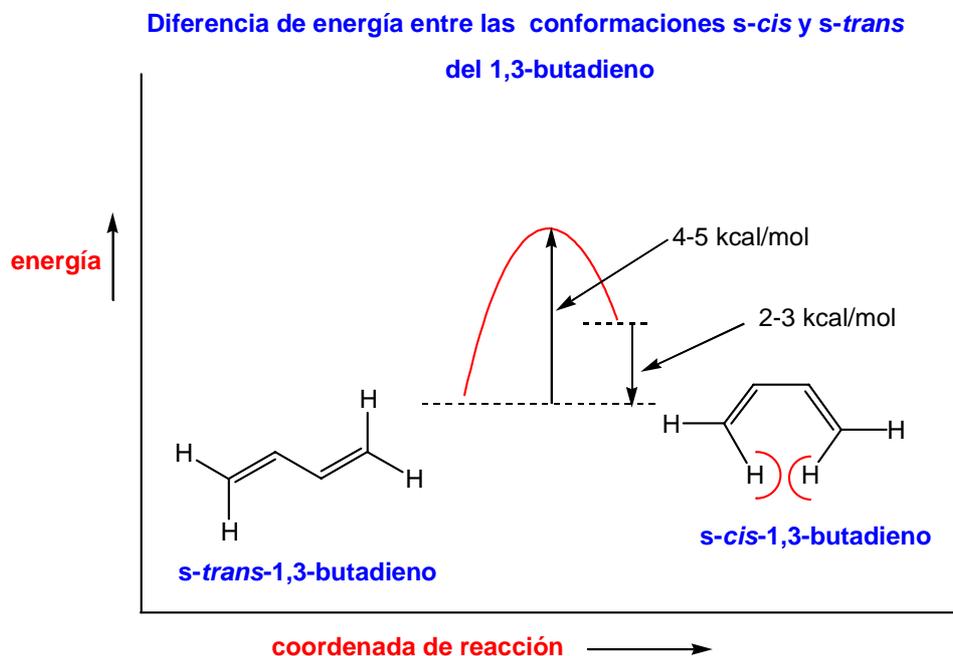
s-cis-butadieno

De hecho los dos compuestos anteriores existen pero son dos isómeros conformacionales. La interconversión entre ambos conformeros implica superar una barrera de energía que se cifra en 4-5 kcal/mol.

#### Barrera de energía para la interconversión de las conformaciones *s-cis* y *s-trans* del 1,3-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.



En conclusión, ambas descripciones del 1,3-butadieno, la de las estructuras resonantes y la de los orbitales moleculares, indican que existe un solapamiento entre C2-C3. Este solapamiento no es tan intenso como el que existe en un solapamiento  $2p-2p$  de un alqueno pero el solapamiento C2-C3 explica, en parte, el acortamiento de este enlace, la existencia de una barrera para la interconversión *s-cis*→*s-trans* y la disminución del calor de hidrogenación.

Como se verá a continuación, la resonancia de los enlaces dobles en los dienos conjugados tendrá consecuencias importantes sobre el comportamiento químico de esta clase de compuestos.

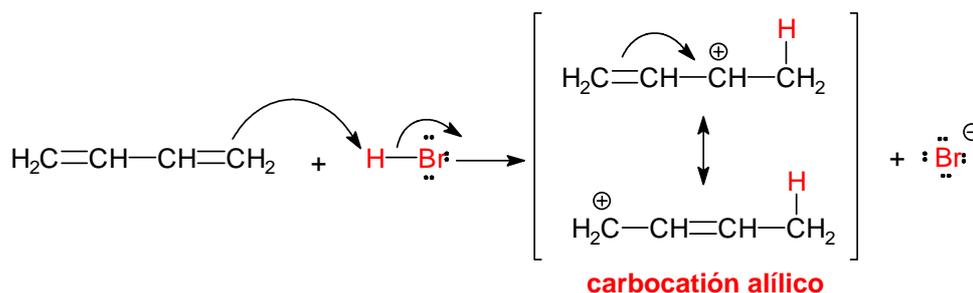
### Reacciones de adición a dienos conjugados.

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 C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>.

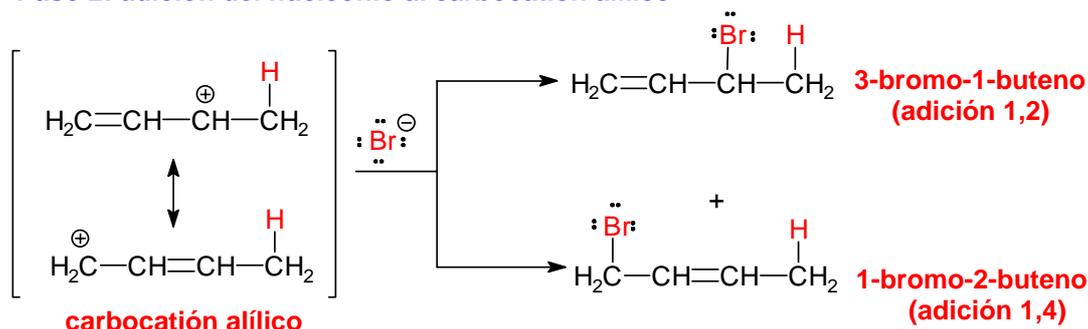


Al primer producto, el 3-bromo-1-buteno, se le denomina producto de adición 1,2 y se forma por adición del protón y del anión bromuro a uno de los enlaces terminales. Al segundo producto, el 1-bromo-2-buteno, se le denomina producto de adición 1,4. El mecanismo que explica la formación de estos dos compuestos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

