

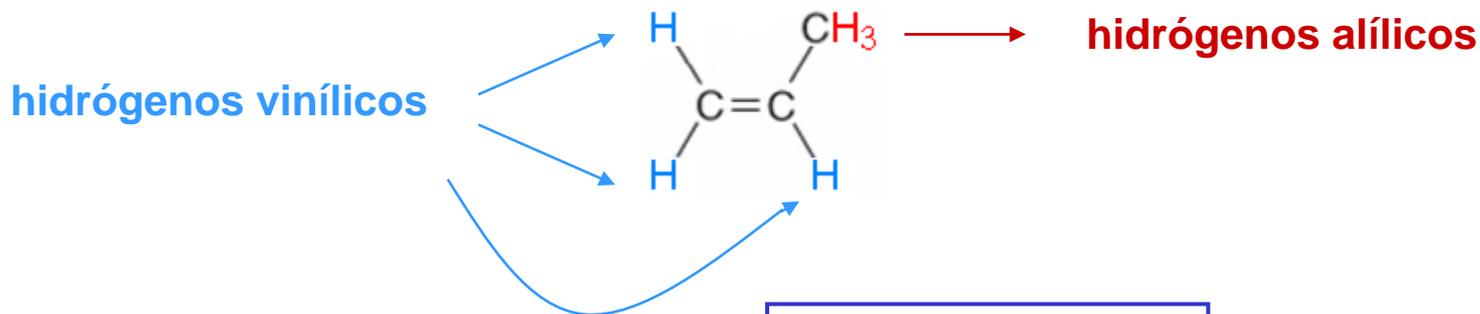
Tema 10

Sistemas insaturados conjugados

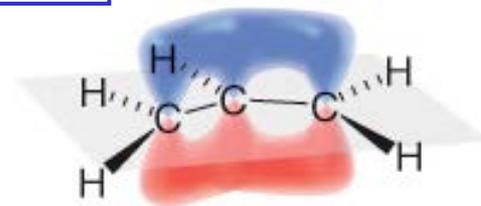
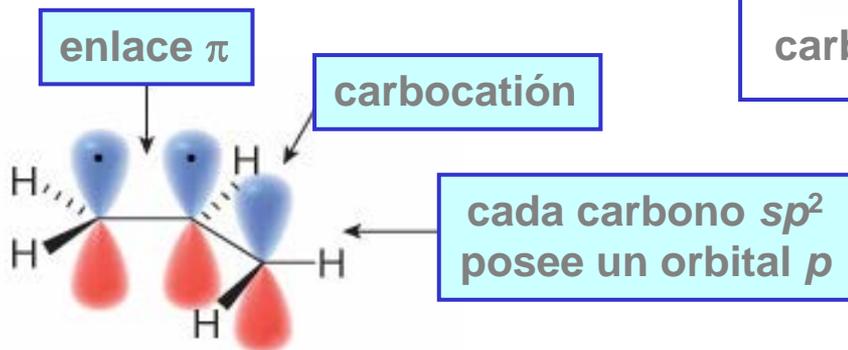
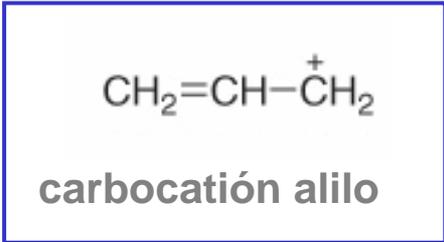
Sistemas alílicos. Estructura de los dienos conjugados. Calores de hidrogenación de dienos. Síntesis de dienos. Reactividad de los dienos conjugados. La reacción de Diels-Alder.



