

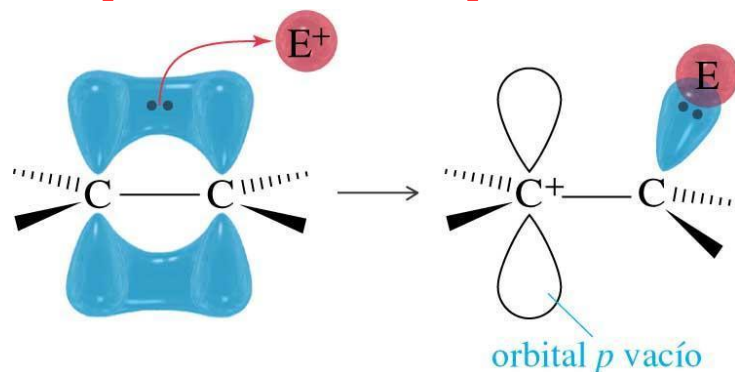


República Bolivariana de Venezuela
Ministerio del Poder Popular para la Educación
U.E. Colegio "Santo Tomás de Villanueva"
Departamento de Ciencias
Cátedra: Química Orgánica
5° Año



Tema XII:

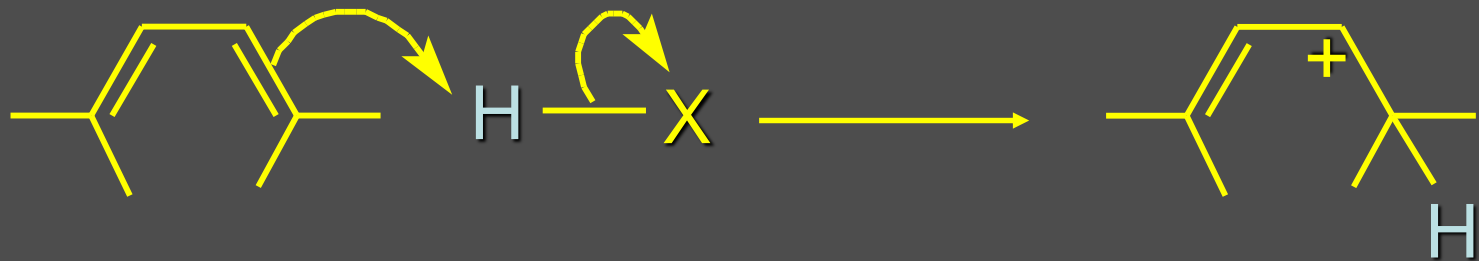
Reacciones de Adición Electrofílica (Parte II) Dienos



Prof. Luis E. Aguilar R.

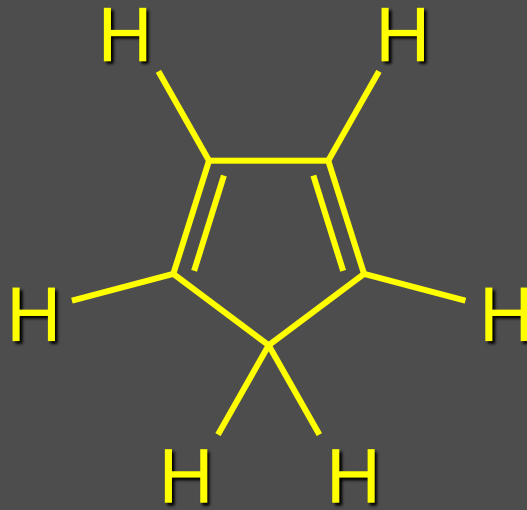
ADICION DE HALOGENOS A DIENOS CONJUGADOS

ADICION ELECTROFILICA A DIENOS CONJUGADOS



- PROTON SE ADICIONA AL ESTREMO DEL DIENO
- UN CARBOCATION ALILICO ES FORMADO

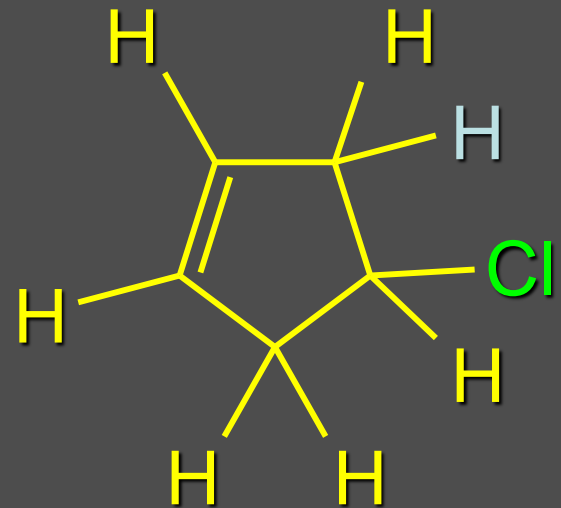
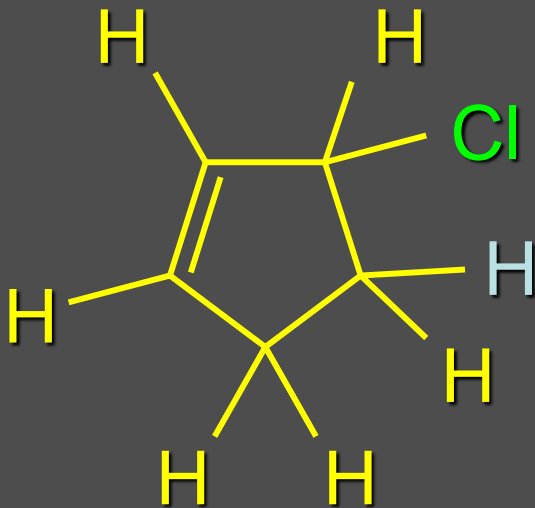
EJEMPLO:



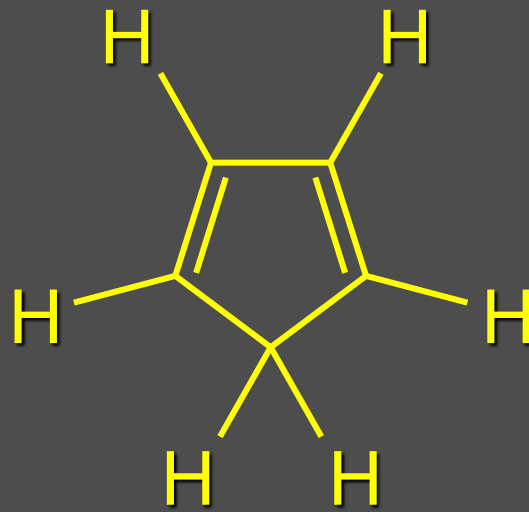
HCl

?

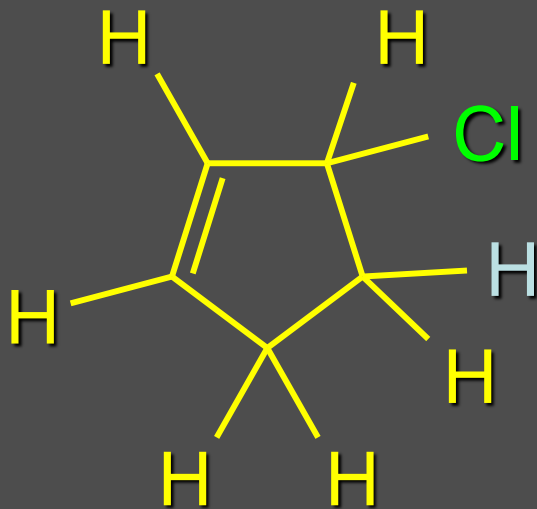
?

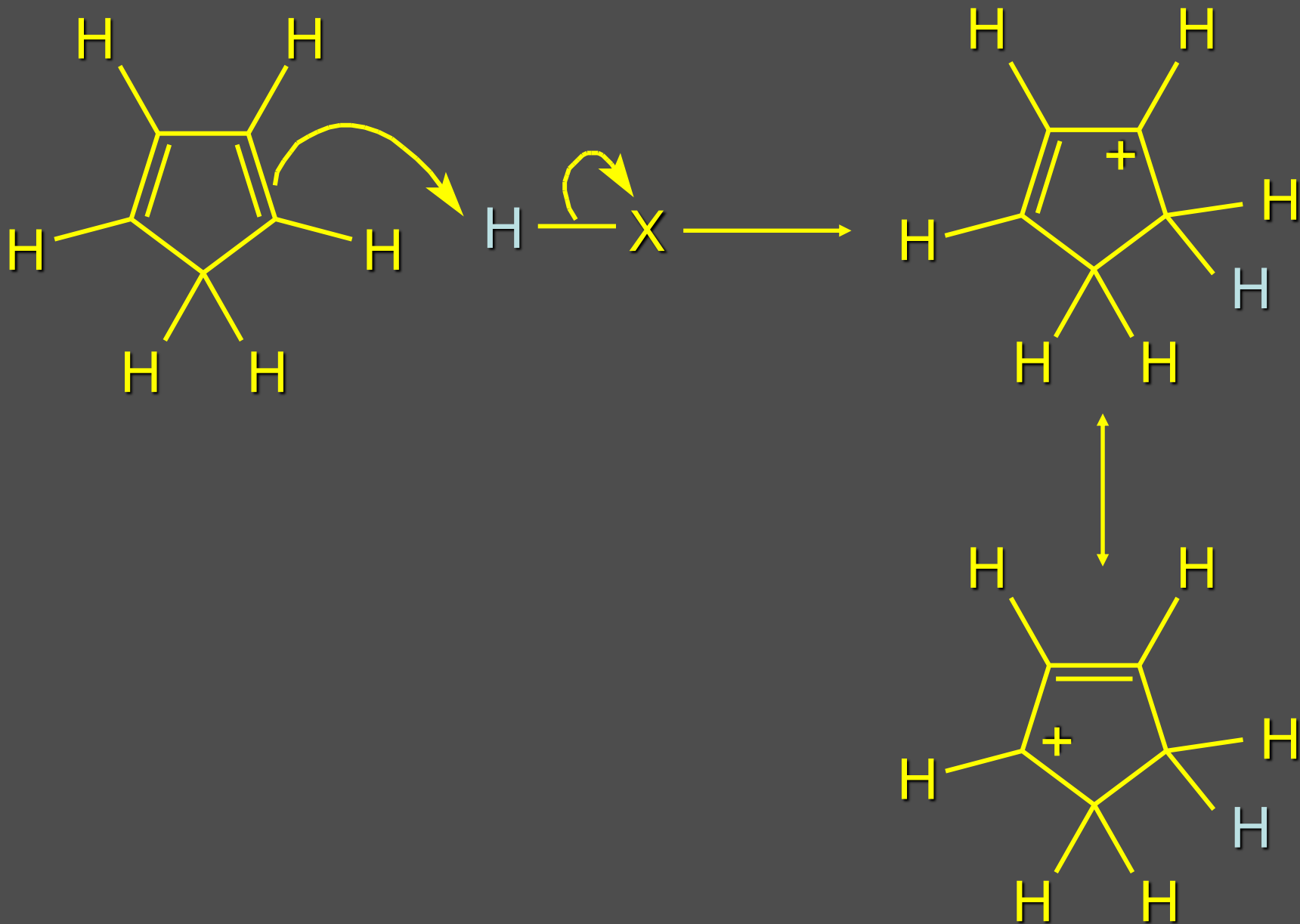


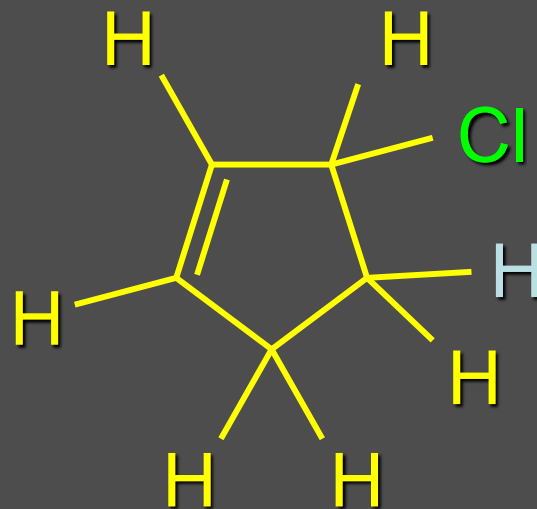
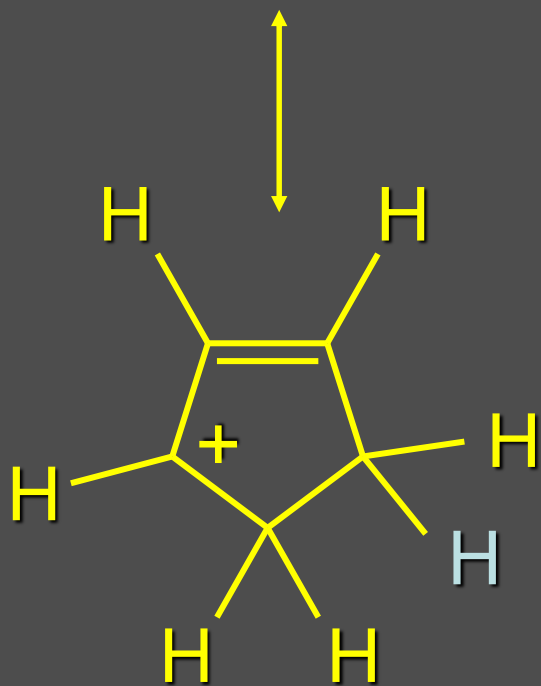
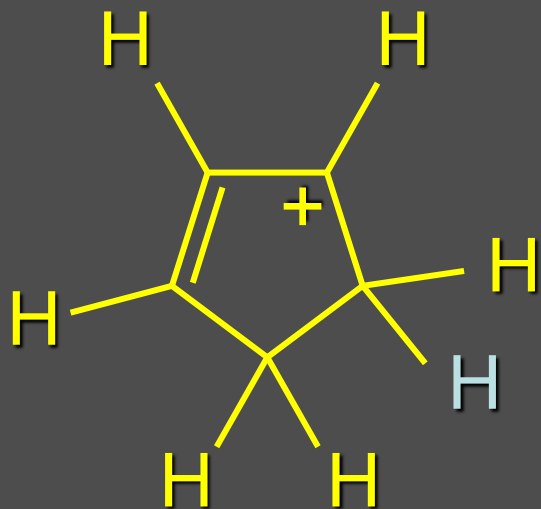
EJEMPLO:



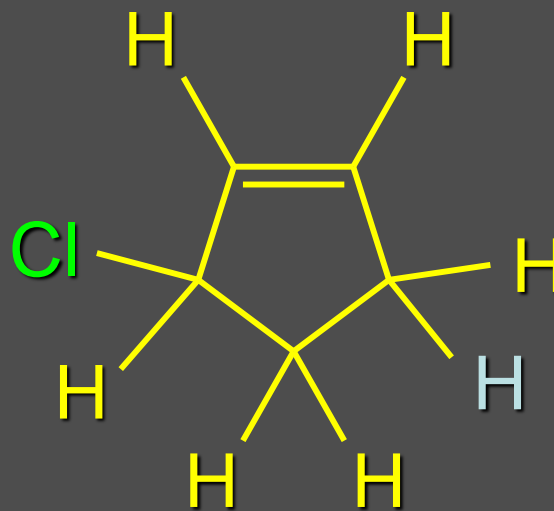
HCl







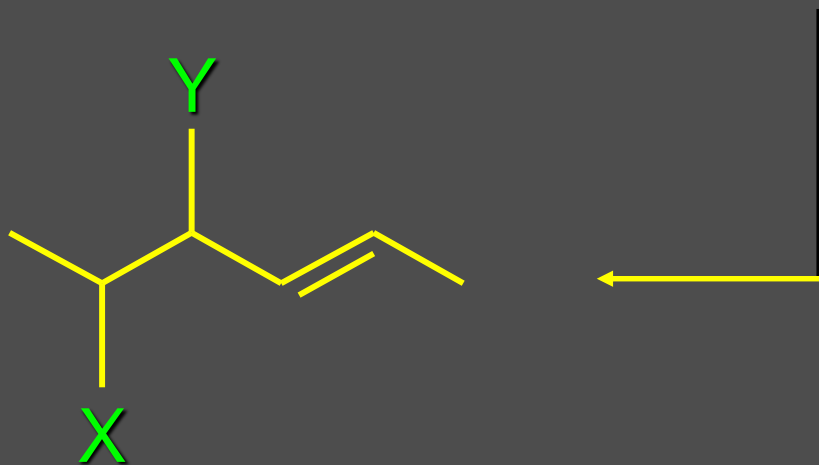
3-Chlorociclopenteno



1,2-adicion vs 1,4-adicion



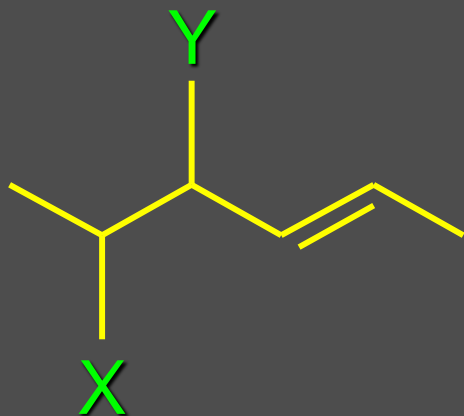
1,2-addition of XY



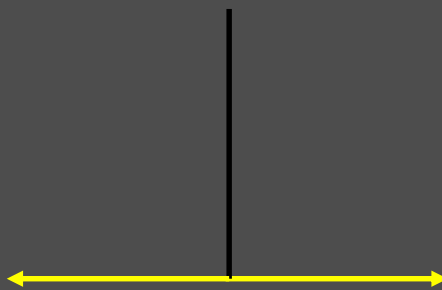
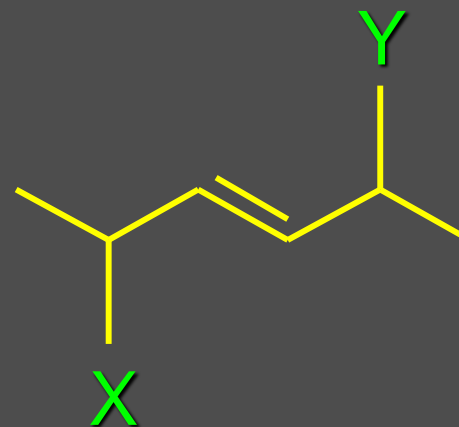
1,2-adición vs 1,4-adición