#### Paso 1: adición electrofílica al doble enlace



#### Paso 2: adición del nucleófilo al carbocatión alílico

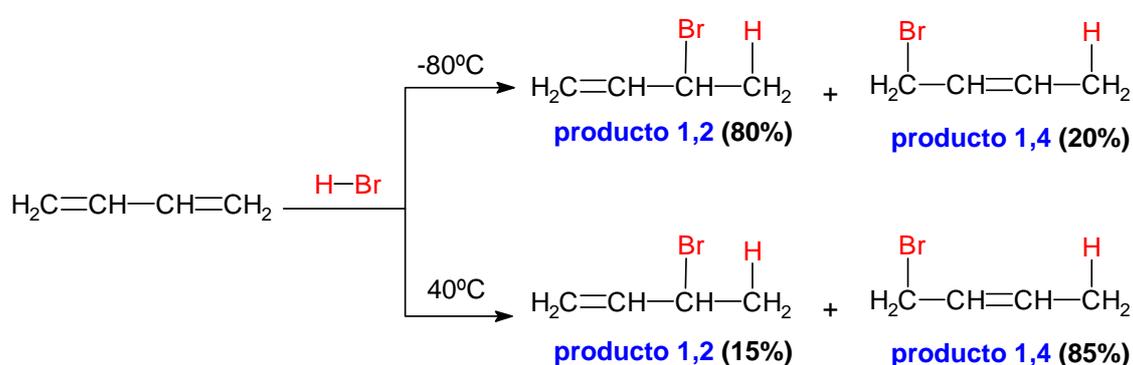


El HBr se adiciona mediante un mecanismo semejante al de las adiciones electrofílicas a alquenos (ver Tema 2). La protonación del 1,3-butadieno genera un carbocatión alílico que está estabilizado por deslocalización de la carga positiva sobre dos átomos de carbono.

El bromuro puede atacar al carbocatión alílico en cualquiera de los dos átomos de carbono que comparten la carga positiva. El ataque en el átomo de carbono secundario da el producto de adición 1,2, mientras que el ataque en el carbono primario conduce al producto de adición 1,4.

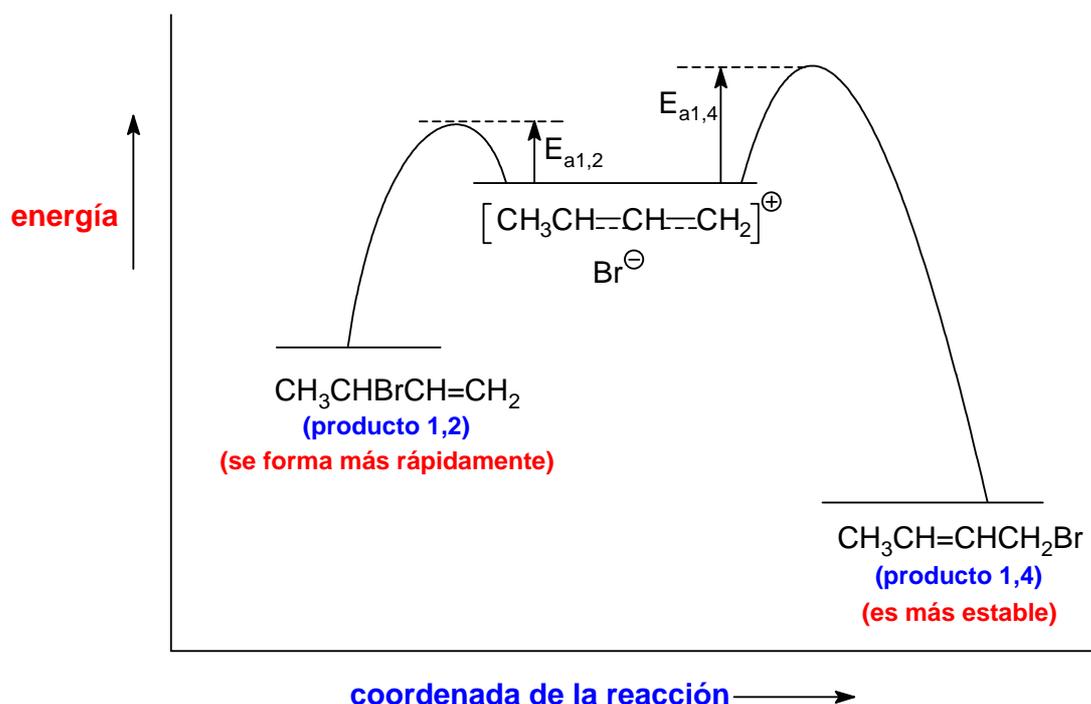
### Control cinético y control termodinámico en la adición de HBr al 1,3-butadieno.