Sistemas alílicos



Carbocationes alílicos

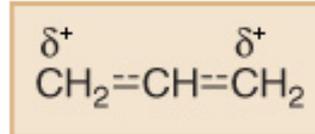


orbital π extendido con dos electrones

tres orbitales p adyacentes



formas resonantes del catión alilo



híbrido



Carbocationes alílicos

menos estable

más estable

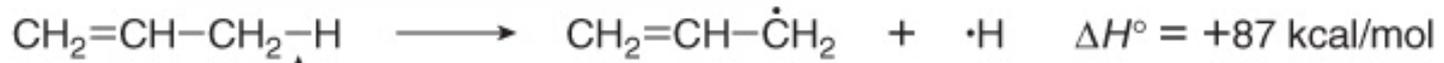
estabilidad
relativa



incremento de la estabilidad



Radicales alílicos



enlace C-H alílico



radical alilo

estabilidad
relativa

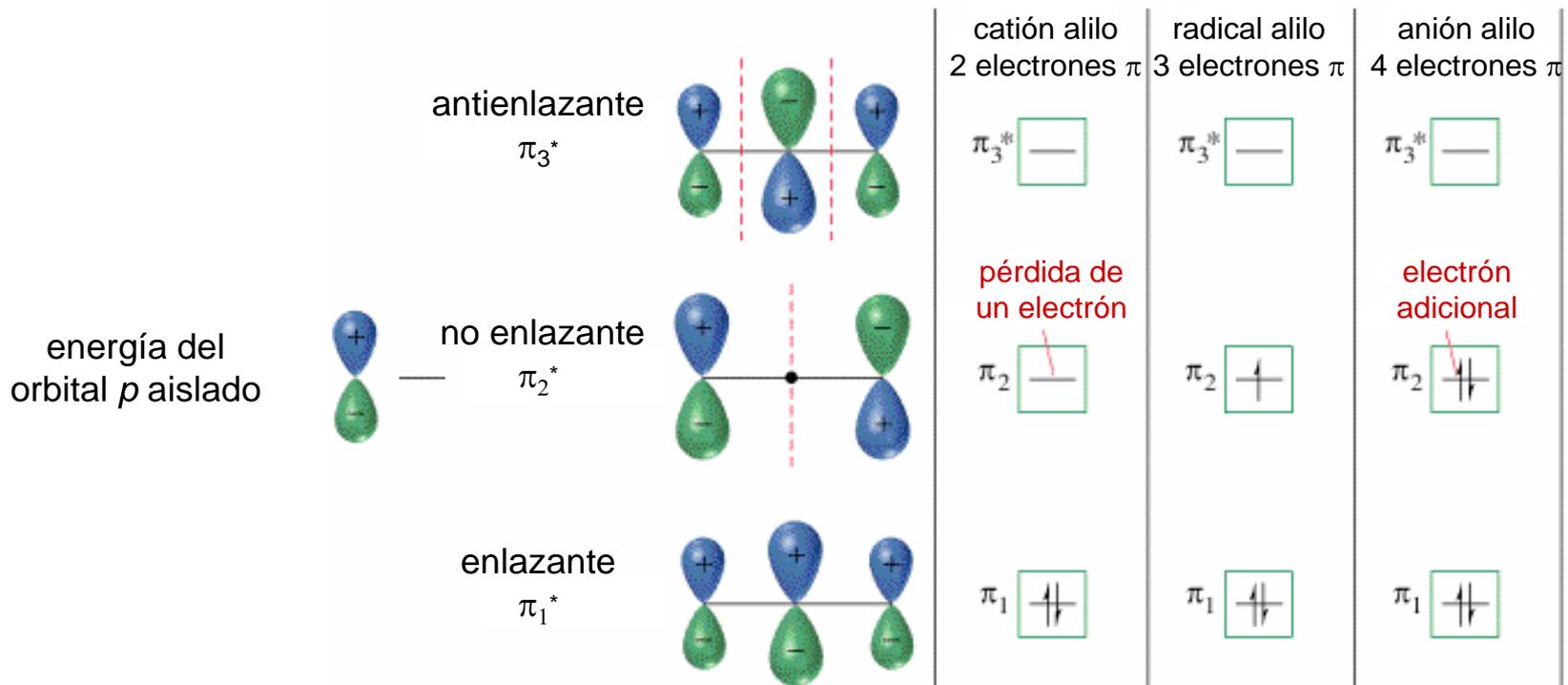


incremento de la estabilidad




Comparación de la estructura electrónica del catión alilo y del anión alilo con el radical alilo

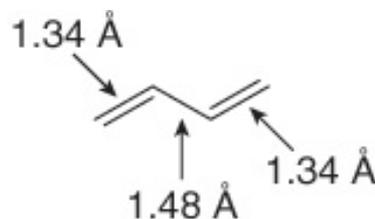
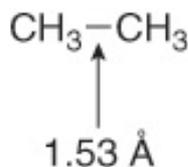
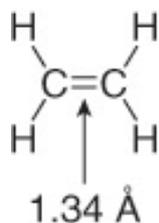
- Combinación impar de OM: la mitad **enlazantes** y la otra mitad **antienlazantes** y el intermedio es **no enlazante**



Dienos conjugados. Estructura y enlace

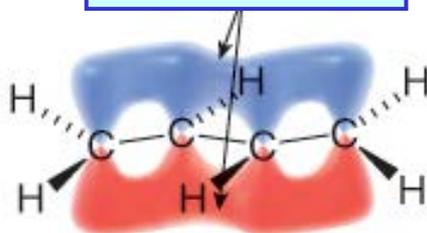
Diferencias entre los dienos conjugados y los dienos aislados:

- El enlace sencillo C—C es más corto
- Los dienos conjugados son más estables que los dienos aislados
- Los dienos conjugados experimentan reacciones diferentes



