

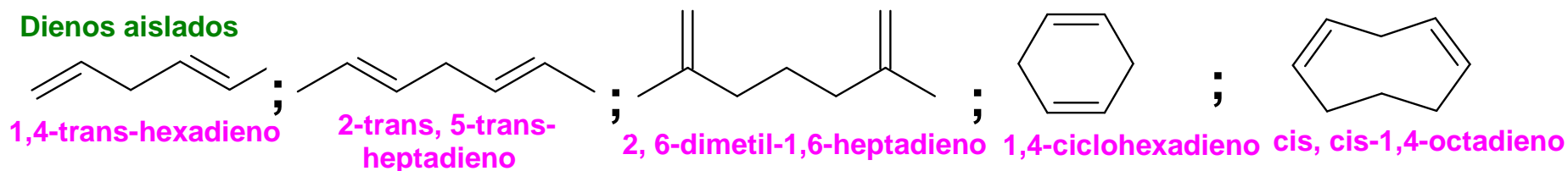
Objetivos**DIENOS CONJUGADOS**

Formular, nombrar y clasificar los diferentes tipos de dienos en función de la posición relativa de los dobles enlaces. Reconocer que ciertos alenos pueden presentar quiralidad, a pesar de que las moléculas carecen de centros quirales. Reconocer la hibridación de cada carbono en los dienos acumulados y las consecuencias geométricas que de este hecho se derivan, conectándolo con la existencia de quiralidad. Extender estas ideas a los polienos acumulados relacionándolo con la quiralidad y la diasteromería cis-trans en función del número de dobles enlaces acumulados. Estudiar como la presencia de dobles enlaces conjugados trae consigo un incremento de la estabilidad de la molécula y razonar a que se debe este fenómeno. Deducir de la estructura electrónica de los dienos conjugados sus propiedades químicas y explicar la aparente paradoja de que a pesar de que los dienos conjugados son más estables que los aislados, los primeros reaccionan más rápido frente a los electrófilos. Observar que las adiciones electrófilas sobre los dienos conjugados pueden conducir a dos productos de adición denominados producto (1,2) y producto (1,4), introduciendo los conceptos de control cinético y control termodinámico como elementos de control de la proporción de estos dos tipos de compuestos. Reconocer que las cicloadiciones (2+4) son una de las más importantes reacciones de los dienos conjugados y estudiar los requisitos electrónicos y geométricos indispensables para que la reacción progrese con buen rendimiento. Destacar los aspectos estereoquímicos de la reacción de Diels-Alder y su importancia sintética. Finalmente, conocer la polimerización de los dienos que conduce en la naturaleza a la formación del caucho natural y en el laboratorio a la síntesis de cauchos sintéticos, resaltando la importancia industrial de estos productos y su impacto en la vida cotidiana.