Cuando el HBr se adiciona al 1,3-butadieno a  $-80^{\circ}\text{C}$  se obtiene mayoritariamente el producto de adición 1,2. Si posteriormente la mezcla de reacción se calienta a  $40^{\circ}\text{C}$ , o la reacción se lleva a cabo directamente a  $40^{\circ}\text{C}$ , 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  $40^{\circ}\text{C}$  y se deja que llegue al equilibrio.

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.



### Control cinético a $-80^\circ\text{C}$ .

El estado de transición para la adición 1,2 tiene menor energía que el estado de transición para la adición 1,4, lo que da a la adición 1,2 menor energía de activación. La adición 1,2 es el resultado de la adición del anión bromuro a la forma resonante de carbocatión alílico secundario, que porta una mayor proporción de la carga positiva porque está más estabilizado que el carbocatión primario al ser un carbocatión más sustituido. Como la adición 1,2 tiene menor energía de activación que la adición 1,4 se lleva a cabo con mayor rapidez (a todas las temperaturas).

El ataque al catión alílico por el anión bromuro es un proceso muy exotérmico y, por lo tanto, la reacción inversa tiene una energía de activación muy grande. A  $-80^\circ\text{C}$  pocas colisiones tienen la energía suficiente para superar esta barrera y por lo tanto la velocidad de la reacción inversa es prácticamente nula. Bajo estas condiciones predomina el producto que se forma más rápidamente. Como la cinética de la reacción determina los resultados a esta situación se le llama **control cinético** de la reacción y al producto 1,2, que es el que está favorecido en estas condiciones, se le llama **producto de control cinético**.

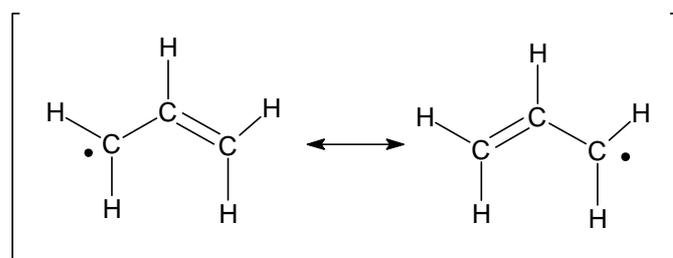
### Control termodinámico a $40^\circ\text{C}$ .

A  $40^\circ\text{C}$  un apreciable número de colisiones tienen la energía suficiente para permitir las reacciones inversas. Sin embargo, la energía de activación para la reacción inversa de la adición 1,2 es menor que la energía de activación de la reacción inversa 1,4. Aunque el producto 1,2 se forma con más rapidez también revierte con más rapidez al carbocatión alílico intermedio. A  $40^\circ\text{C}$  se establece un equilibrio y la concentración de las especies se determina por sus estabilidades relativas. El producto 1,4 es el más estable y es el que predomina. Como la termodinámica de la

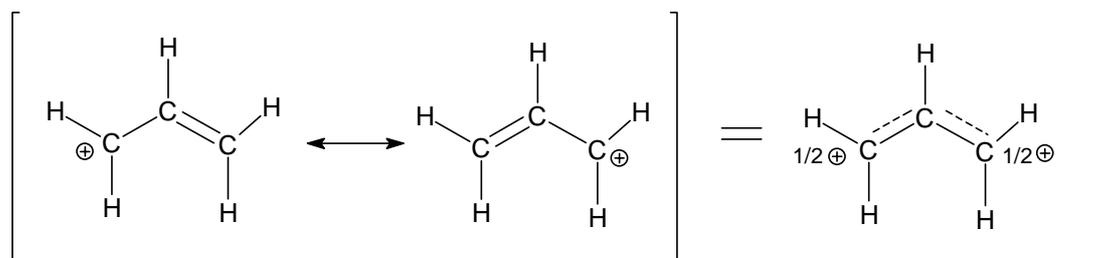
reacción determina los resultados a esta situación se le llama **control termodinámico** de la reacción y al producto 1,4, favorecido en estas condiciones, se le llama **producto de control termodinámico**.

### Reacciones de desplazamiento $S_N2$ de halogenuros y tosilatos de alilo.

A continuación se indican las estructuras resonantes de un radical alilo, de un carbocatión alilo y de un anión alilo.