El enlace σ C-C es más corto que el enlace σ C-C del etano

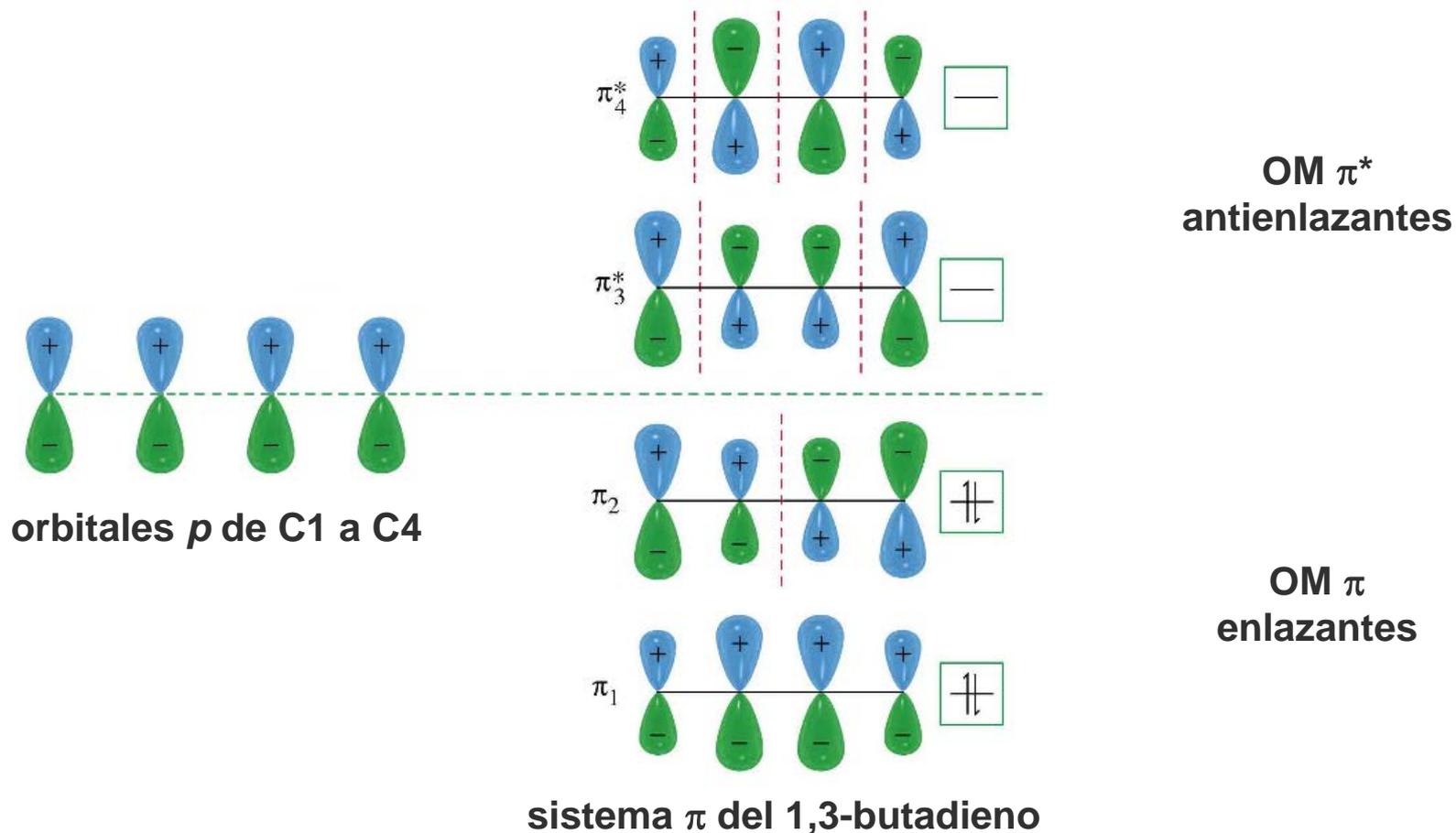
solapamiento pequeño



carácter parcial de doble enlace

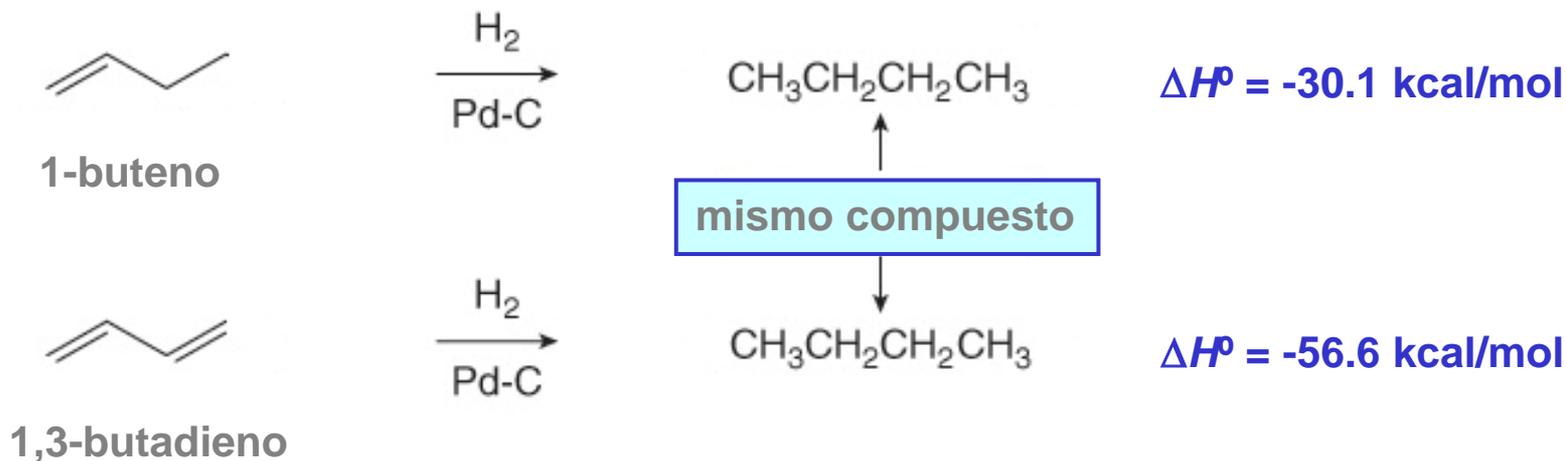
Dienos conjugados. Estructura y enlace

Representación de los orbitales moleculares π del 1,3-butadieno