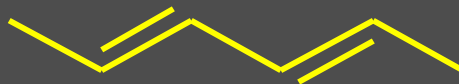
1,2-addition of XY



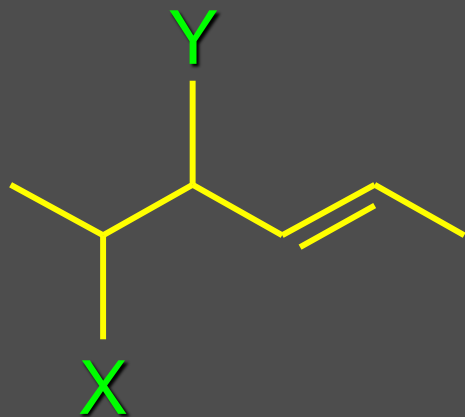
1,4-addition of XY



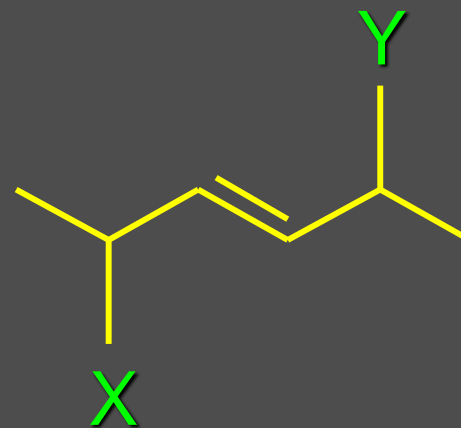
1,2-adición vs 1,4-adición



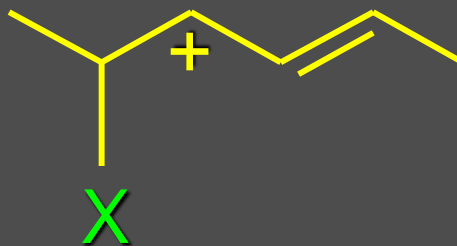
1,2-addition of XY



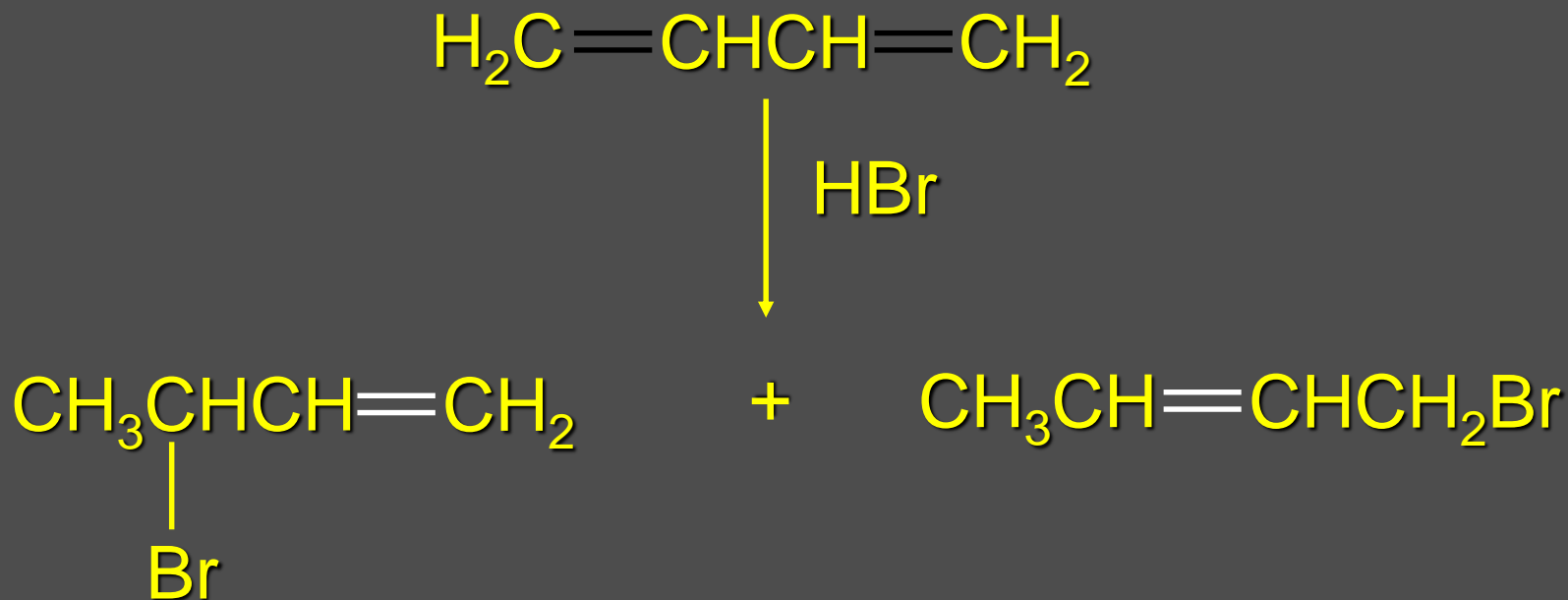
1,4-addition of XY



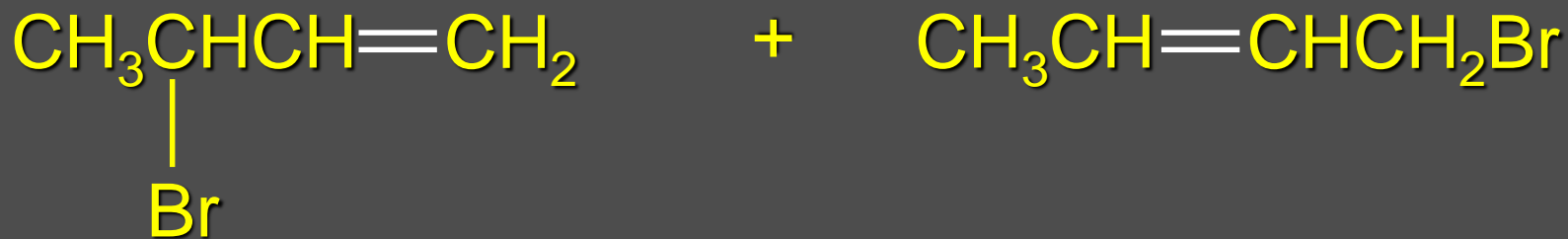
via

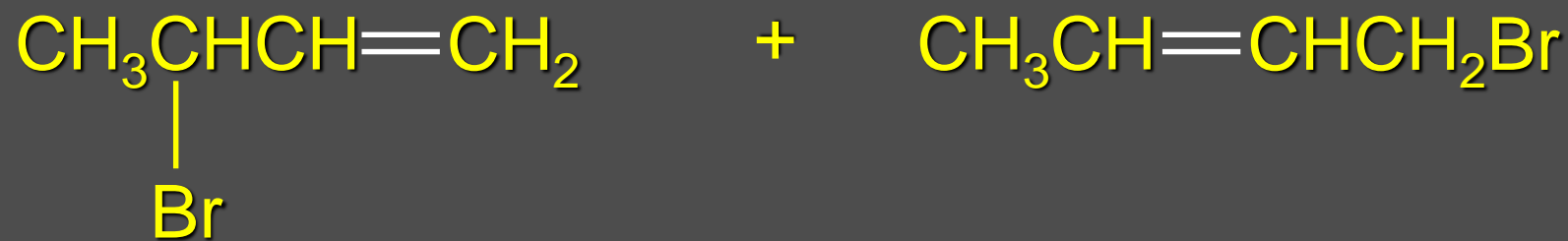


Adición de HBr a 1,3-Butadieno



- Adición electrofílica
- 1,2 y 1,4-adición son observadas
- Relación de producto depende de la temperatura

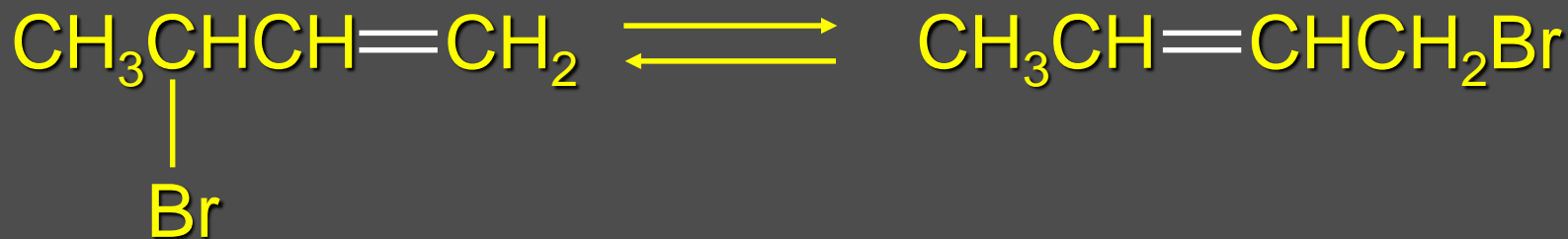




Formado rápido



- Más estable



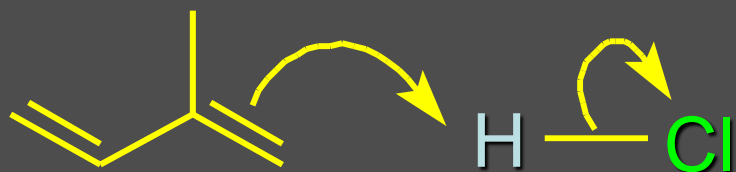
Producto mayoritario
a -80°C
(formado rápido)

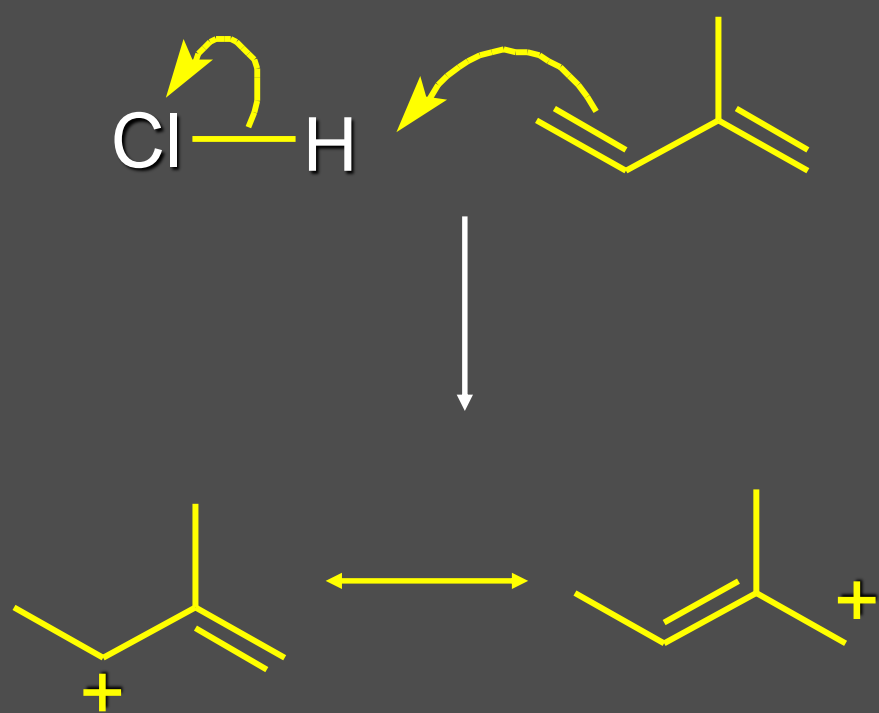
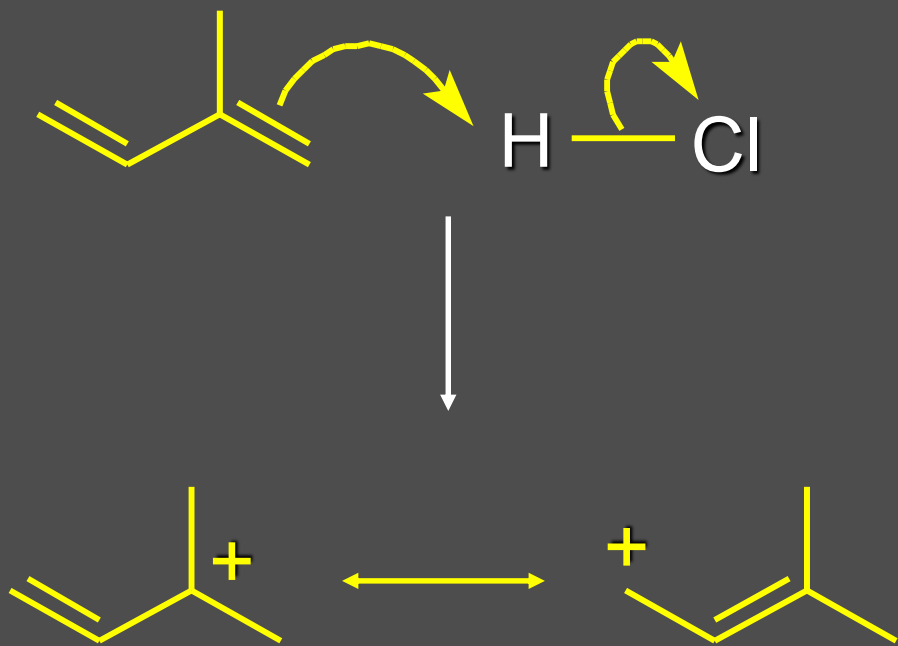
Producto mayoritario
a 25°C
(más estable)

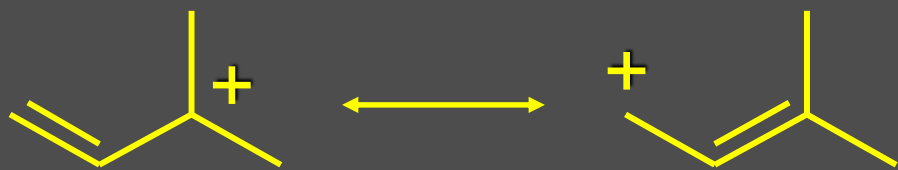
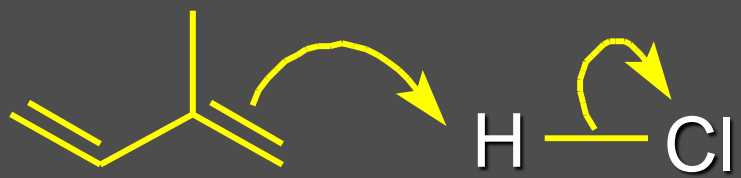
Problema

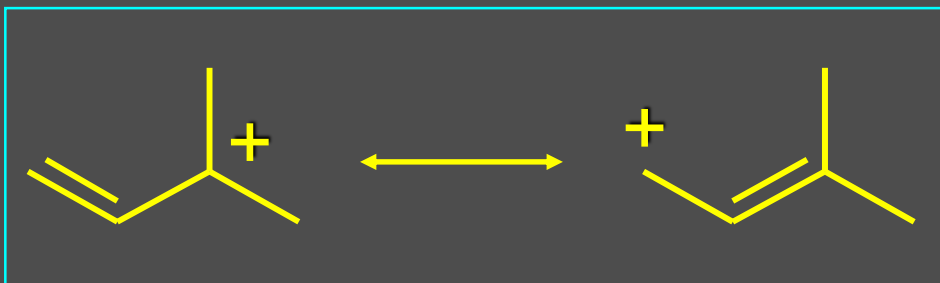
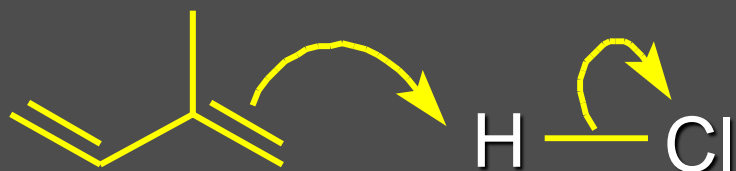
Proponga el producto de adición en condiciones de control cinético