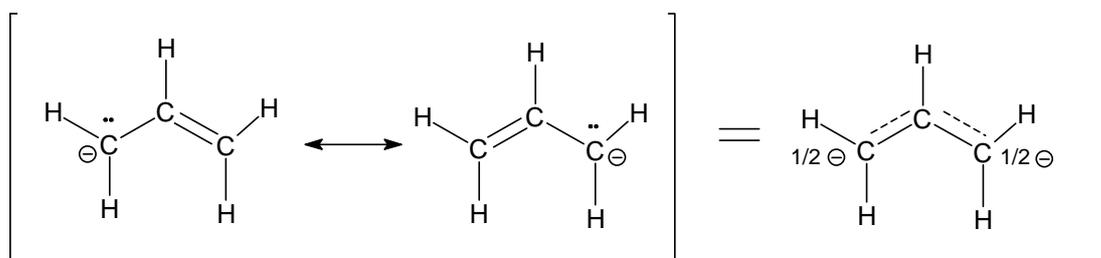


estructuras resonantes del radical alilo



estructuras resonantes del carbocatión alilo

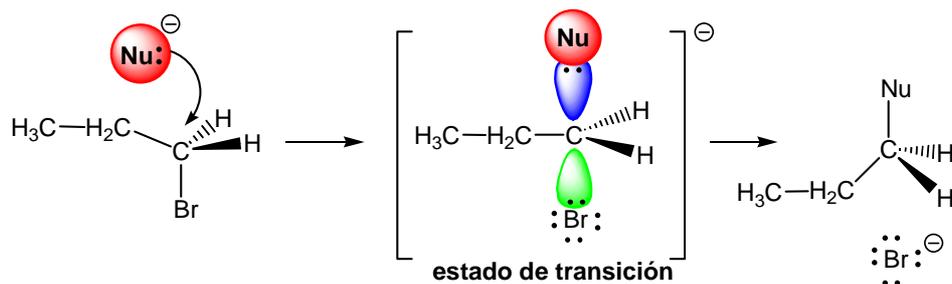
representación combinada



estructuras resonantes del carbanión alilo

representación combinada

Los halogenuros y tosilatos de alilo muestran una gran reactividad hacia las reacciones de sustitución nucleofílica que transcurren bajo el mecanismo  $S_N2$ . Por ejemplo, la reacción  $S_N2$  en el bromuro de alilo es 40 veces más rápida que en el bromuro de propilo. Este aumento de la reactividad se explica por la deslocalización electrónica en el estado de transición. Como ya se ha explicado en el Tema 4, en el estado de transición de la reacción  $S_N2$  el átomo de carbono atacado por el nucleófilo presenta una hibridación  $sp^2$ , de manera que los electrones del nucleófilo atacante están empezando a llenar uno de los lóbulos del orbital  $p$ , perpendicular a los tres híbridos  $sp^2$ , mientras que los electrones del grupo saliente se alejan por el otro lóbulo del orbital  $p$ .

Reacción S<sub>N</sub>2 del bromuro de propilo

Cuando el sustrato atacado es alílico, el estado de transición se estabiliza por resonancia a través de la conjugación con los orbitales  $p$  del enlace  $\pi$ . Esta estabilización disminuye la energía del estado de transición y por tanto la energía de activación y provoca un aumento de la velocidad de la reacción.

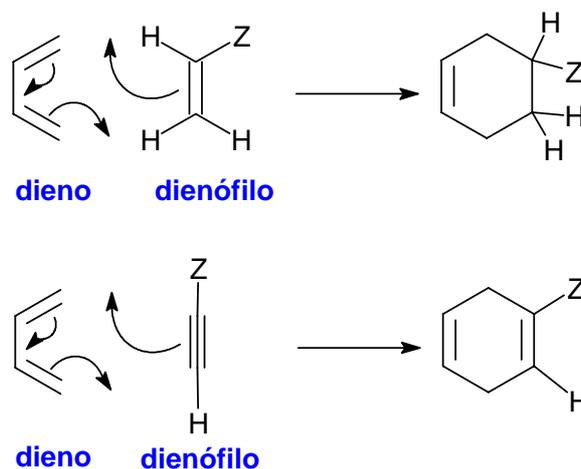
Reacción S<sub>N</sub>2 sobre el bromuro de alilo

**Reacciones de cicloadición: la 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. En 1950 O. Diels y K. Alder fueron galardonados con el premio Nobel por el descubrimiento de la reacción de cicloadición entre dienos y dienófilos.

La reacción de Diels-Alder es uno de los métodos de síntesis más empleado en química orgánica para la preparación de anillos ciclohexánicos 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.

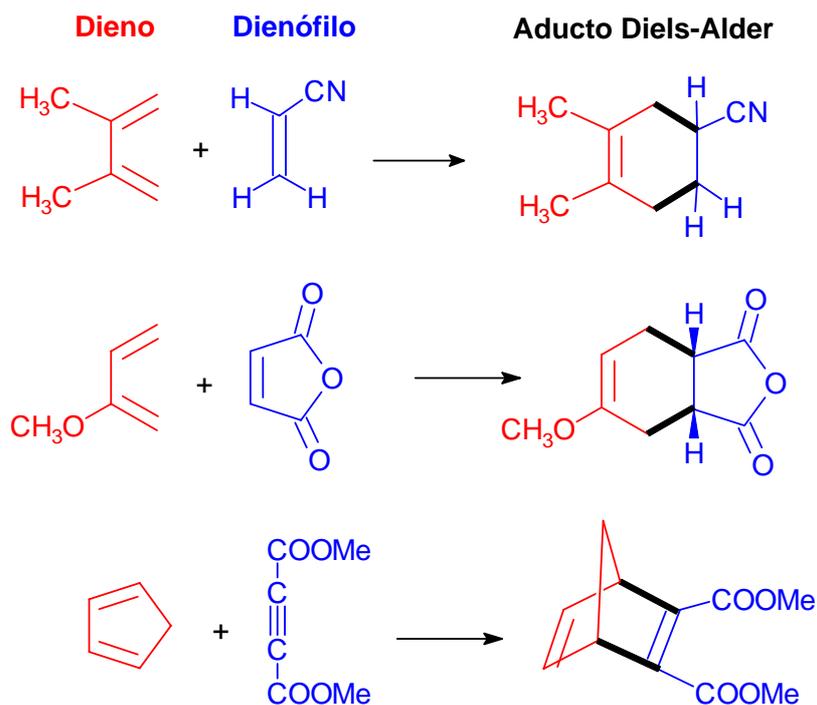
La reacción se representa empleando flechas para indicar el movimiento de tres pares de electrones.