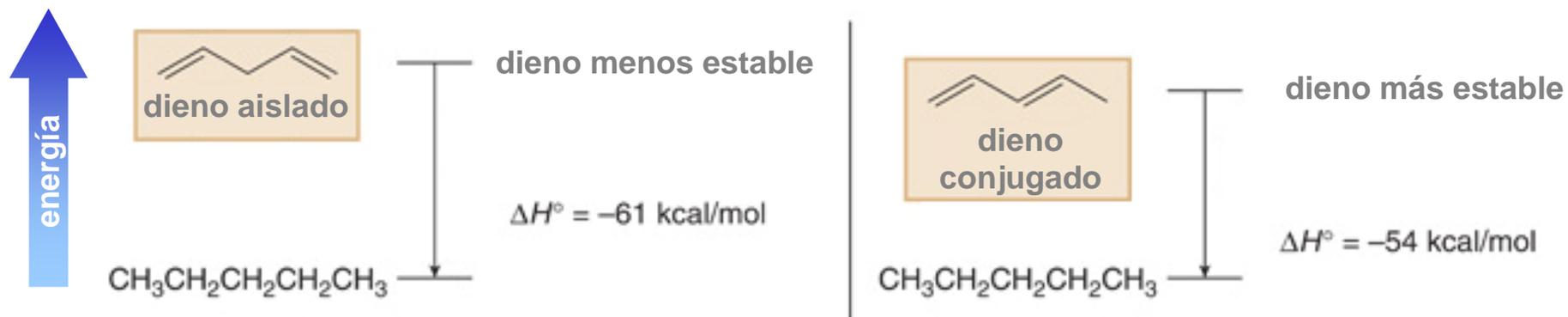


Dienos conjugados. Estabilidad

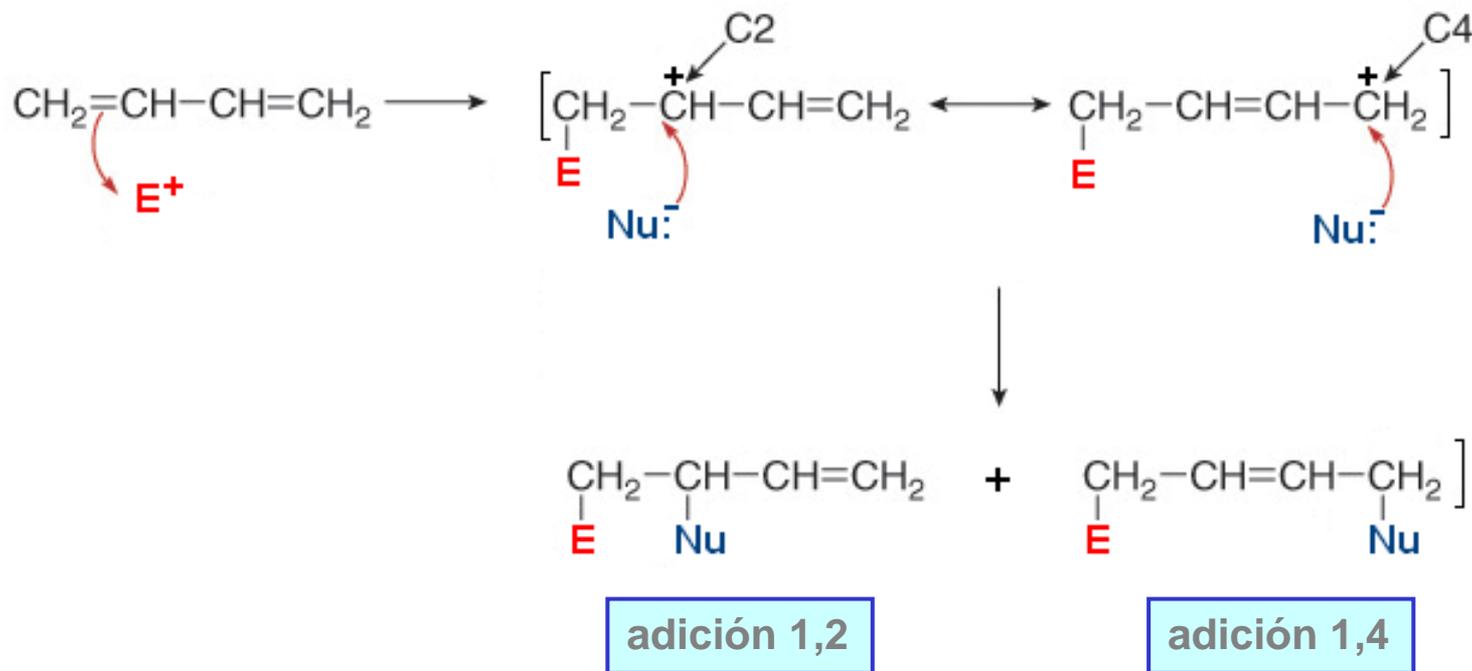
- Energía de deslocalización, energía de resonancia o energía de conjugación



energía de resonancia del 1,3-butadieno = $(30.1 \text{ kcal/mol} \times 2) - 56.6 \text{ kcal/mol} = 3.6 \text{ kcal/mol}$