Producto mayoritario

CONTROL CINÉTICO Y
CONTROL TERMODINÁMICO

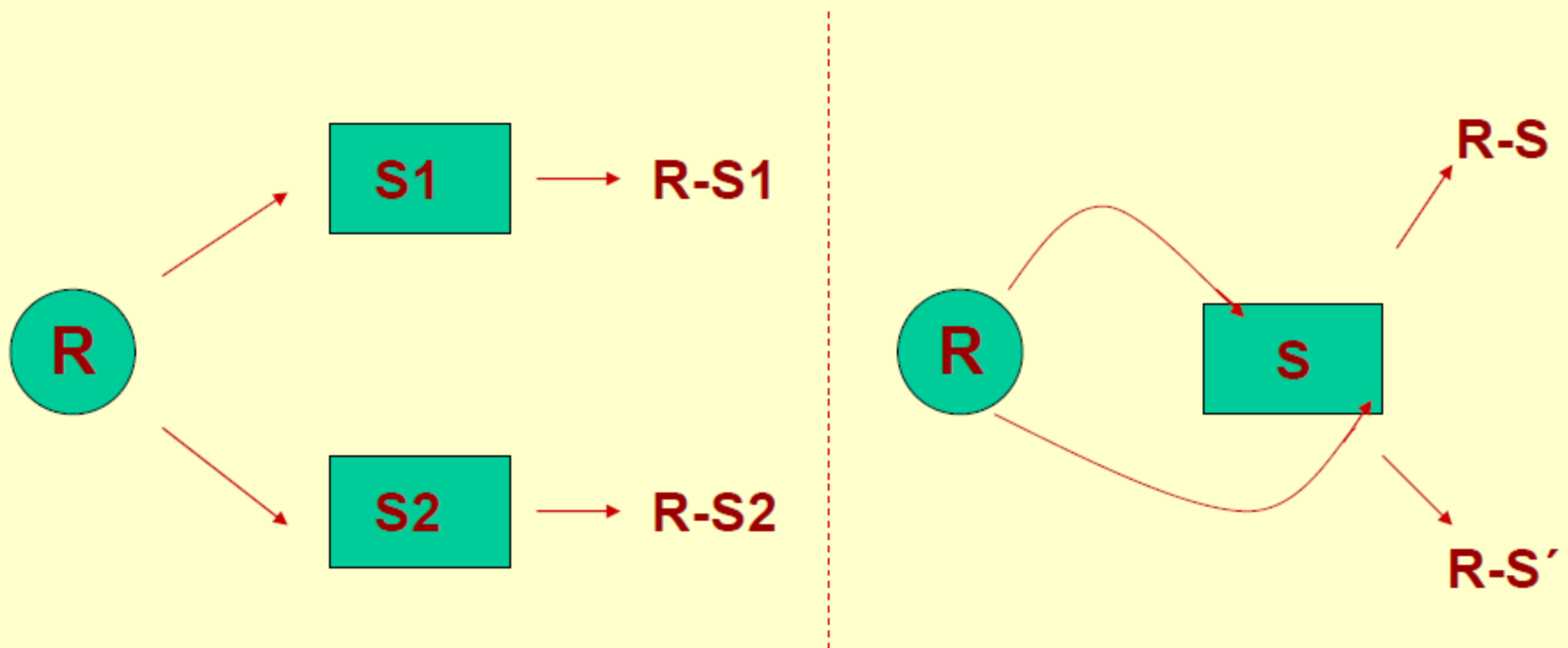
Determinadas reacciones químicas, en las que pueden obtenerse dos o más productos, la proporción en que estos aparecen puede variar según las condiciones de reacción empleadas (temperatura, tipo de disolvente, naturaleza del reactivo...)

Pueden estudiarse dos casos:

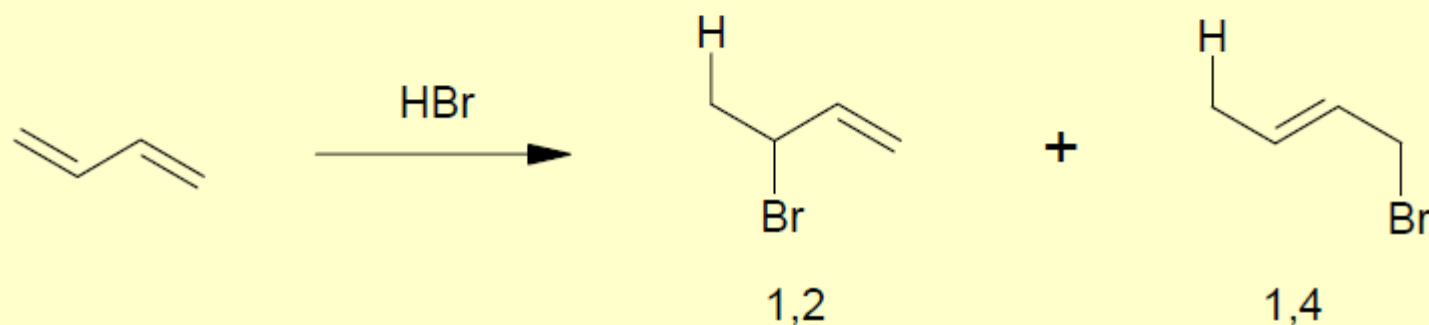
1. REACCIONES COMPETITIVAS
2. REACCIONES SECUENCIADAS

1. REACCIONES COMPETITIVAS

Son aquellas que generan dos productos distintos debido al ataque de un mismo reactivo sobre dos sustratos presentes o a que un único sustrato sea atacado por el reactivo por dos posiciones diferentes:

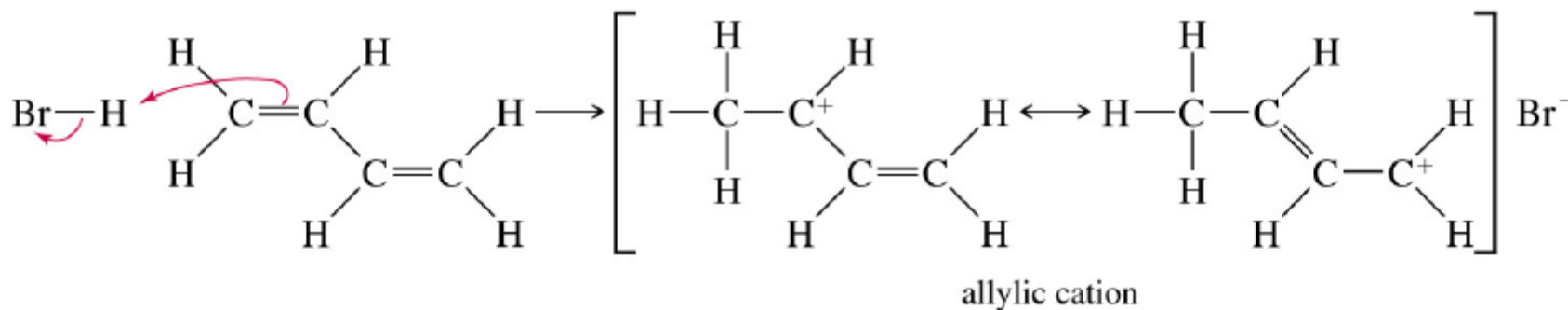


Caso práctico A: adición de HBr a 1,3-butadieno generando según condiciones los productos **1,2** y **1,4** de adición en distintas proporciones:

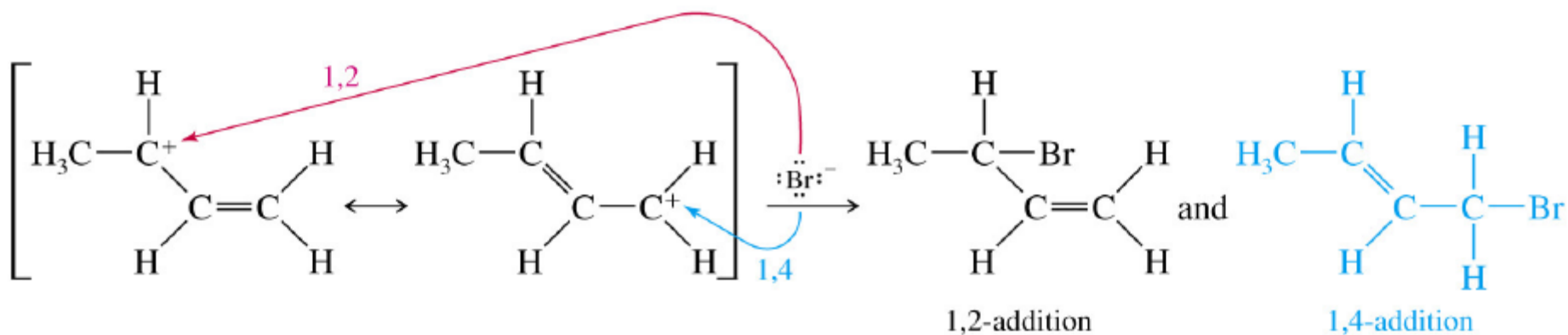


Temperatura:	-80° C	80 %	20 %
	0° C	71 %	29 %
	40° C	15 %	85 %

Paso 1: La protonación produce un catión alílico estabilizado por resonancia



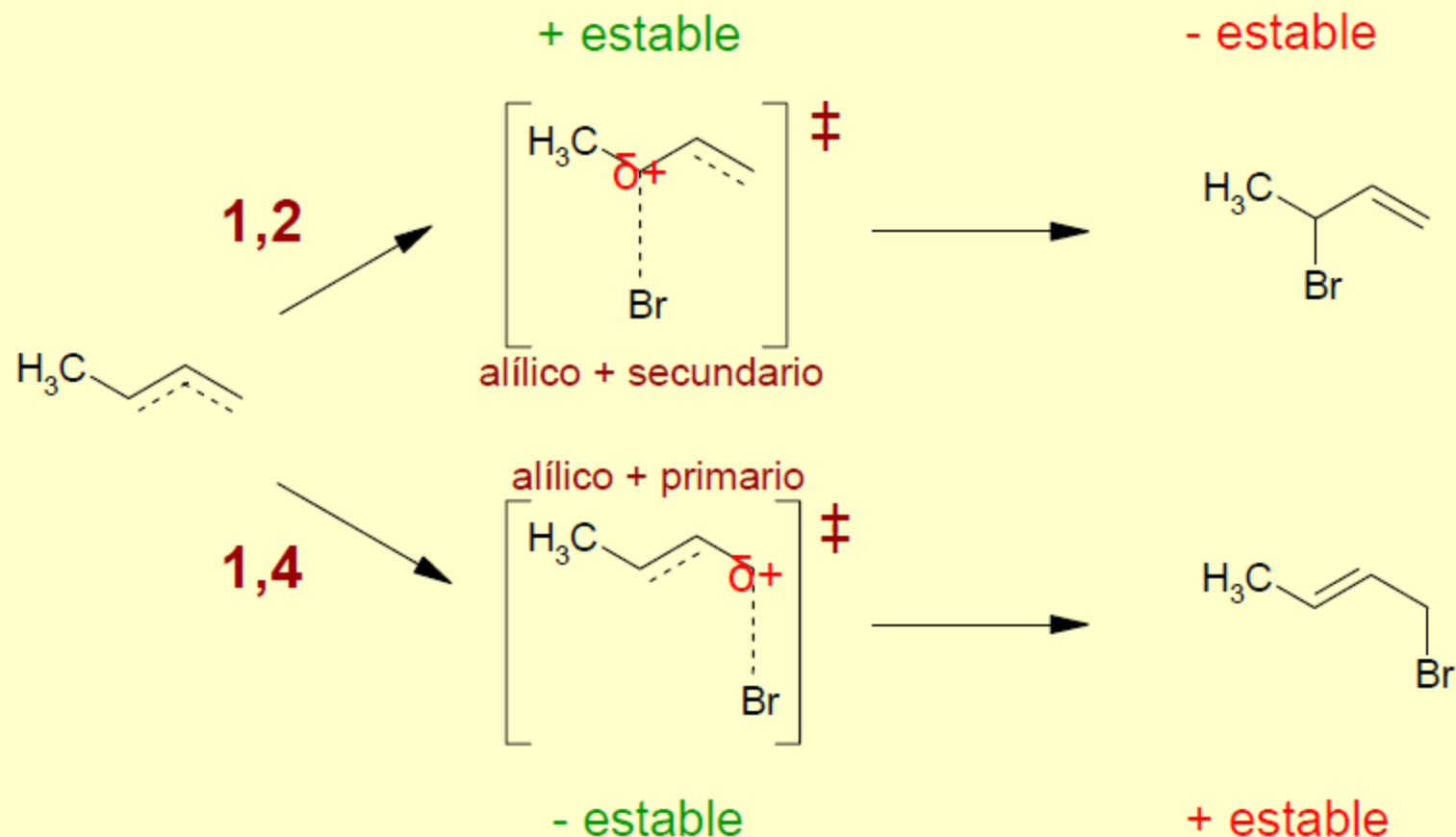
Paso 2: Ataque nucleófilo a cualquiera de los átomos de carbono electrófilos



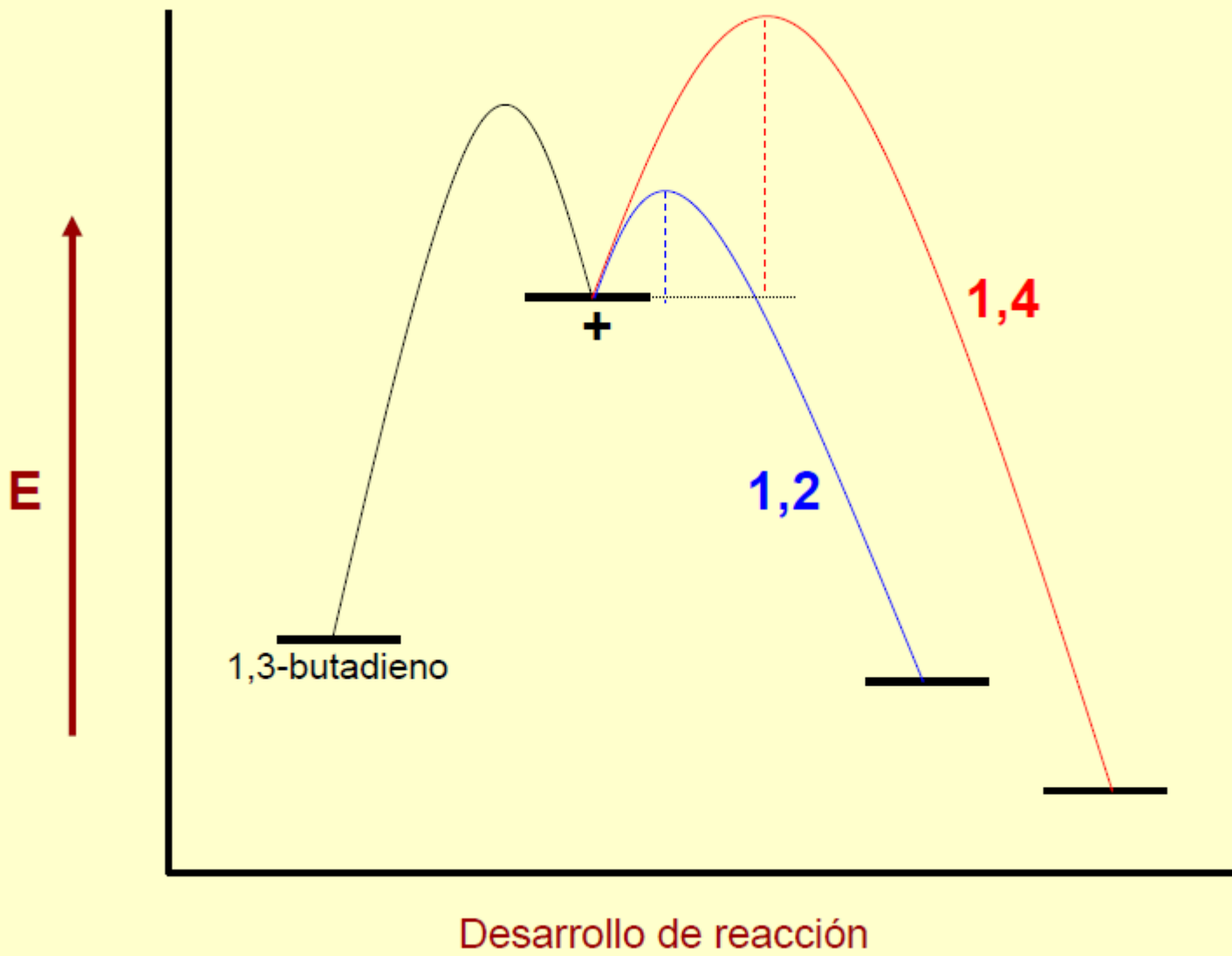
Dos ataques, dos estados de transición y dos productos distintos.

ESTADOS DE TRANSICIÓN DEL PASO 2:

Por Hammond los estados de transición de este paso exotérmico se parecen al ión carbenio más próximo del que proceden que al producto final. Valoramos su estabilidad por los factores que estabilizan al ión carbenio:



El alqueno 1,4 es más sustituido (hiperconjugación) y con menos repulsión estérica.