La reacción de Diels-Alder es análoga a una reacción nucleófilo-electrófilo. El dieno es rico en electrones (como un nucleófilo), 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 electrón-dadores en el dieno (como los grupos alquilo R o los grupos alcoxi RO) pueden aumentar aún más la reactividad del dieno al aumentar su nucleofilia.

Sin embargo, 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  $\pi$ . 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 (NO<sub>2</sub>) o grupos carbonilo (C=O).

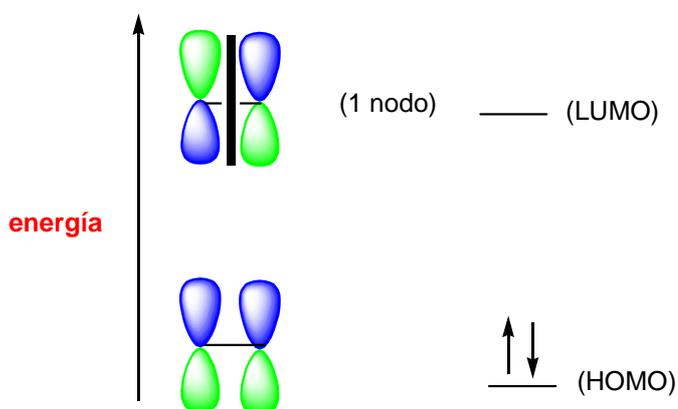
A continuación, se muestran algunos ejemplos de la reacción de Diels-Alder.



(En el esquema anterior los nuevos enlaces  $\sigma$  formados en el proceso de cicloadición se indican con trazo grueso)

El mecanismo de la reacción de Diels-Alder se inicia con el solapamiento de los orbitales moleculares frontera del dieno y del dienófilo. Como el dienófilo presenta un doble enlace unido a un grupo electrón-atrayente juega el papel de electrófilo de la reacción y por tanto es su orbital vacío de menor energía (el LUMO) el que participa en el proceso. Como ya se ha visto en el tema 2, el sistema  $\pi$  de un alqueno está constituido por un orbital  $\pi$  enlazante, al que van a parar los dos electrones del enlace  $\pi$ , y un orbital antienlazante ( $\pi^*$ ) que está vacío. Este es el orbital LUMO del doble enlace.

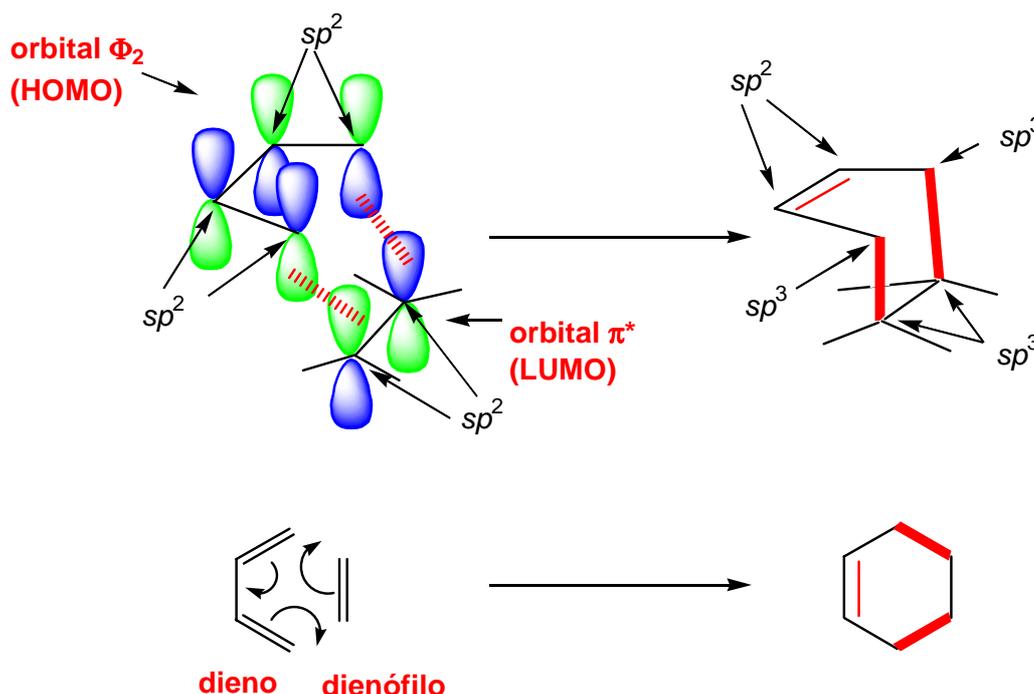
#### Sistema de orbitales moleculares $\pi$ de un alqueno



Por otra parte, en la página 140 se ha representado el sistema de orbitales moleculares  $\pi$  de un dieno. El orbital de más alta energía ocupado (el HOMO) es el  $\Phi_2$ .