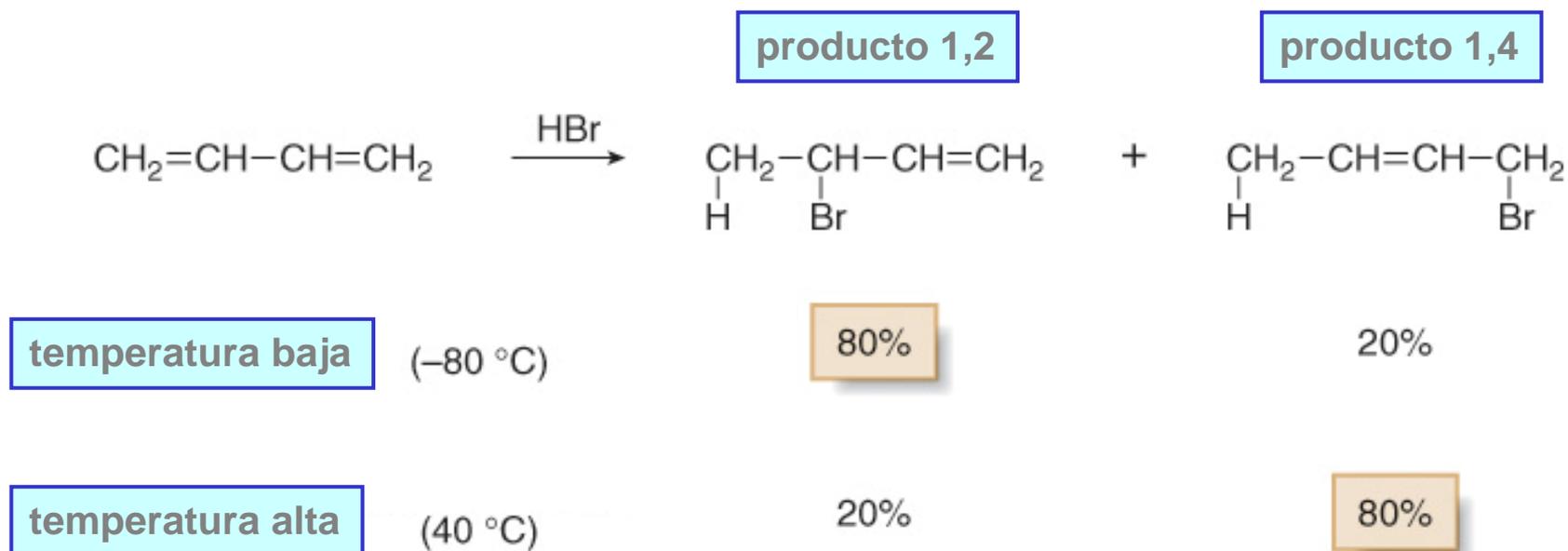


Reactividad de dienos conjugados



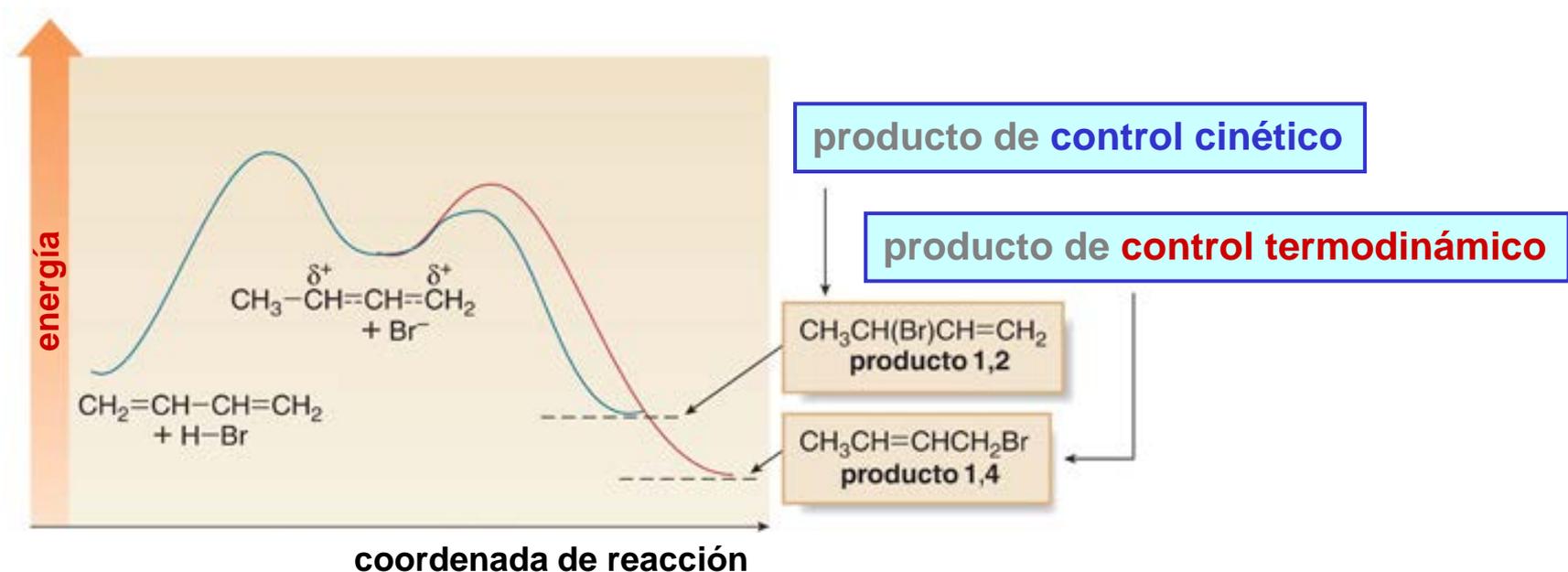
Reacciones de adición electrófila

- Adición electrofílica de un equivalente de HBr. **Adición 1,2 y adición 1,4 o conjugada**

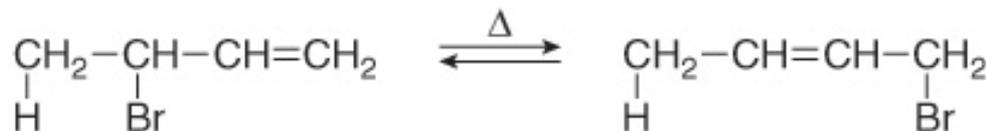


Reacción de adición electrófila de HBr a dienos conjugados

Control cinético frente a control termodinámico



producto 1,2



producto mayoritario
a baja temperatura

producto mayoritario
en el equilibrio

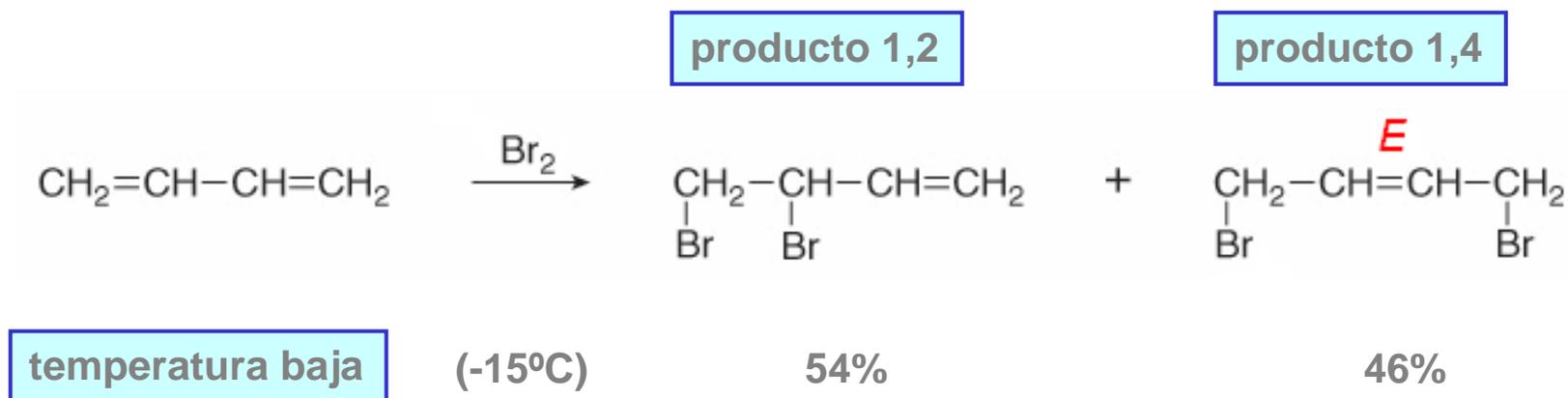
producto 1,4

producto de control cinético

producto de control termodinámico

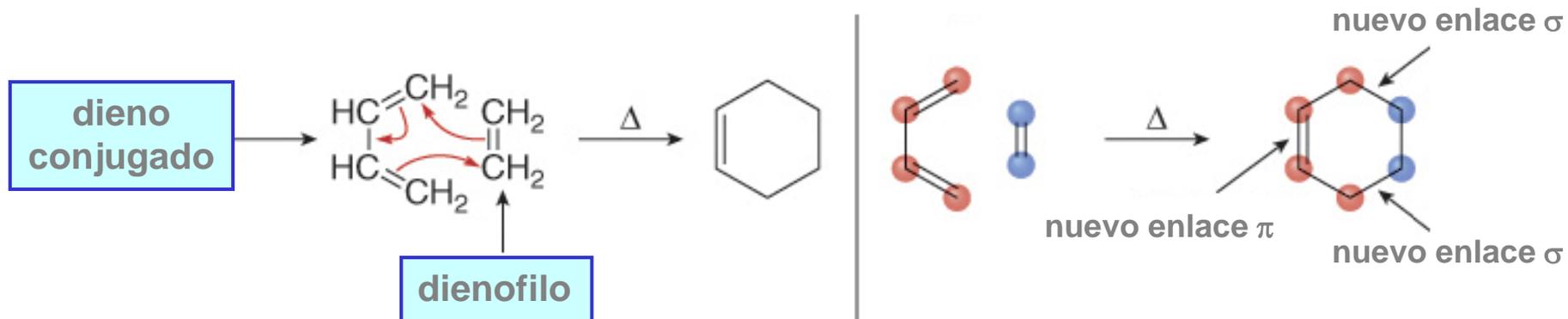
Reacción de adición de halógenos a dienos conjugados

- La tendencia a la adición 1,4 es mayor que en las adiciones de HX, y se generan casi exclusivamente dobles enlaces *E*