Los porcentajes de cada isómero son función de la temperatura de reacción:

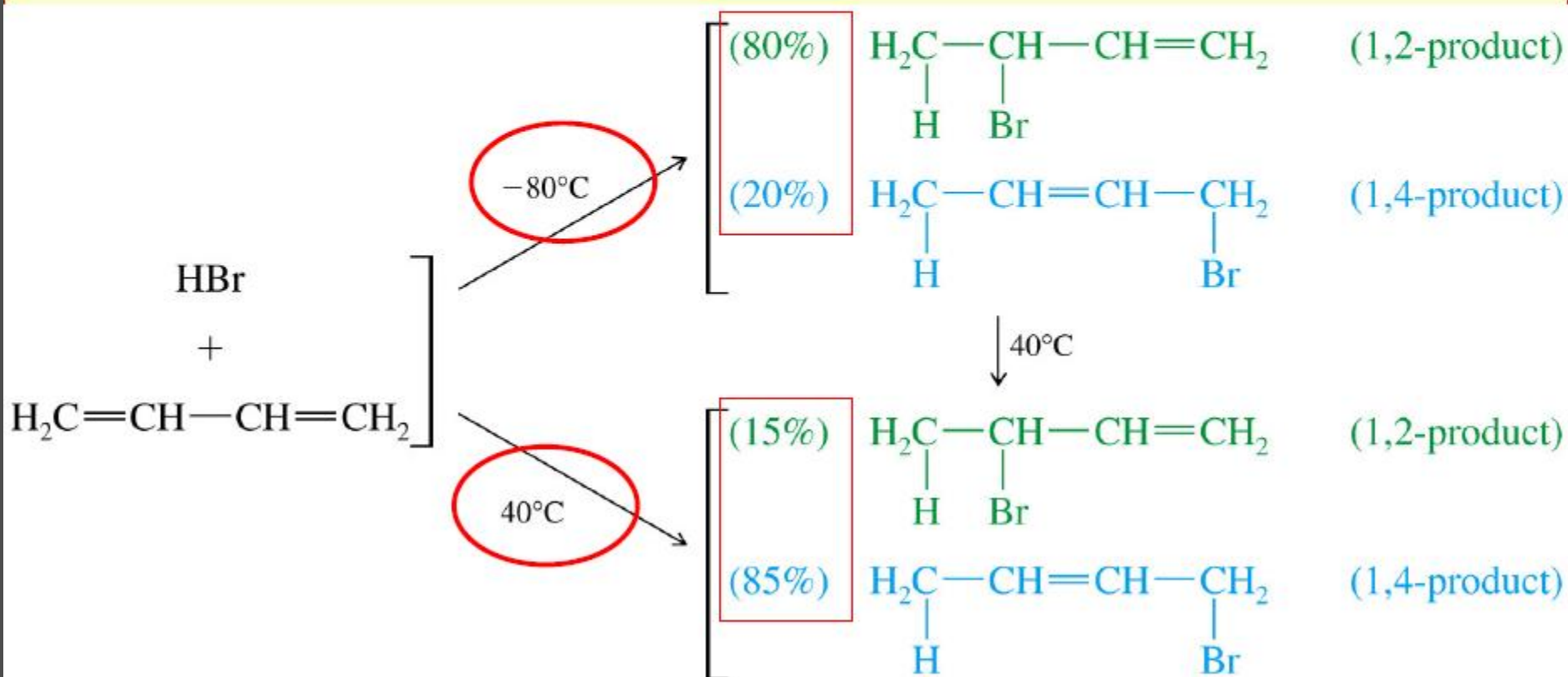
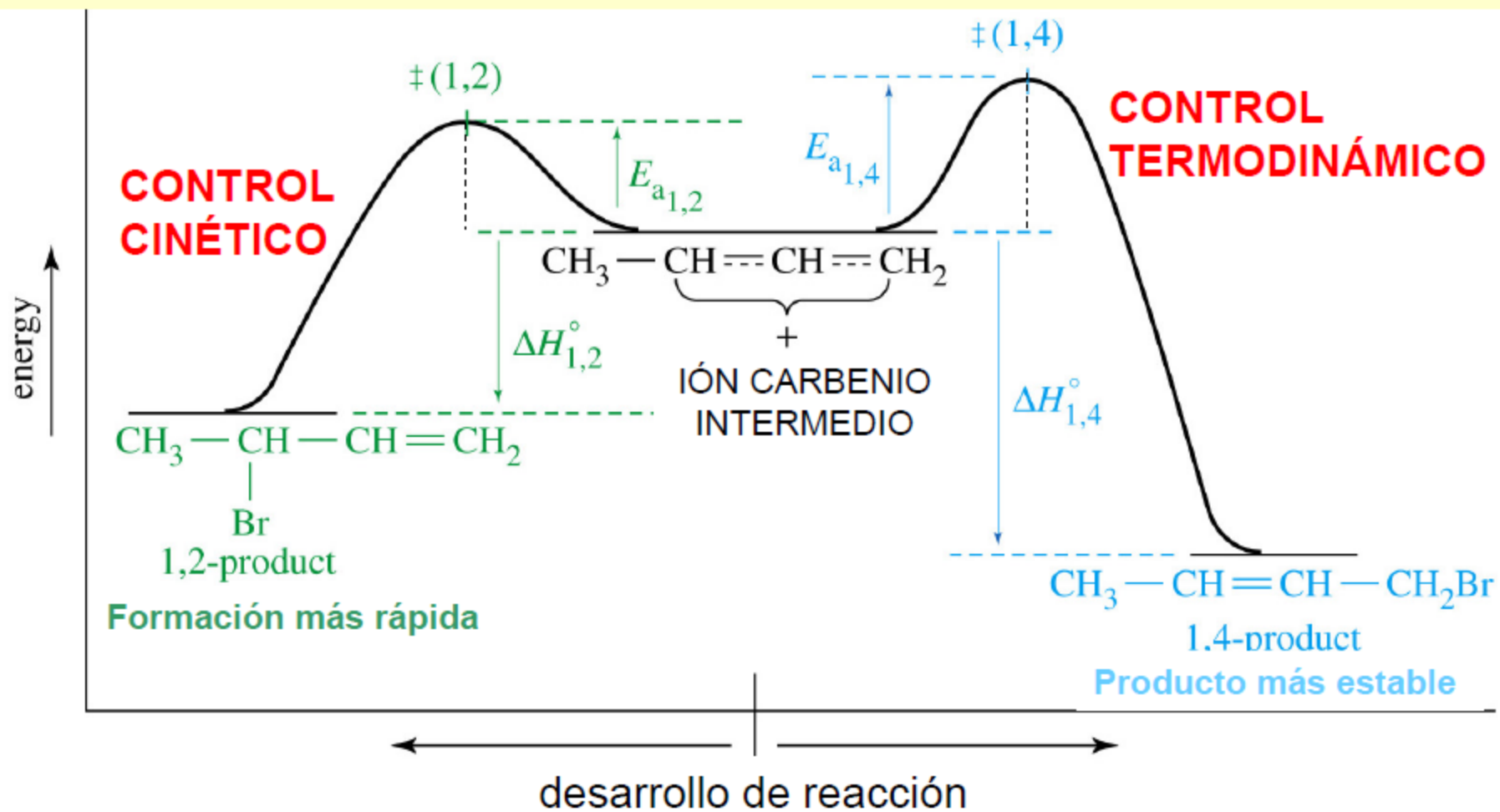
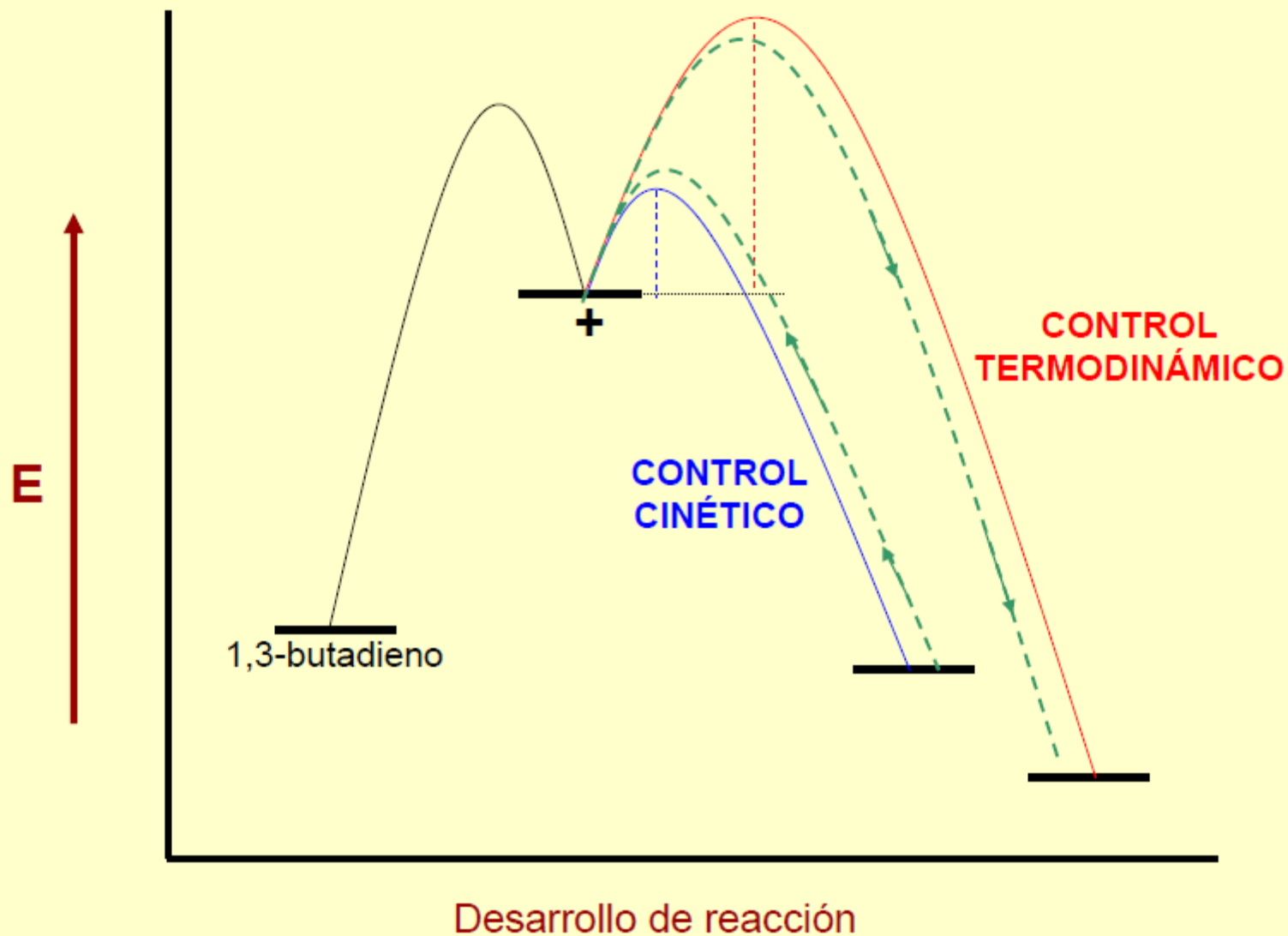
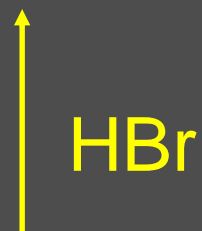


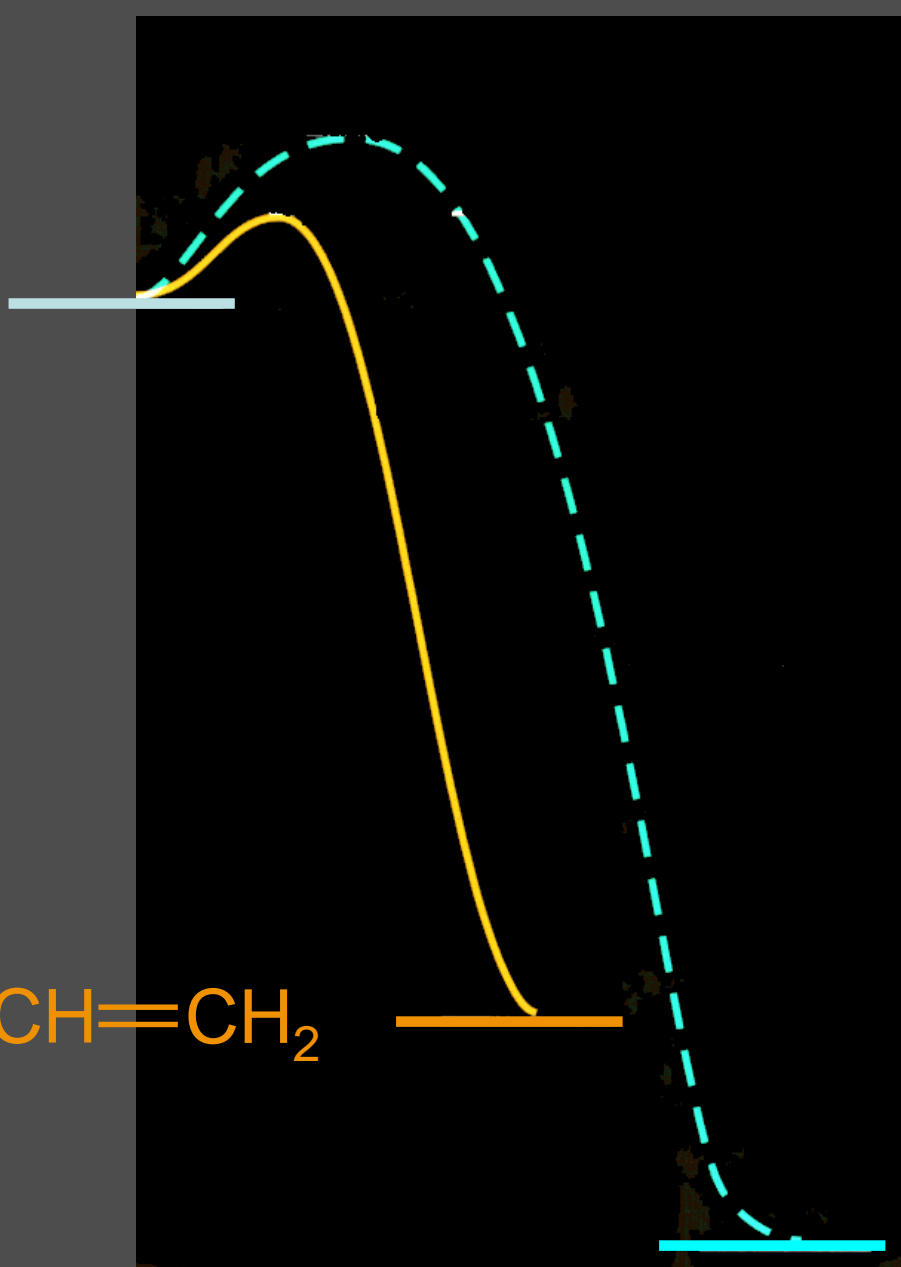
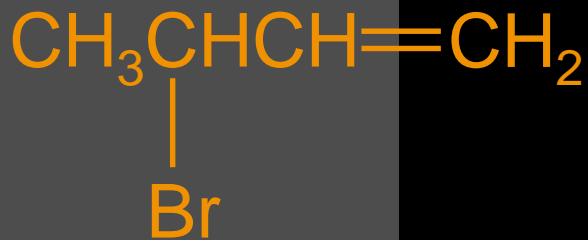
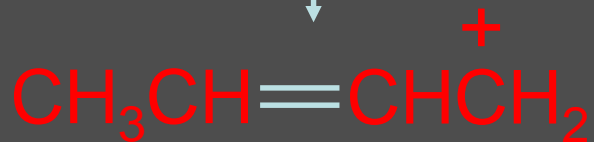
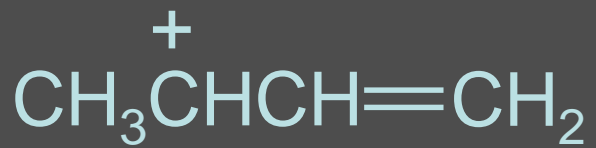
Diagrama de desarrollo de reacción:



En ocasiones, una vez formado el producto de **control cinético**, puede transformarse en el producto de **control termodinámico**, vía intermedio, al aumentar la temperatura. La reversibilidad depende de las energías de activación y del valor de la temperatura final:







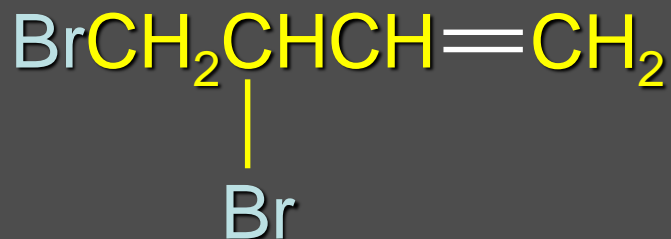
RESUMEN:

1. PROCESO EN EL QUE PUEDEN FORMARSE DOS PRODUCTOS.
2. UNO DE ELLOS ES MÁS ABUNDANTE (PROCESO SELECTIVO).
3. LA SELECTIVIDAD ESTÁ GOBERNADA POR:
 - LAS ESTABILIDADES RELATIVAS DE LOS PRODUCTOS.
 - LAS VELOCIDADES COMPETITIVAS DE SU FORMACIÓN.
4. DECIDEN LAS CONDICIONES DE REACCIÓN (TEMPERATURA).

ADICION DE HALOGENOS A DIENOS

- DA UNA MEZCLA DE 1,2 Y 1,4-PRODUCTOS DE ADICION

EJEMPLO



(37%)

+



(63%)

Reacción Diels-Alder

Cicloaddiciones concertadas [4+2] : reacción de Diels-Alder

Ciclación concertada de un ADUCTO mediante adición 1,4.