En el siguiente esquema se representa el proceso de formación de enlaces en una reacción Diels-Alder. El dieno y el dienófilo se aproximan en planos paralelos y a medida que se van formando los enlaces, los carbonos terminales del dieno y del dienófilo se rehibridizan desde  $sp^2$  a  $sp^3$ . El proceso es concertado: la formación y ruptura de enlaces tienen lugar de forma simultánea.

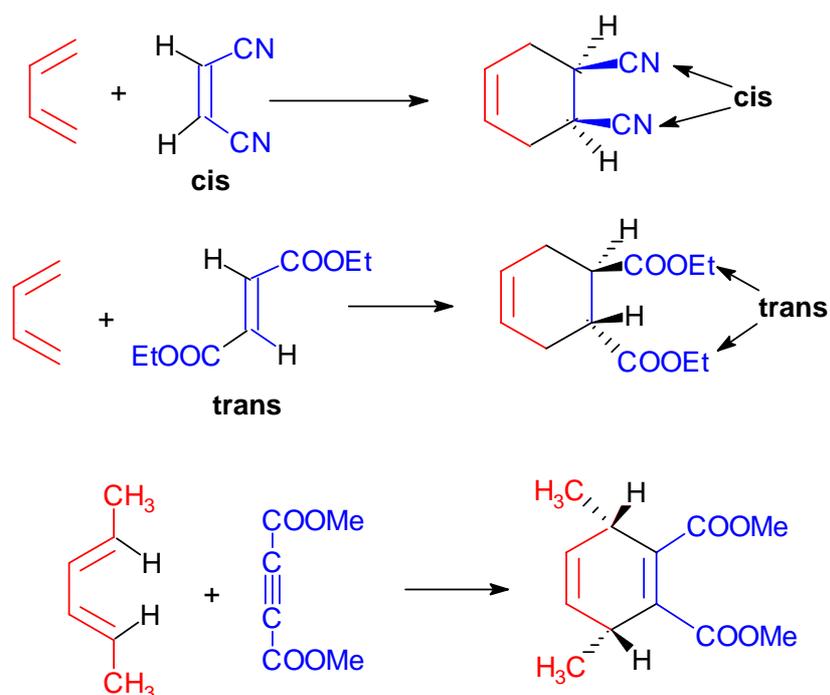
### Aproximación del dieno y del dienófilo en una reacción de Diels-Alder



Para que la reacción de Diels-Alder tenga lugar el dieno debe tener una conformación *s-cis*. Si la conformación del dieno es *s-trans* los orbitales de los carbonos  $C_1$  y  $C_4$  del sistema diénico están demasiado alejados y el solapamiento no tiene lugar. Ya se ha comentado anteriormente que la conformación *s-trans* tiene, por lo general, menor energía que la *s-cis* porque la congestión estérica es menor en aquella. La conformación *s-cis* del dieno es menos estable, y por tanto menos abundante en el equilibrio, que la *s-trans*. Esto no es ningún inconveniente porque la diferencia de energía entre las dos conformaciones es pequeña y la barrera conformacional no es muy alta. La interconversión permite la existencia en el equilibrio conformacional de una suficiente proporción de conformero *s-cis* de manera que la reacción de Diels-Alder tiene lugar a una velocidad razonable.

### Estereoquímica de la reacción.

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.