La reacción de Diels-Alder

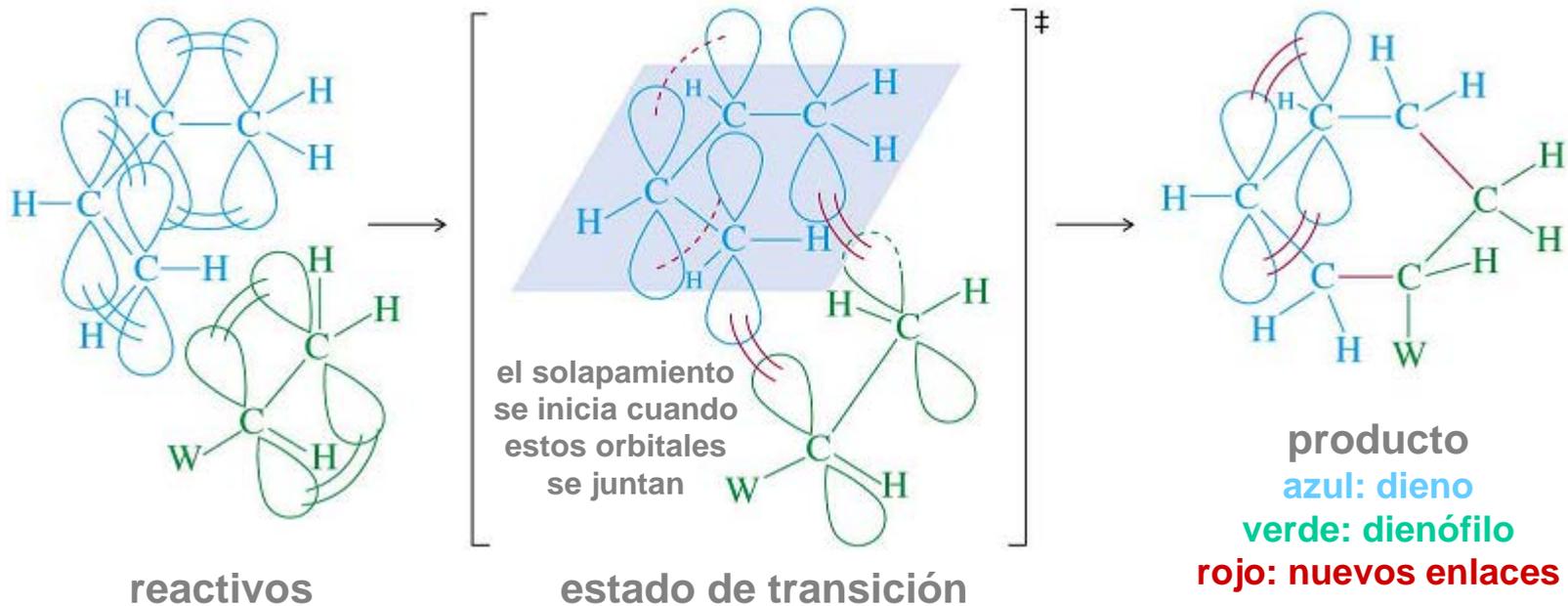
- Cicloadición de un dieno y un dienófilo



- Dado que cada nuevo enlace formado σ es ~ 20 kcal/mol más fuerte que un enlace π roto, una reacción de Diels-Alder típica desprende ~ 40 kcal/mol
- Mecanismo **concertado**
- Son reacciones **pericíclicas**