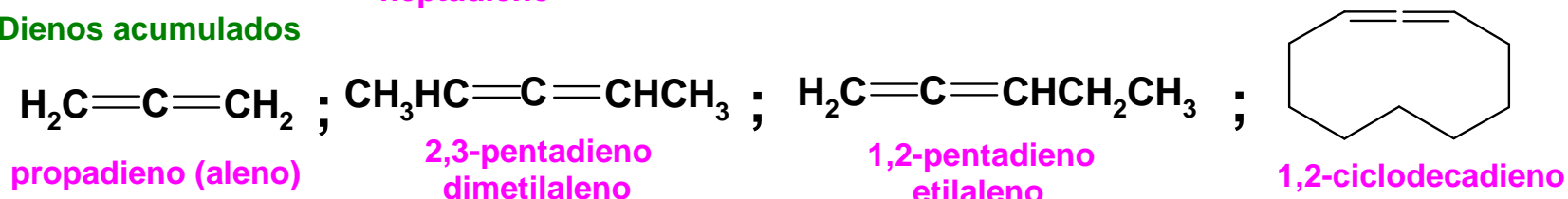
DIENOS CONJUGADOS

Dienos: clasificación y nomenclatura

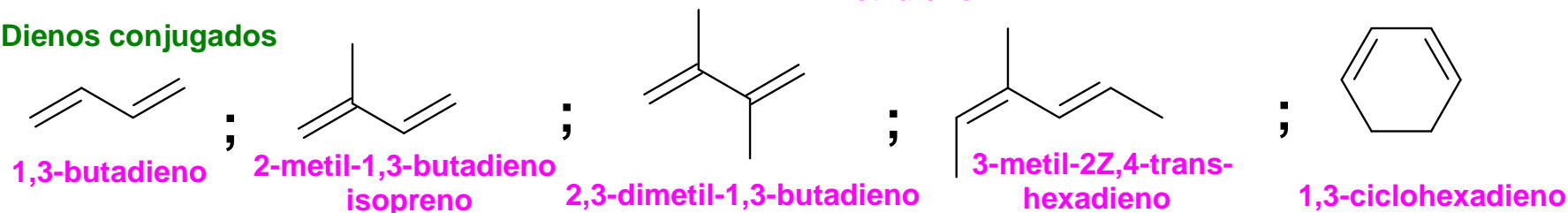
Dienos aislados



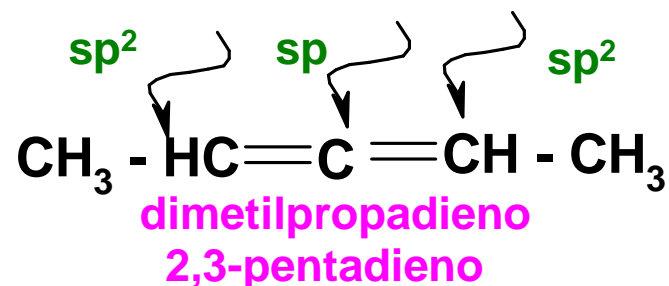
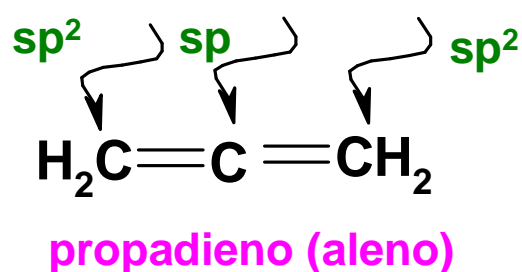
Dienos acumulados