REACTIVOS PARTICIPANTES

DIENO CONJUGADO :

- Isómero cis
- Preferentemente con sustituyentes electrodonantes
- Variedad estructural : lineal, cíclico, heteroátomos

DIENÓFILO :

- Insaturación
- Grupos activantes electroatrayentes

EN GENERAL



Dieno conjugado

Alqueno
(dienofilo)

ciclohexeno

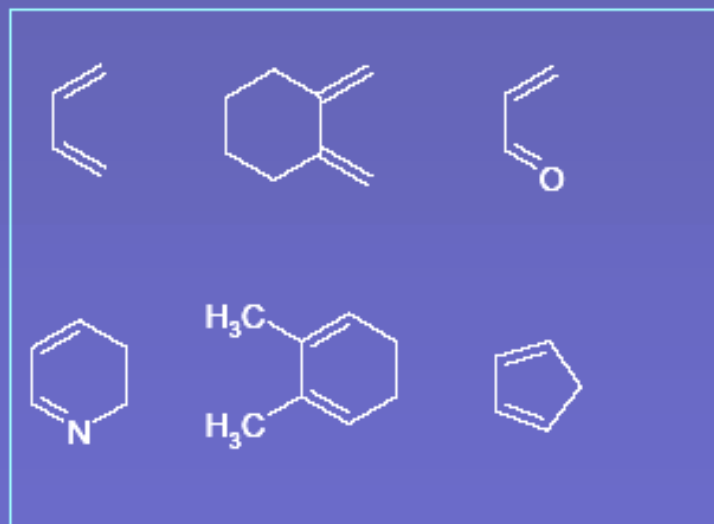
vía



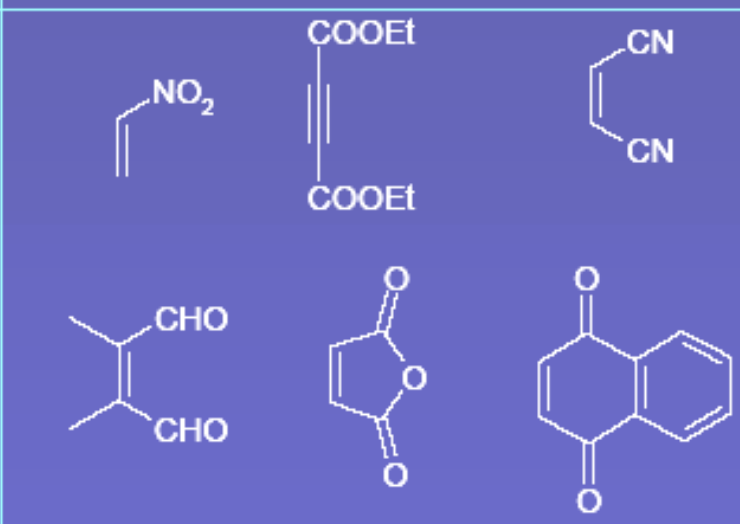
ESTADO DE TRANSICION

Ejemplos de reactivos para Diels-Alder :

DIENOS CONJUGADOS



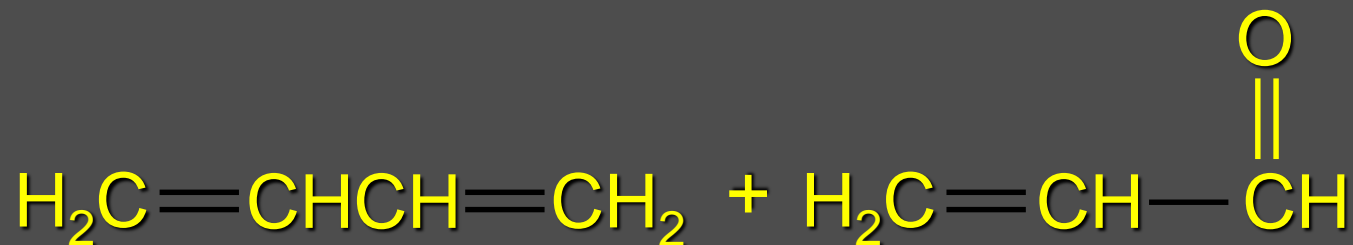
DIENÓFILOS



Características de la reacción :

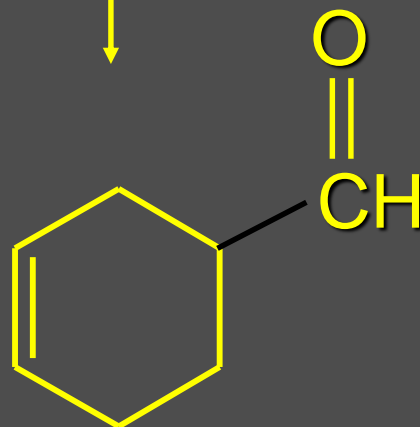
- Alta reactividad
- Condiciones suaves
- Disolvente sin influencia
- Reacción estereoespecífica

EJEMPLO



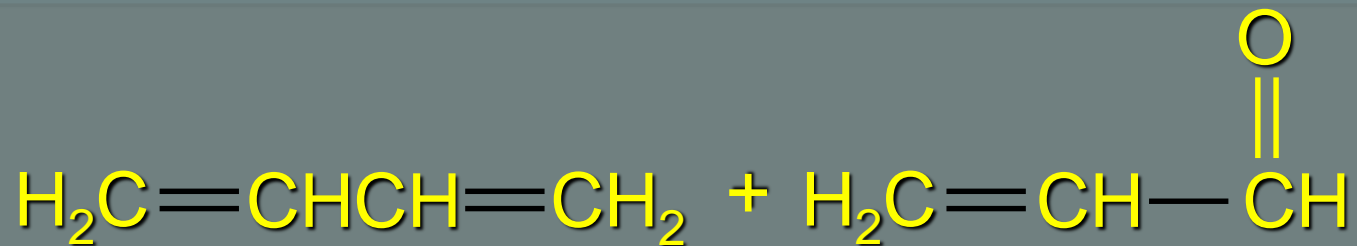
BENCENO

100°C



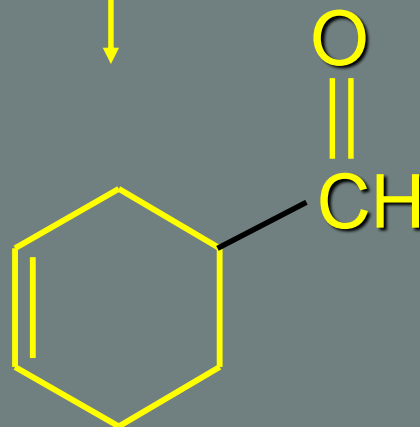
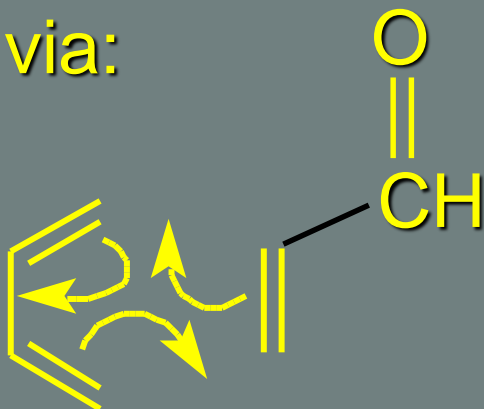
(100%)

EJEMPLO



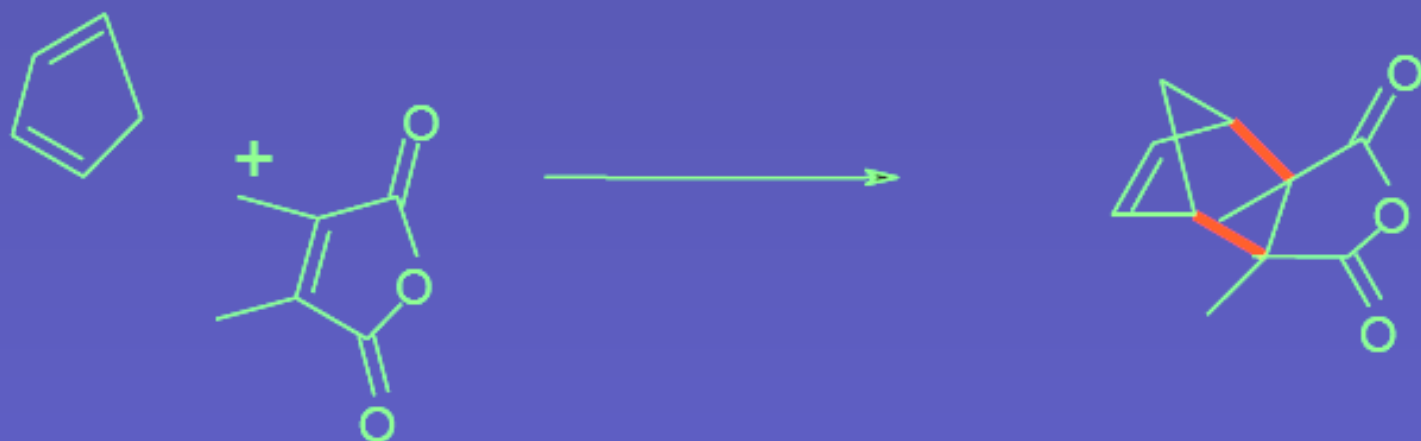
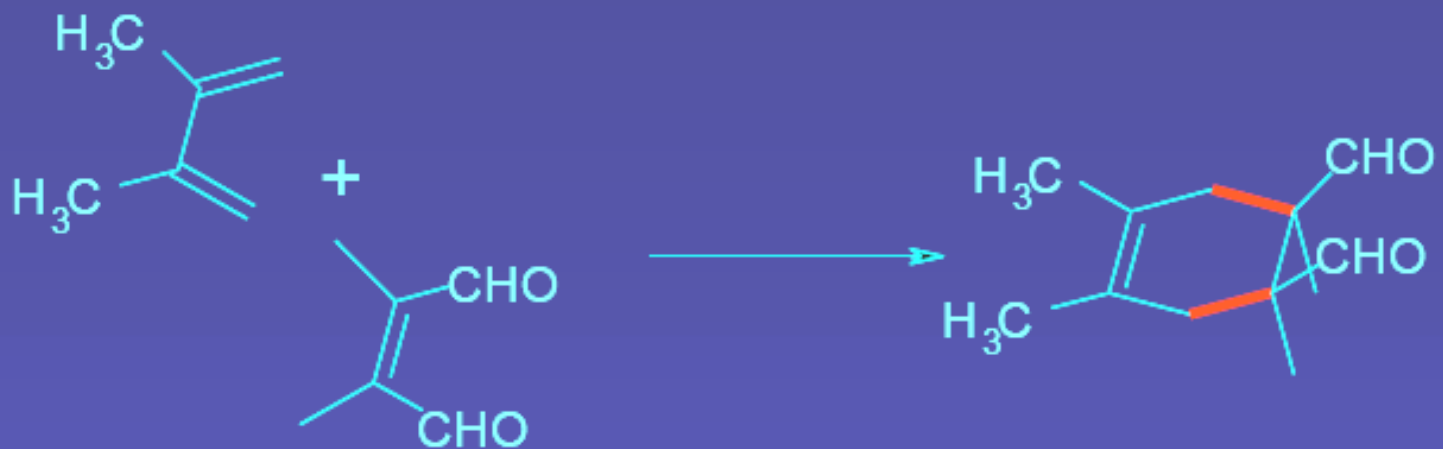
benceno \downarrow 100°C

via:

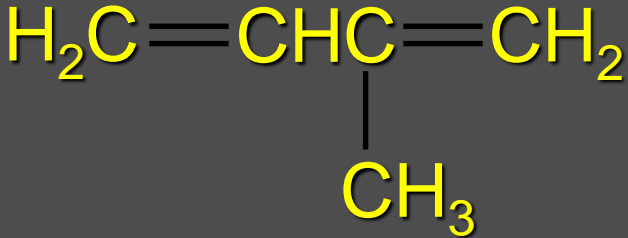


(100%)

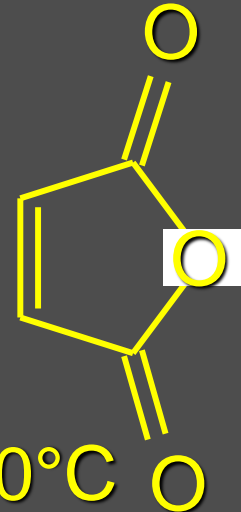
Ejemplos de reacciones Diels-Alder :



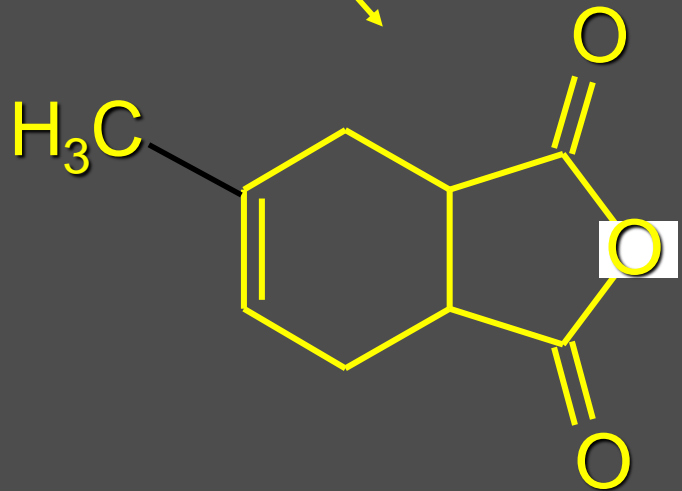
EJEMPLO



+

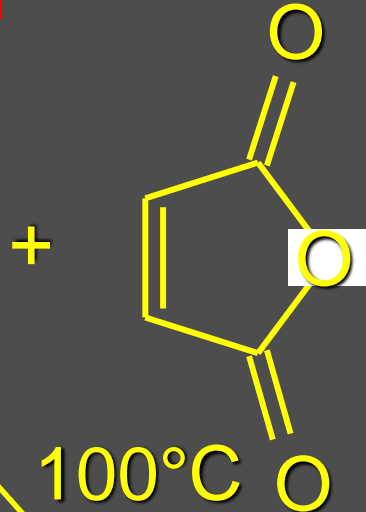
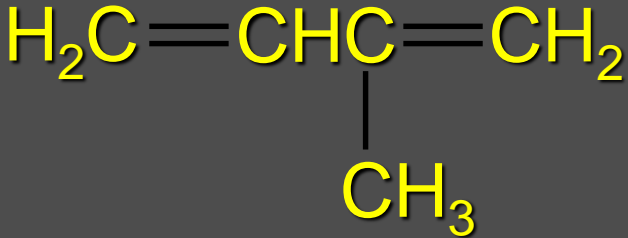


BENCENO 100°C

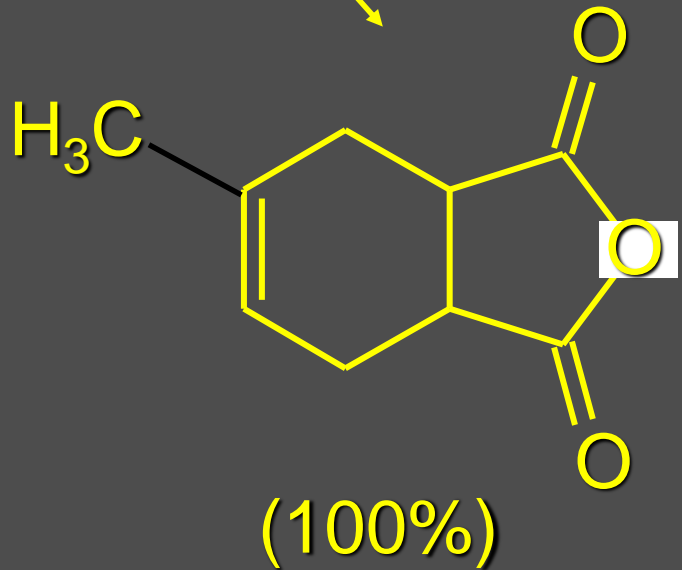
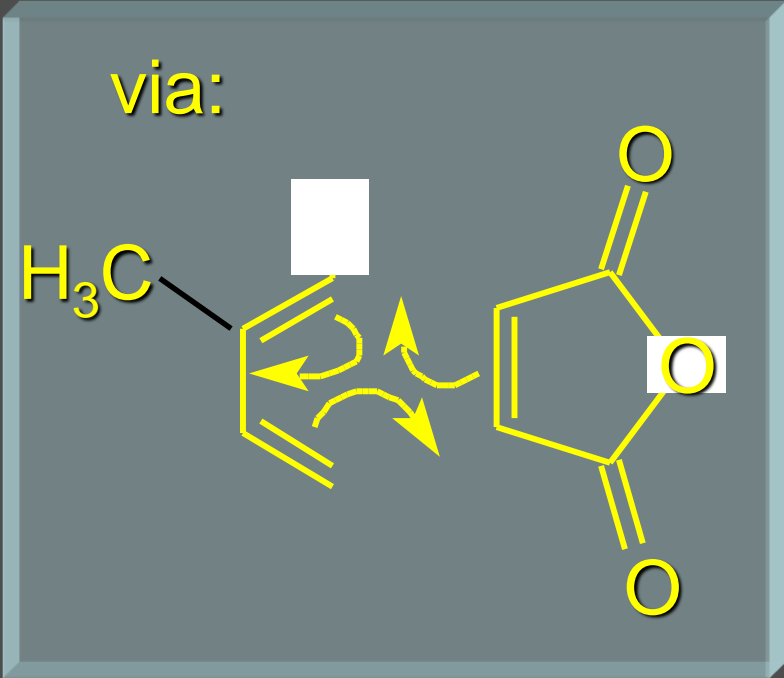


(100%)