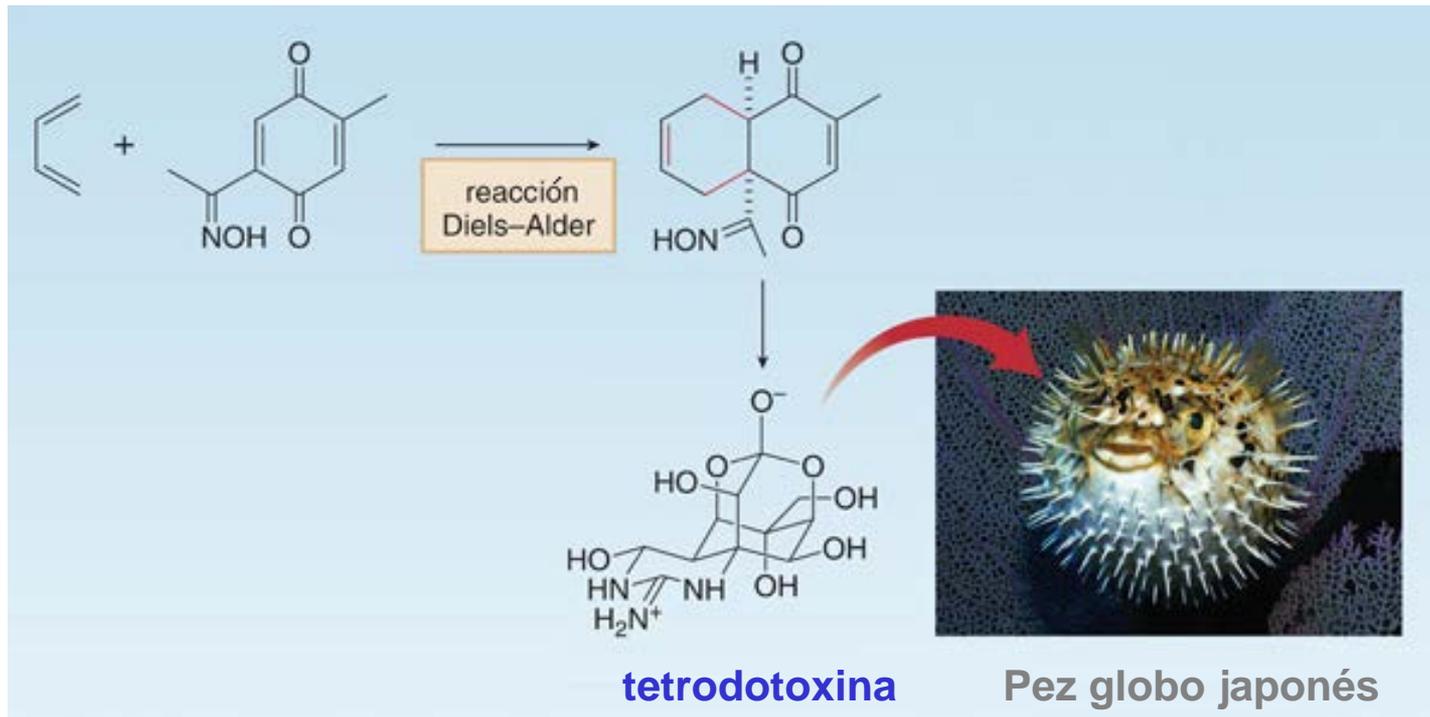


La reacción de Diels-Alder



La reacción de Diels-Alder

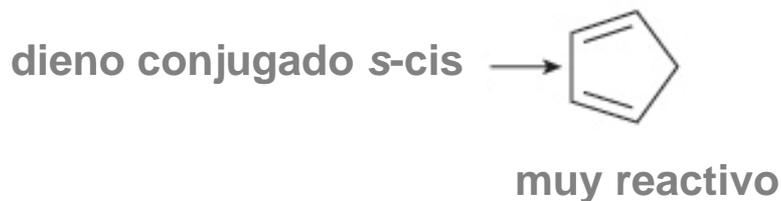
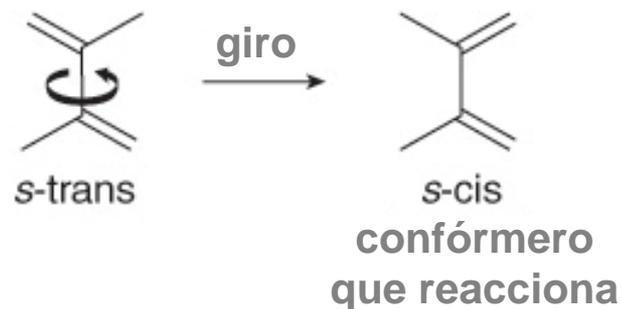
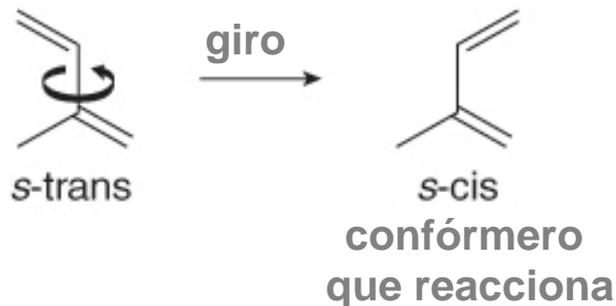
Síntesis de productos naturales utilizando la reacción de Diels-Alder:



La reacción de Diels-Alder

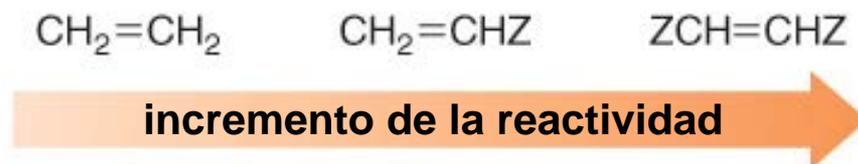
Algunas reglas que regulan la reacción de Diels-Alder:

1. El dieno sólo puede reaccionar si adopta la conformación s-cis

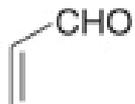


La reacción de Diels-Alder

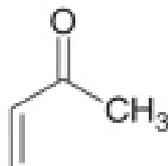
2. Cuando el dienófilo tiene sustituyentes atractores de electrones la velocidad de la reacción se incrementa



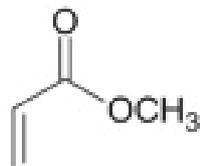
Algunos de los dienófilos más utilizados son:



acroleína



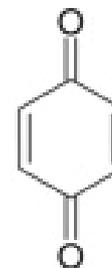
metilvinil
cetona



acrilato
de metilo



anhidrido
maleico

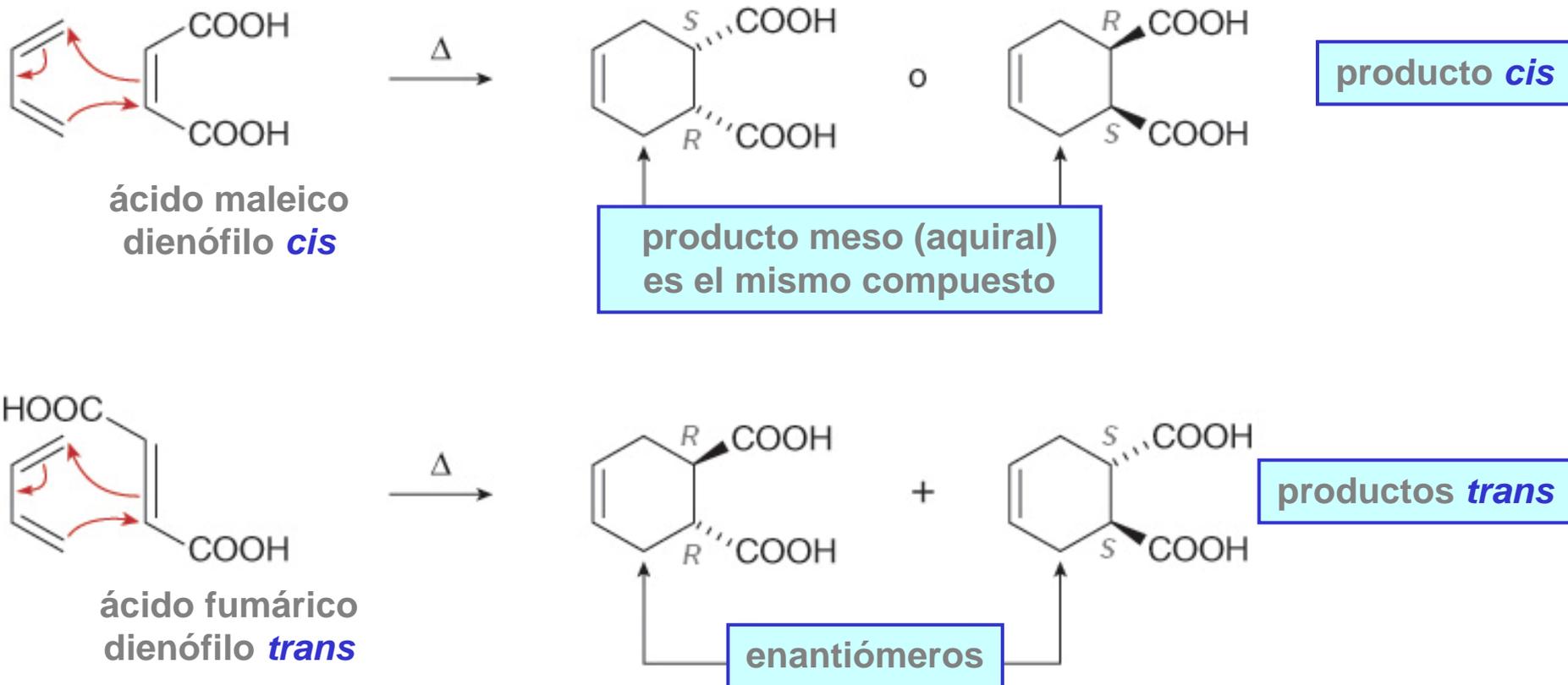


benzoquinona



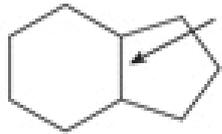
La reacción de Diels-Alder

3. La reacción de Diels-Alder es **estereoespecífica**.



La reacción de Diels-Alder

sistema bicíclico fusionado



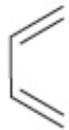
este enlace C-C es común a ambos anillos

sistema bicíclico no fusionado

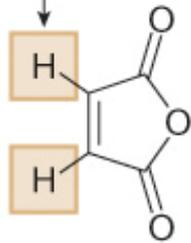


estos dos carbonos son comunes a ambos anillos pero no son adyacentes

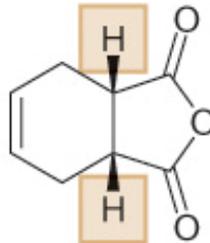
los dos H en cis



+



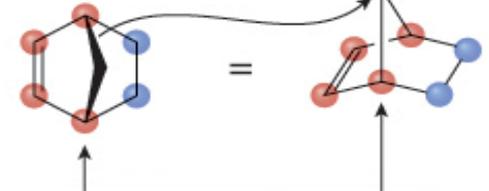
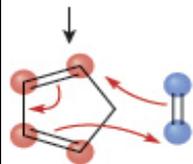
los dos H en cis



dienófilo cíclico

producto bicíclico

dieno conjugado cíclico



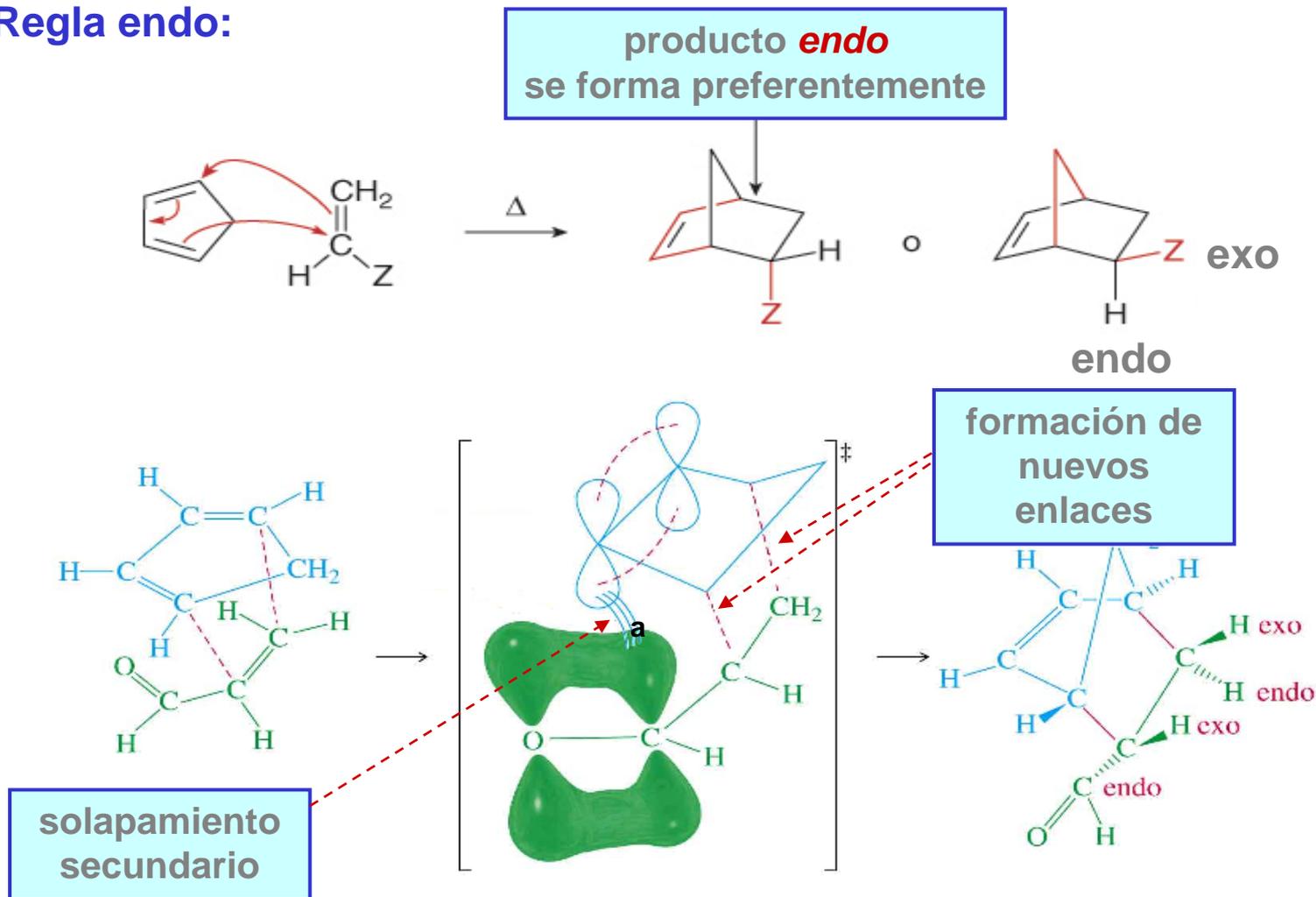
carbono puente

sistema bicíclico no fusionado



La reacción de Diels-Alder

4. Regla endo:



Estado de transición