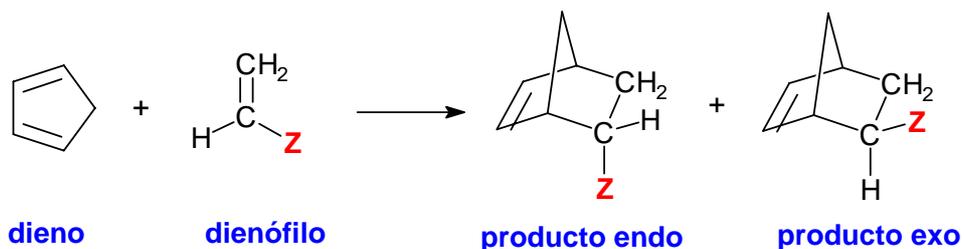


### Selectividad *endo*.

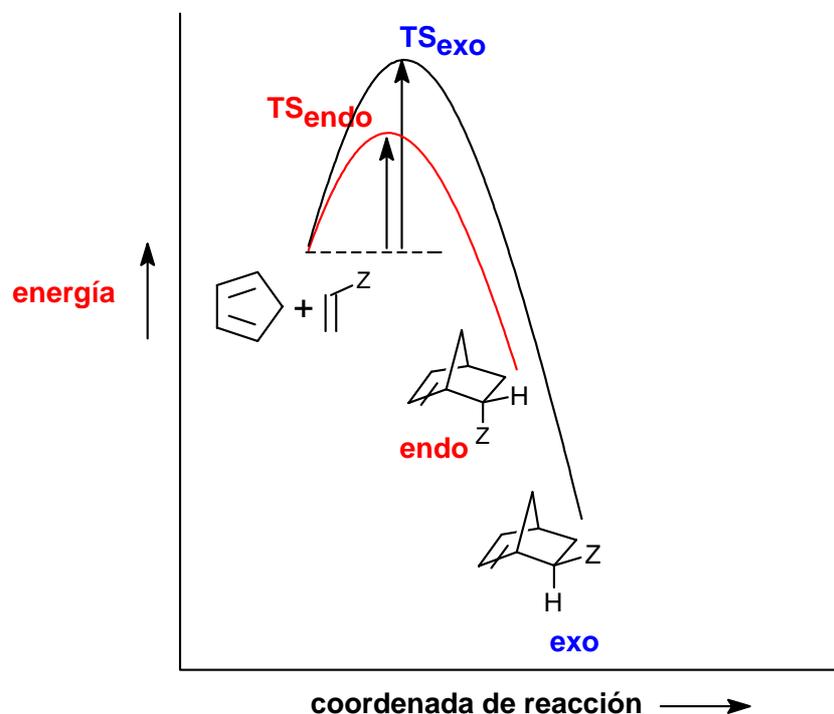
Cuando un dieno reacciona con un dienófilo se pueden formar dos productos Diels-Alder isoméricos denominados aducto *endo* y aducto *exo*.

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

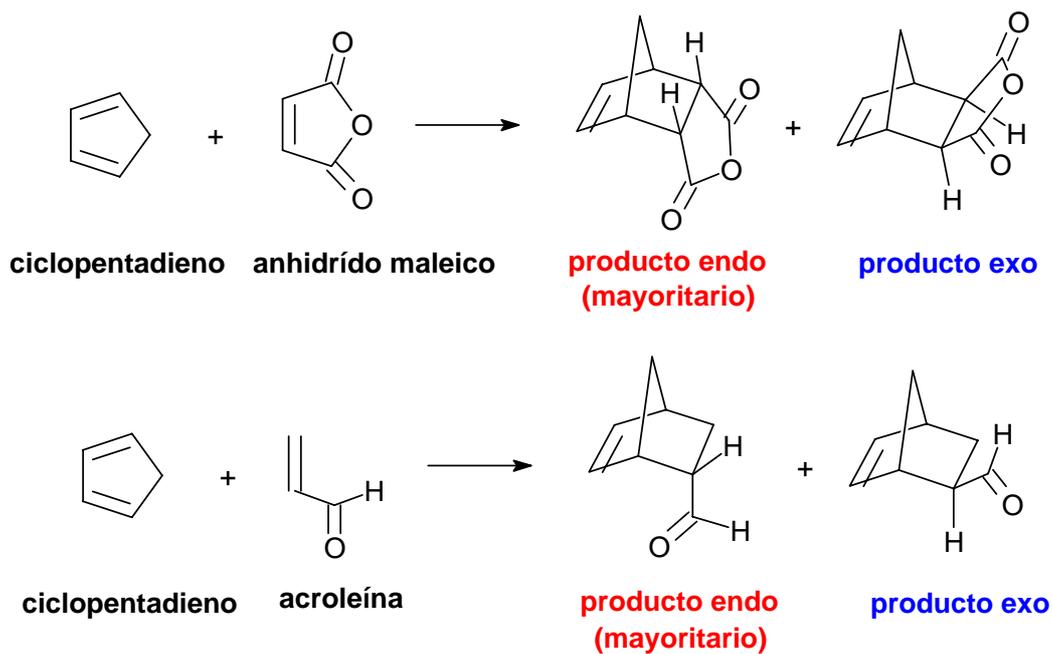
Cuando el grupo electrón-atrayente del dienófilo se encuentra lejos del nuevo enlace doble formado el compuesto se denomina producto **exo**.



El producto **endo** es el producto de control cinético: es menos estable que el exo pero se forma más rápidamente. Por el contrario, el producto **exo** es el producto de control termodinámico: es más estable que el endo pero se forma más lentamente.

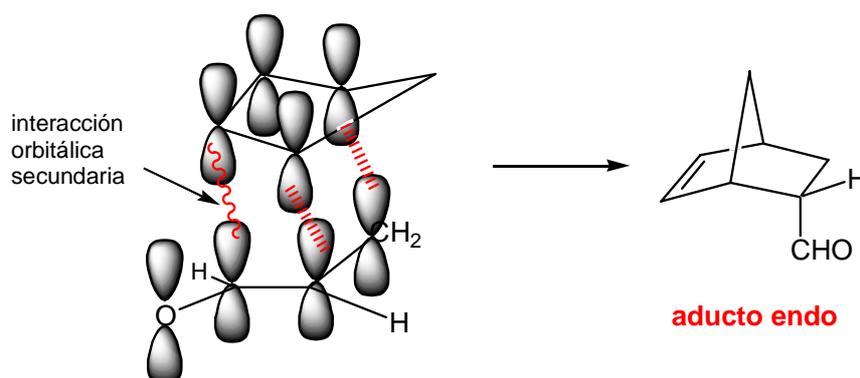


Por ejemplo, las reacciones de Diels-Alder entre el ciclopentadieno y el anhídrido maleico, o entre el ciclopentadieno y la acroleína forman mezcla de los aductos endo y exo en las que predomina el aducto endo.