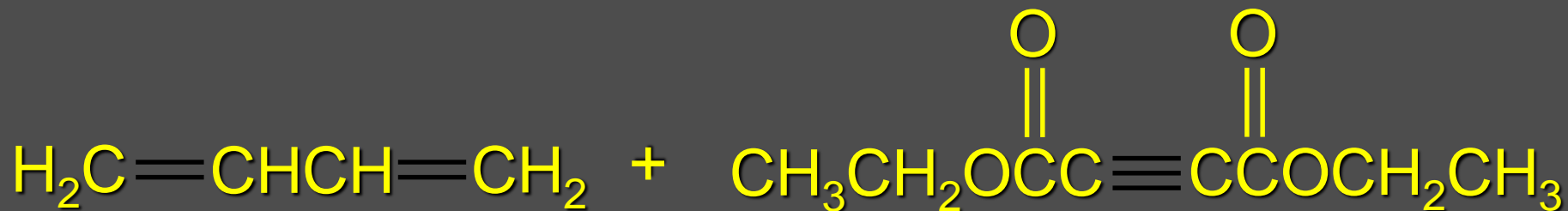
EJEMPLO



benceno

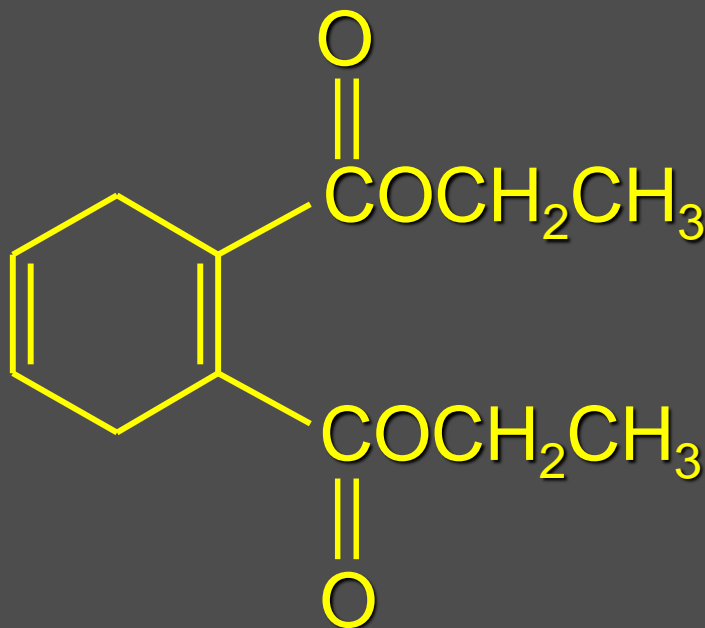


DIENOFILO ACETILENICO



BENCENO

100°C

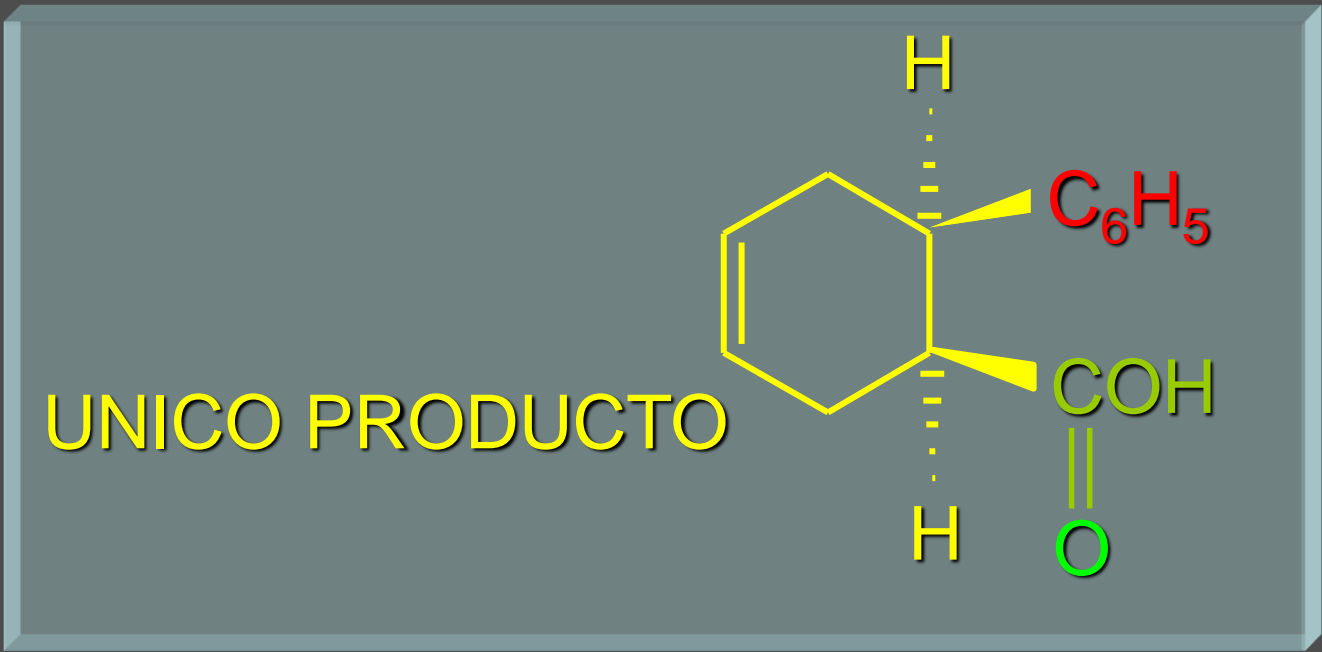
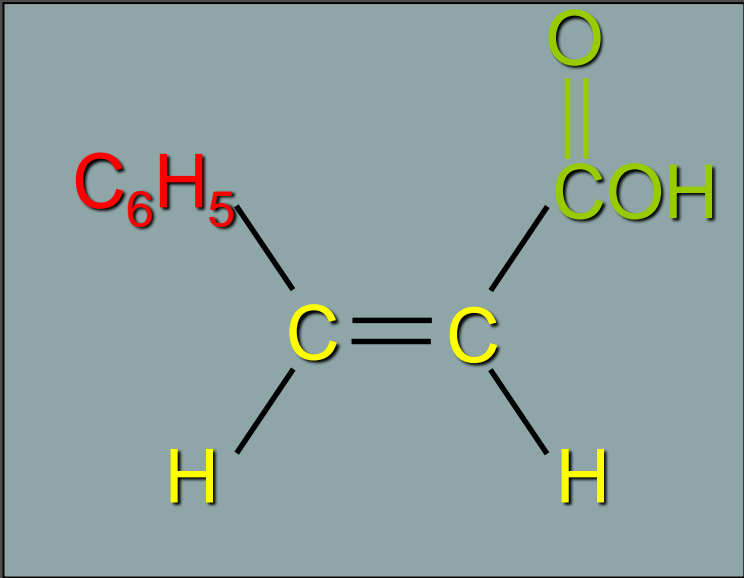


(98%)

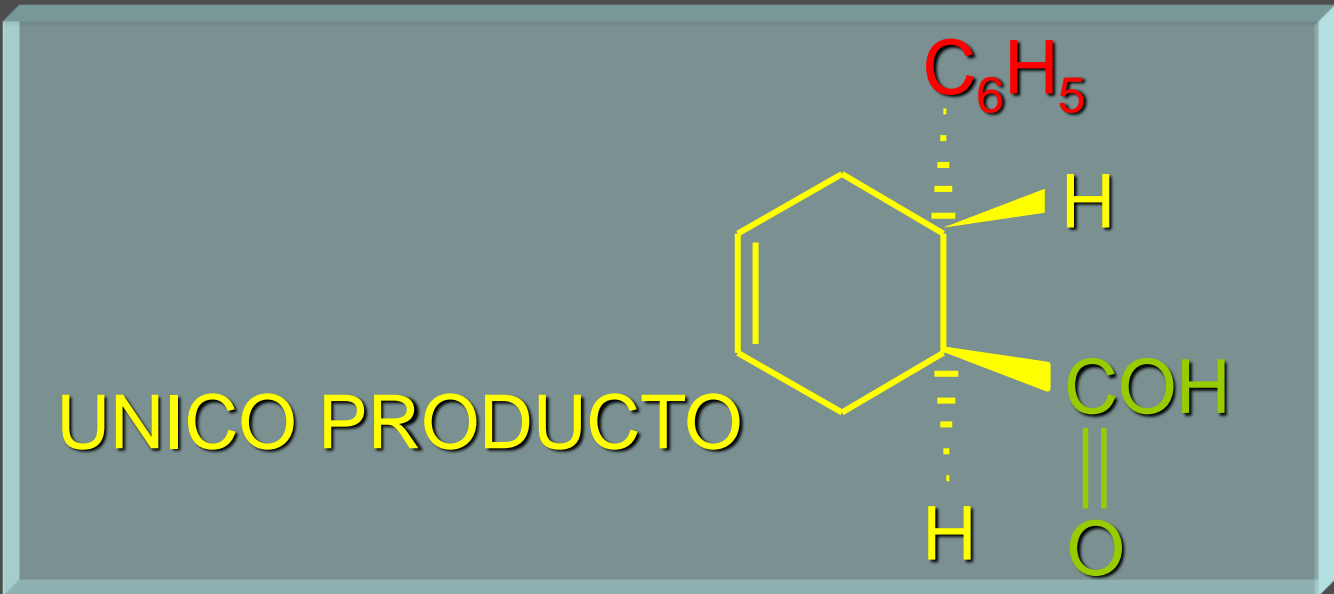
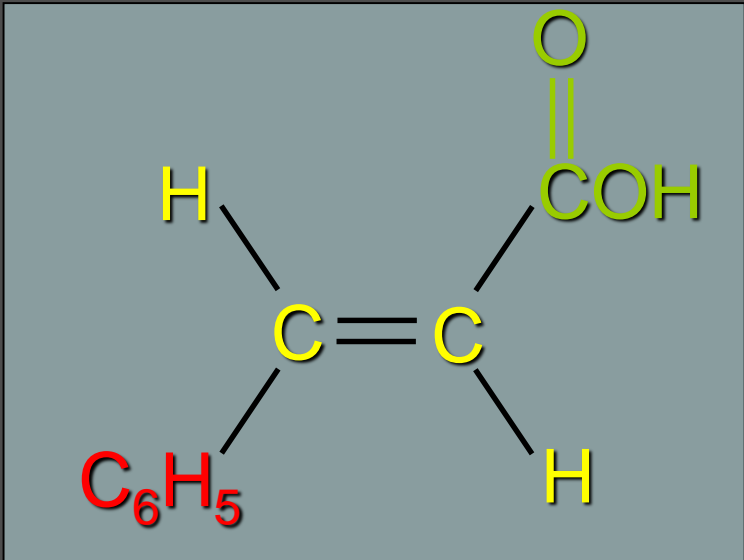
Reacción Diels-Alder es estereoespecífica*

- ADICION SYN AL ALQUENO
- LOS SUSTITUYENTES EN CIS O TRANS EN EL DIENOFILO PERMANECEN CON LA MISMA CONFIGURACION EN EL PRODUCTO

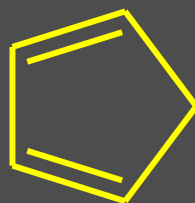
EJEMPLO

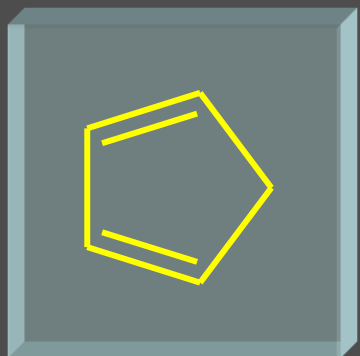


EJEMPLO

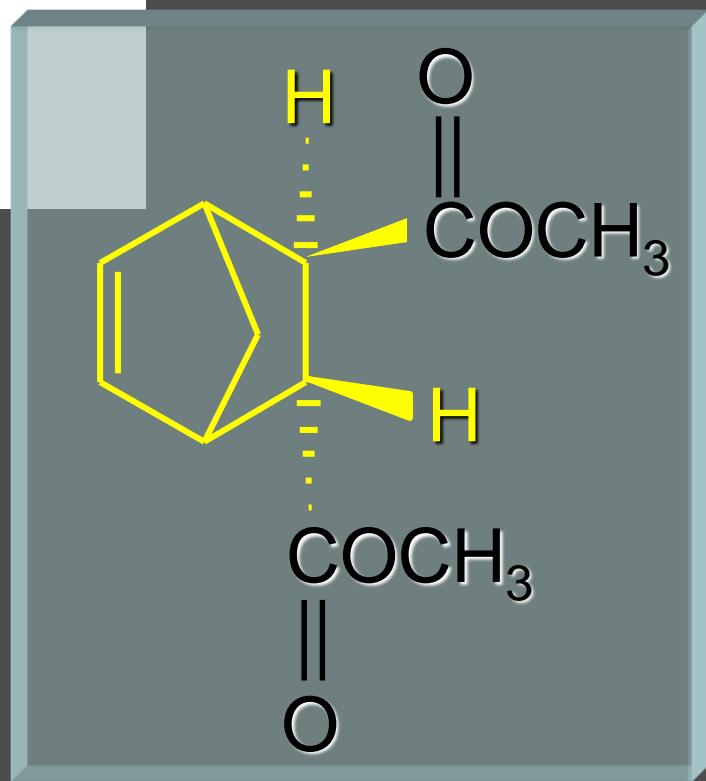
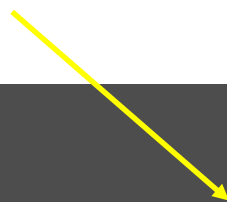
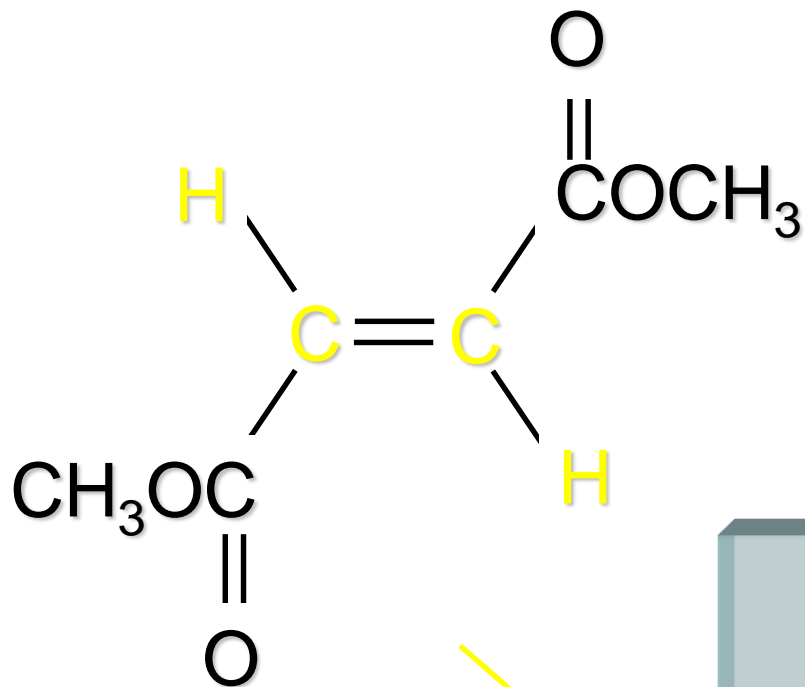


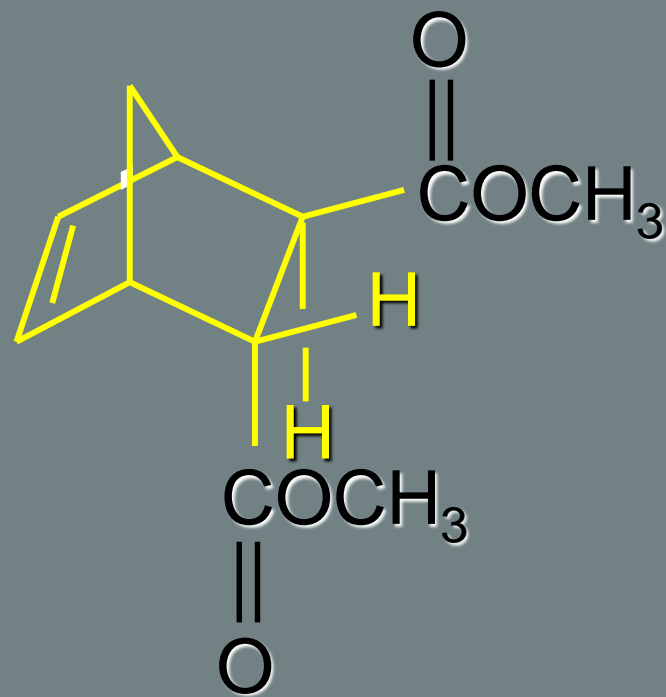
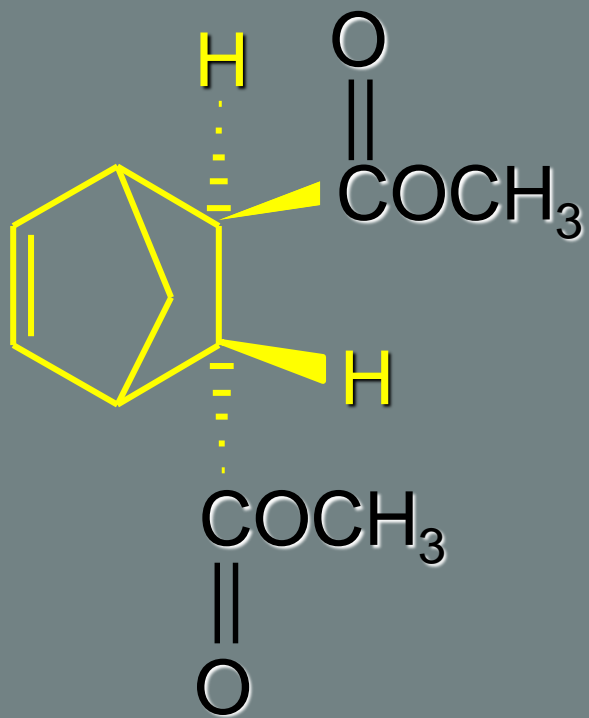
LOS DIENOS CICLICOS DAN DIELS-ALDER BICICLICOS





+

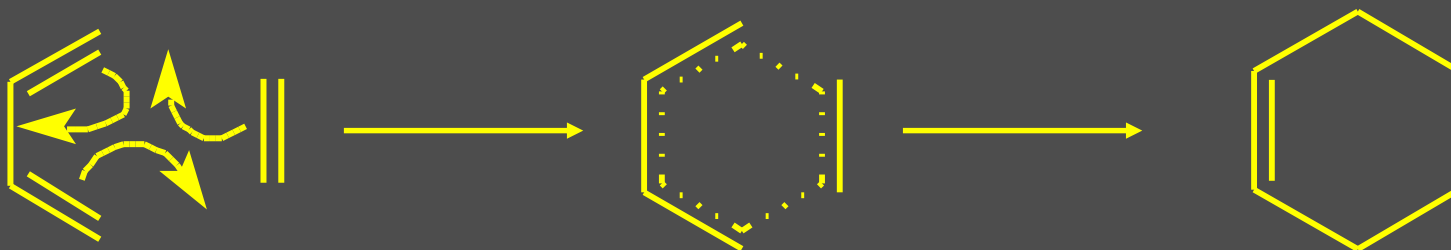




REACCIONES QUIMICAS Y ORBITALES

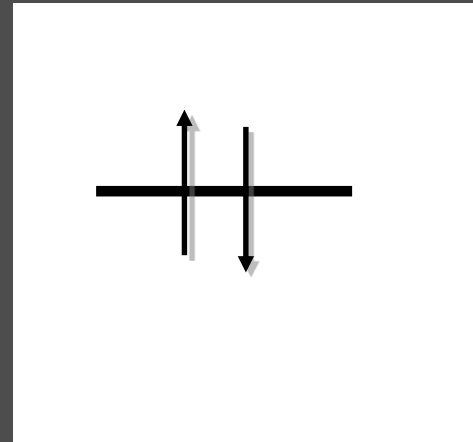
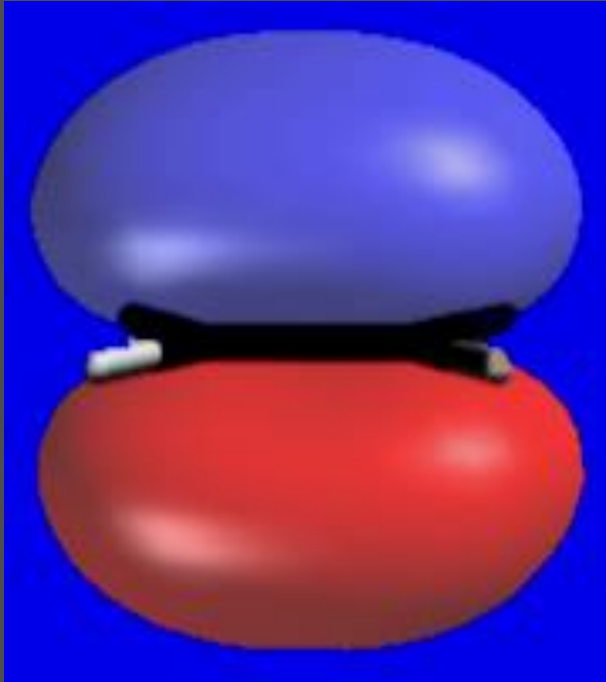
- EL ANALISIS DE LOS ORBITALES DE FRONTERA ES UNA PODEROSA TECNICA QUE AYUDA A LA COMPRESION DE UN GRAN NUMERO DE REACCIONES QUIMICAS.
- EL FUJO DE ELECTRONES DESDE UN ORBITAL MOLECULAR OCUPADO DE ALTA ENERGIA (HOMO) DE UNO DE LOS REACTANTES A UN ORBITAL MOLECULAR NO OCUPADO DE BAJA ENERGIA (LUMO) DEL OTRO

REACCIONES QUIMICAS Y ORBITALES

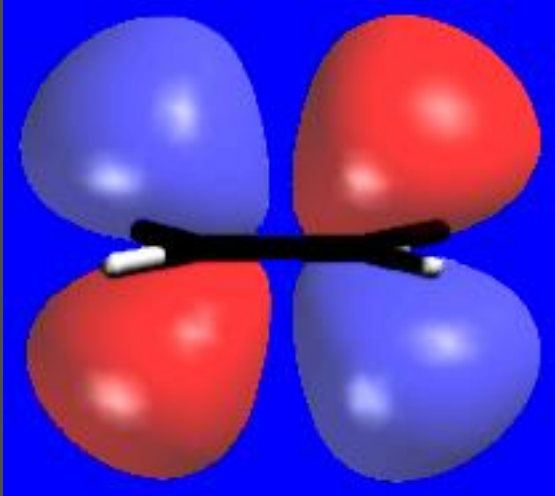


- PODEMOS ILUSTRAR LAS INTERACCIONES HOMO-LUMO EN LA REACCION Diels-Alder ENTRE EL ETILENO Y EL 1,3-BUTADIENO
- VAMOS A CONSIDERAR SOLO LOS ELECTRONES π .

LOS π MOs DEL ETILENO



LOS p MOs DEL ETILENO



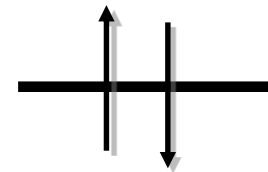
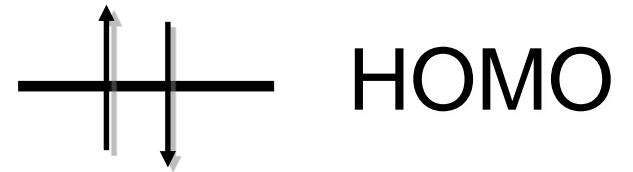
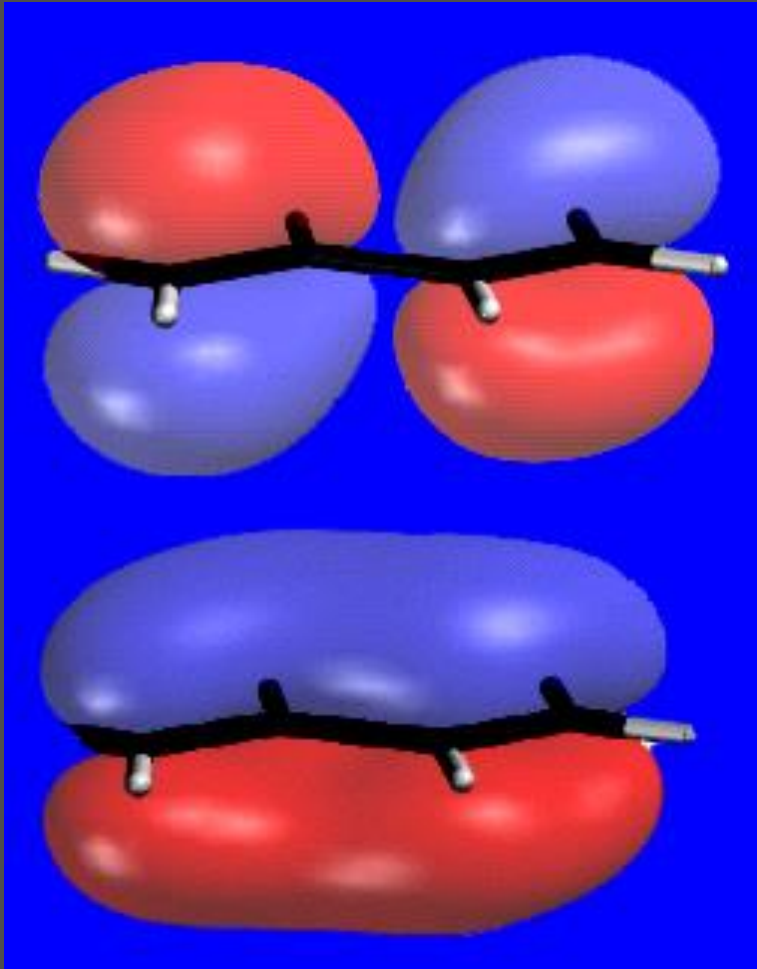
- LUMO —

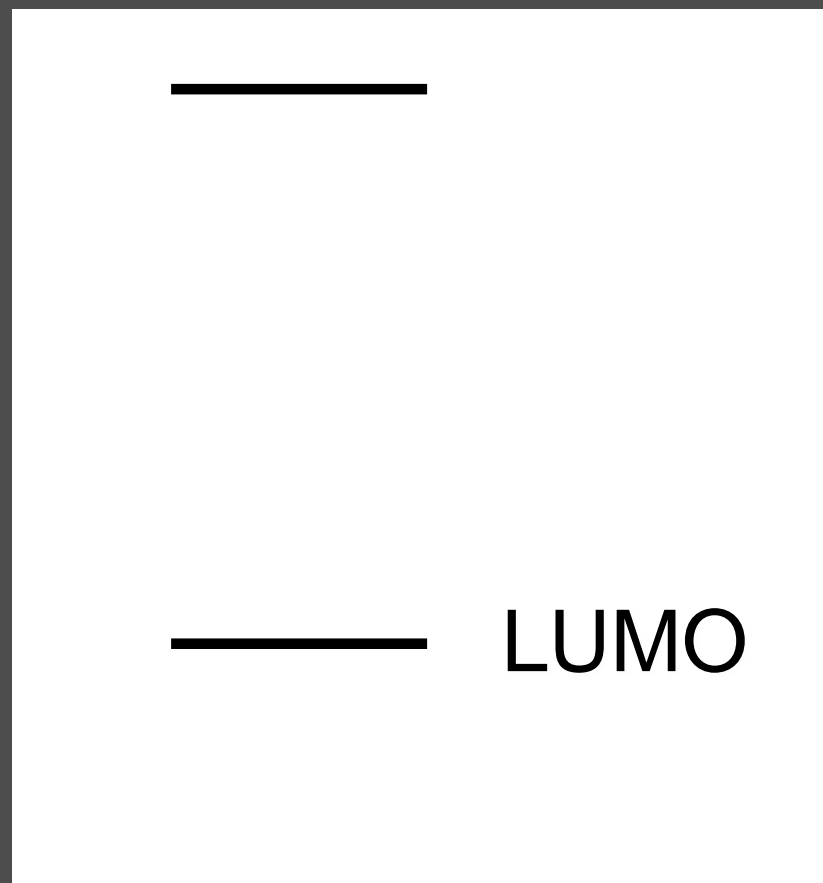
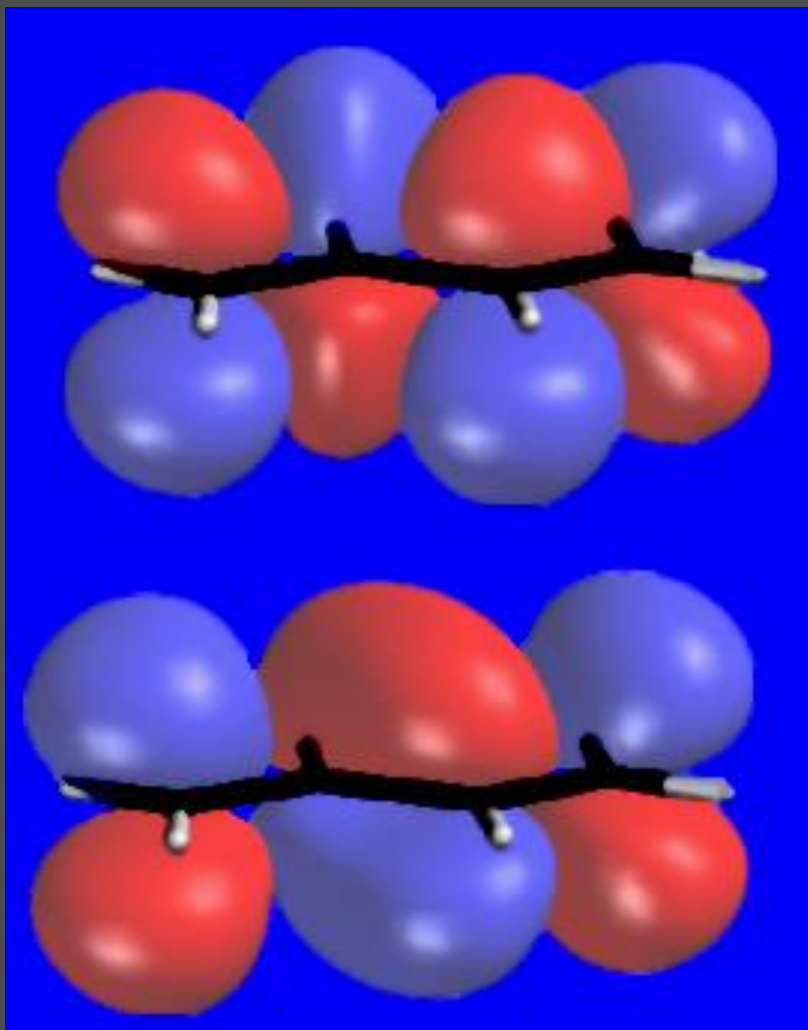
HOMO $\begin{array}{c} \uparrow \\ \text{---} \\ \downarrow \end{array}$

LOS π MOs DEL 1,3-BUTADIENO

- CUATRO ORBITALES p CONTRIBUYEN AL SISTEMA π DEL 1,3-butadieno; HAY CUATRO ELECTRONES π EN EL OM
- DOS ENLAZANTES; DOS ANTIENTLAZANTES

LOS π MOs DEL 1,3-BUTADIENO

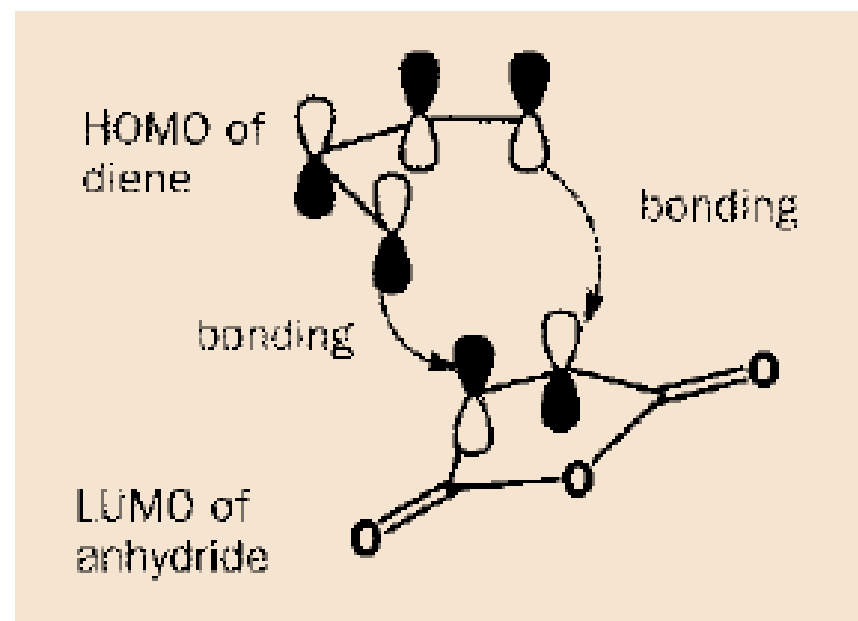
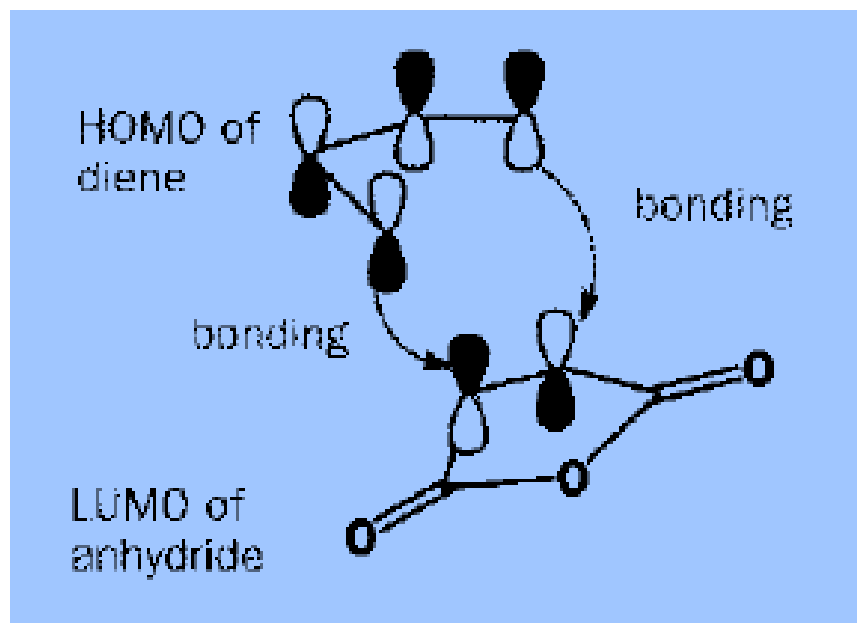
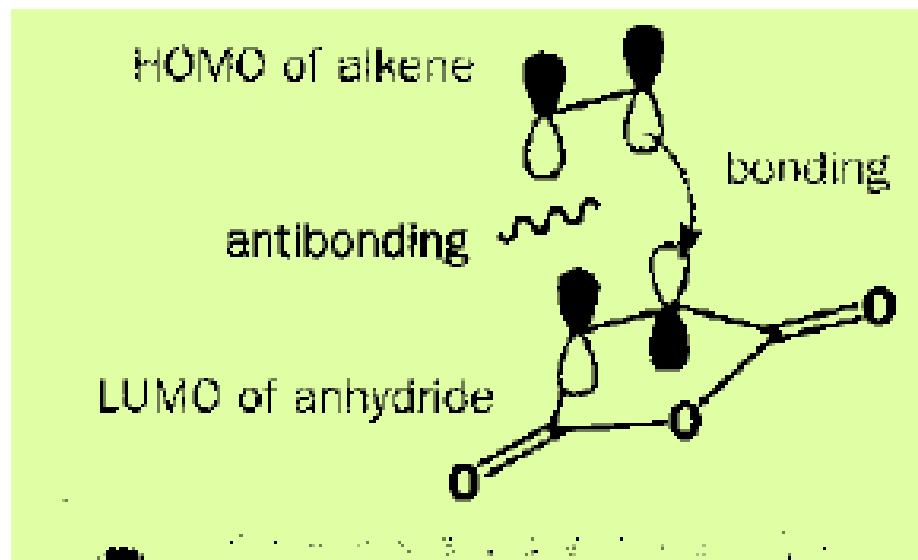