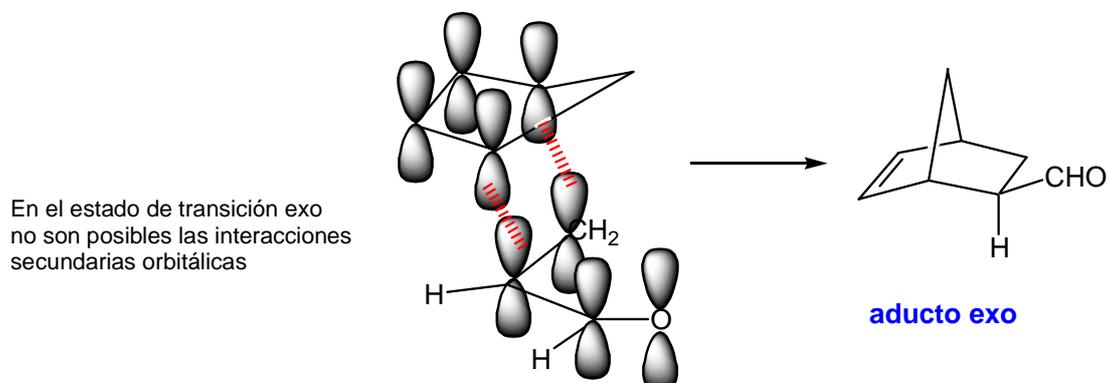
¿Cómo se explica la formación de estos dos isómeros en la reacción Diels-Alder? Cuando el dieno y el dienófilo se aproximan en planos paralelos se pueden orientar de dos formas alternativas. En una de ellas, el dienófilo que tiene un enlace  $\pi$  en el grupo electrón-atrayente (grupo CN, NO<sub>2</sub>, CO, etc), se sitúa de forma que los orbitales  $p$  de este grupo se acercan a los átomos centrales del dieno (C<sub>2</sub> y C<sub>3</sub>). Esta proximidad provoca un solapamiento secundario que no forma enlaces, pero que estabiliza el estado de transición. A esta disposición del dieno y del dienófilo en el estado de transición de la reacción de Diels-Alder se le denomina **aproximación endo** y el producto de cicloadición resultante es el producto **endo**.

### Estado de transición endo



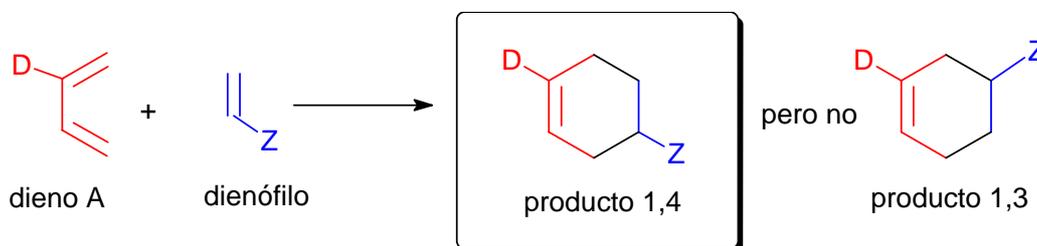
El solapamiento orbital secundario estabilizante no se puede dar en la aproximación **exo** y por tanto el estado de transición asociado a esta aproximación no está tan estabilizado como el estado de transición **endo**. En condiciones de control cinético la reacción sigue el camino que implica una menor energía de activación y por tanto el producto mayoritario es el **endo**.

### Estado de transición exo

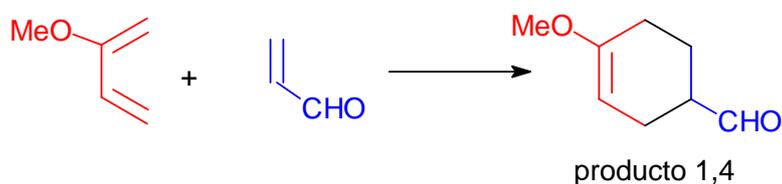


**Selectividad 1,2 y 1,4 en la reacción de Diels-Alder.**

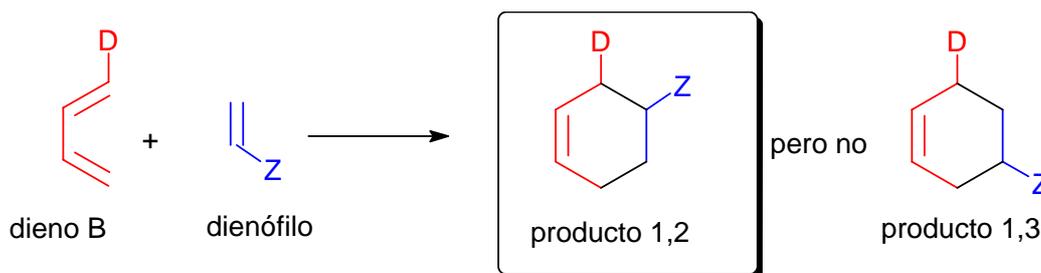
Cuando un dieno representado por la estructura A reacciona con un dienófilo se puede generar una mezcla de cicloaductos denominados producto 1,4 o producto 1,3. La reacción de Diels-Alder es selectiva y proporciona casi de forma exclusiva el producto 1,4:



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,