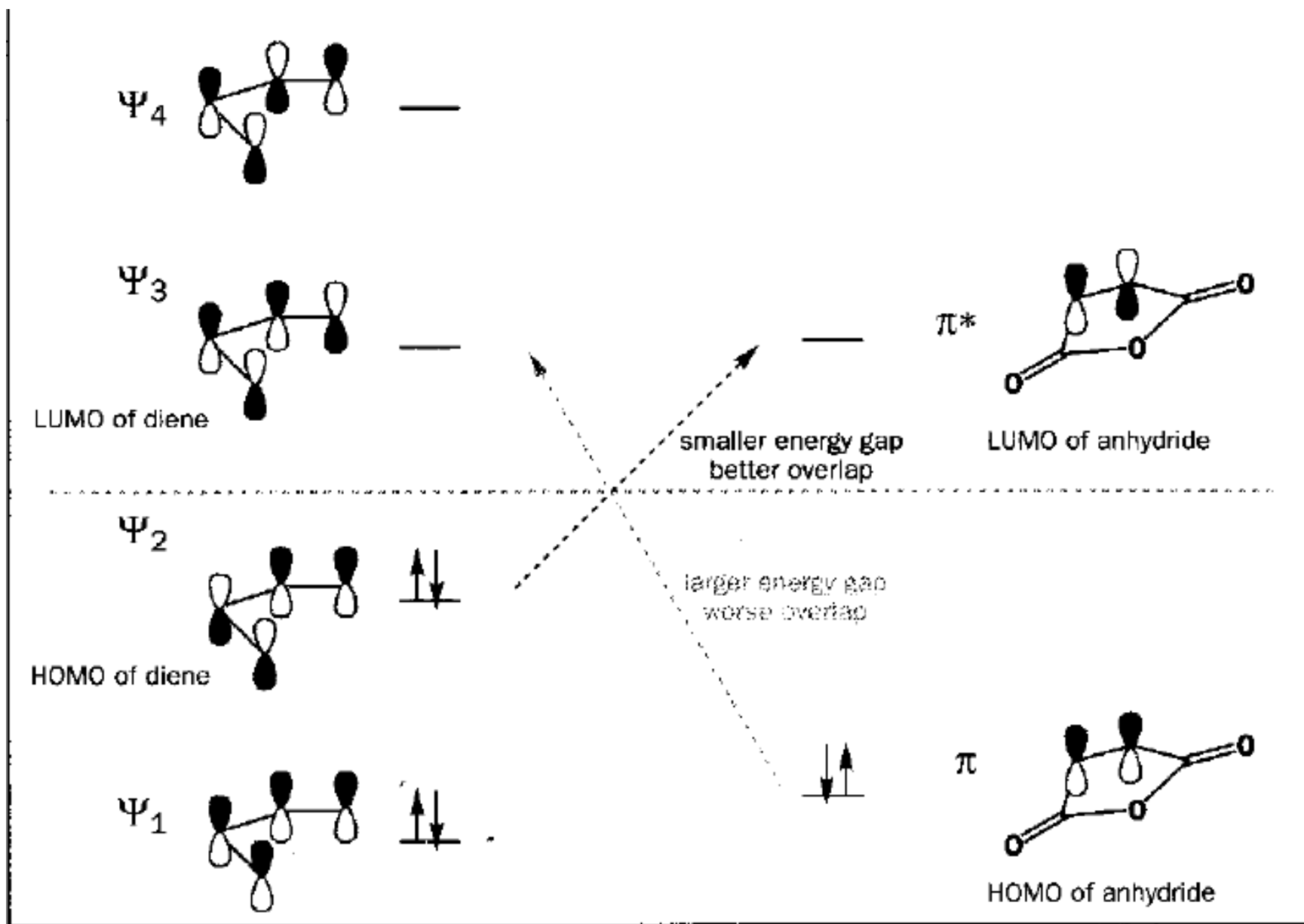


ANALISIS OM DE LA REACCION Diels-Alder



- ASUMIENDO QUE EL FLUJO DE ELECTRONES VA DESDE EL HOMO DEL DIENO AL LUMO DEL DIENOFILO.



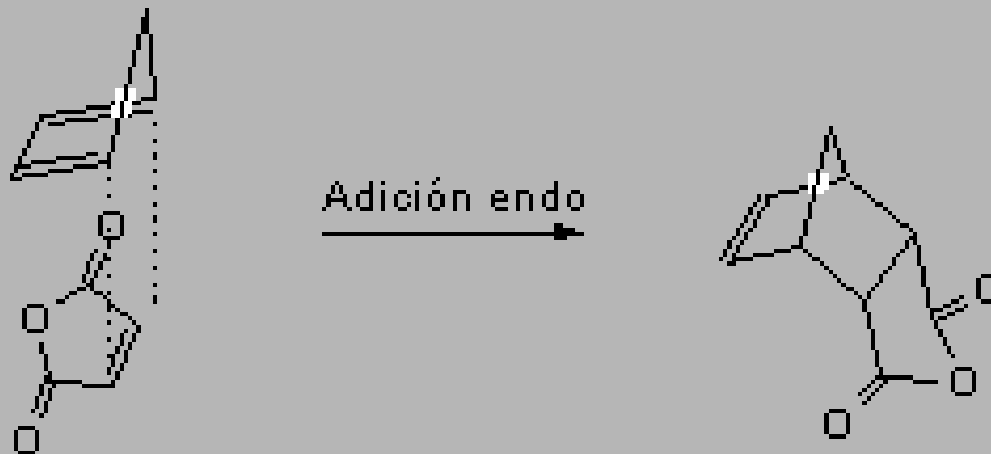


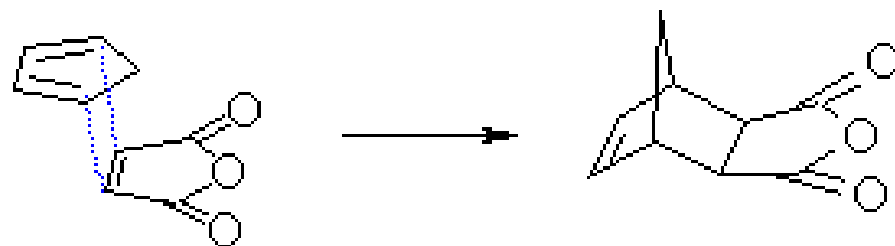
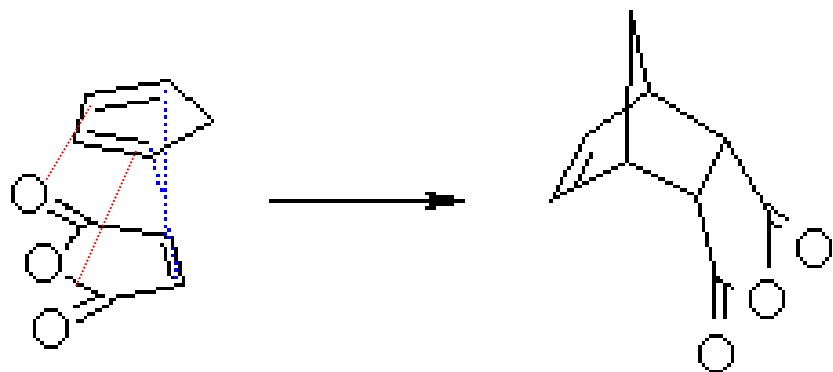
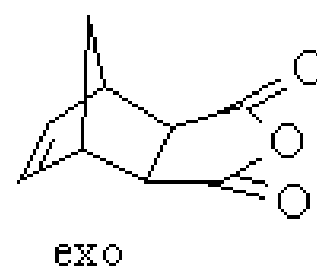
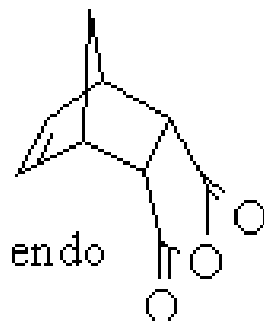
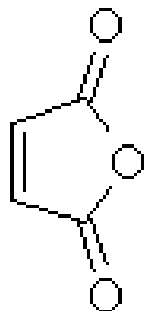
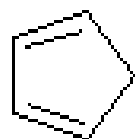
Otra característica estereoquímica importante de la reacción de Diels-Alder es que los compuestos dieno y dienófilo se disponen de manera que se forma el ***endo-producto*** en vez que el ***exo-producto*** alternativo. Los prefijos ***endo-*** y ***exo-*** se utilizan para indicar la estereoquímica relativa al hacer referencia a estructuras bicíclicas, como norbonanos sustituidos. Un sustituyente en un puente se considera *exo* si es *sin* (*cis*) respecto al menor de los otros dos puentes, y se considera *endo* si es *anti* (*trans*). Por analogía, se dice que una reacción de Diels-Alder tiene estereoquímica *endo* si el sustituyente que atrae electrones en el dienófilo es *sin* respecto al puente insaturado de dos carbonos en el producto

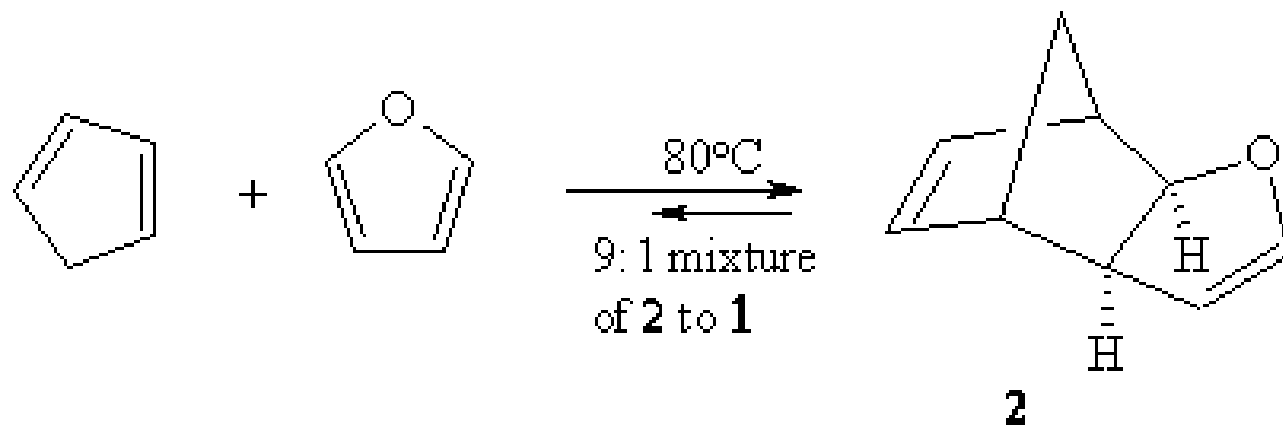
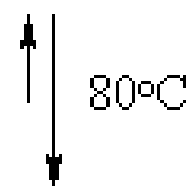
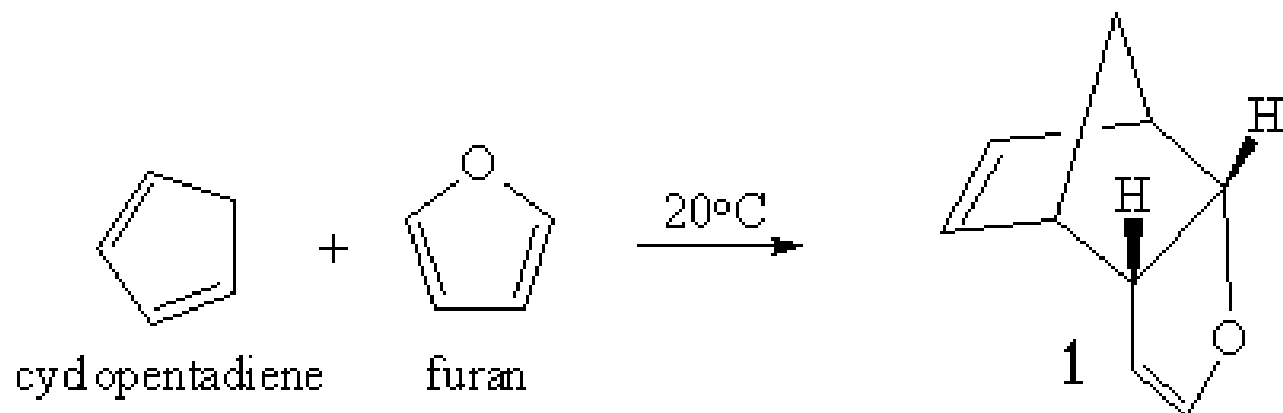
Cicloadiciones exo:

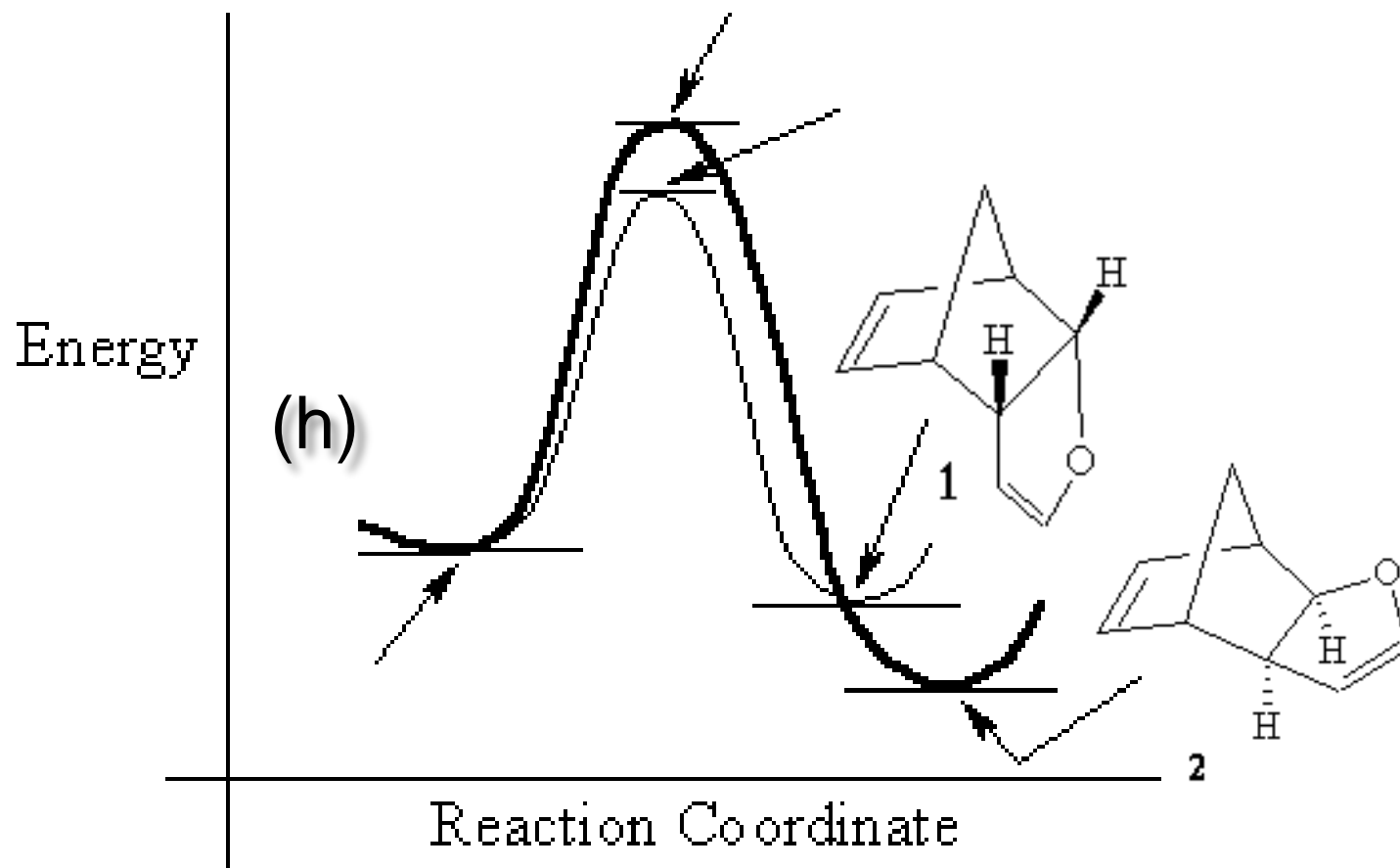


Cicloadiciones endo:









RETRO DIELS-ALDER