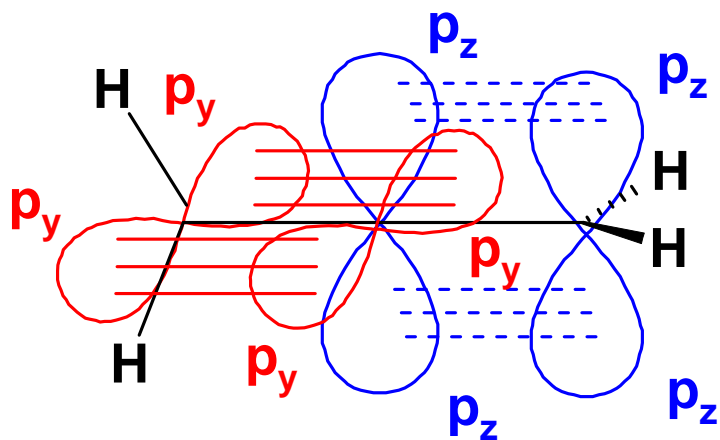


Dienos conjugados



Dienos acumulados: alenos y cumulenos

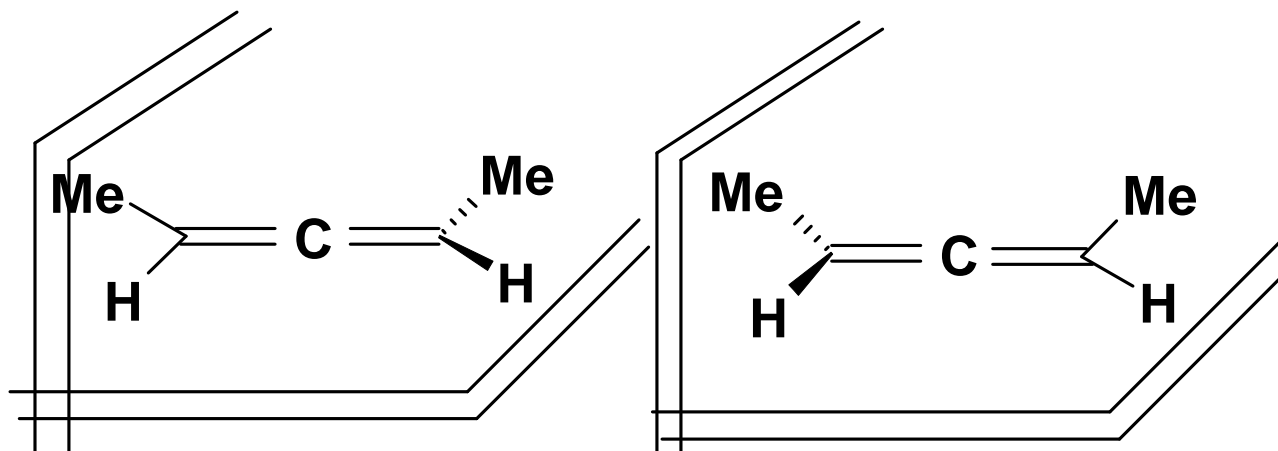




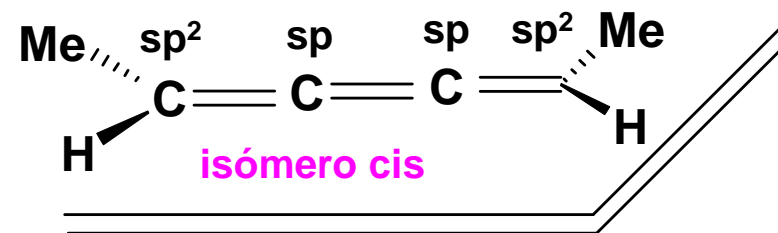
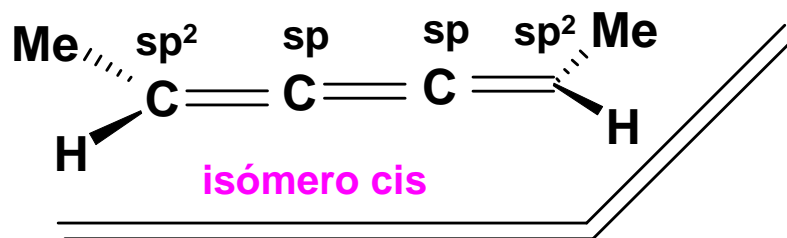
Los planos de los enlaces pi se hallan perpendiculares entre si



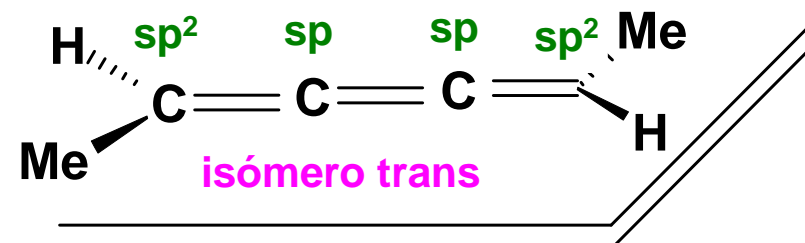
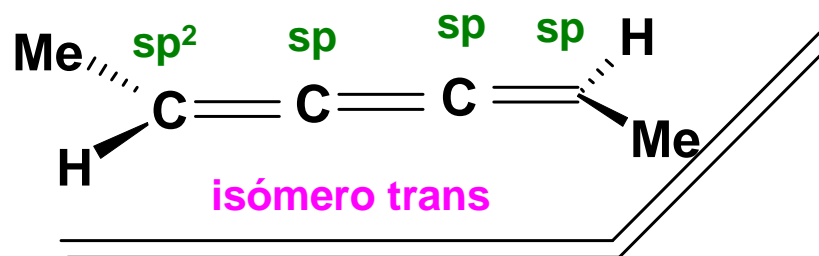
Los H de la izquierda están en un plano perpendicular al que se hallan los H de la derecha



El 2,3-pentadieno no tiene centros quirales
 Imágenes especulares no superponibles
 El 2,3-pentadieno existe como dos enantiómeros



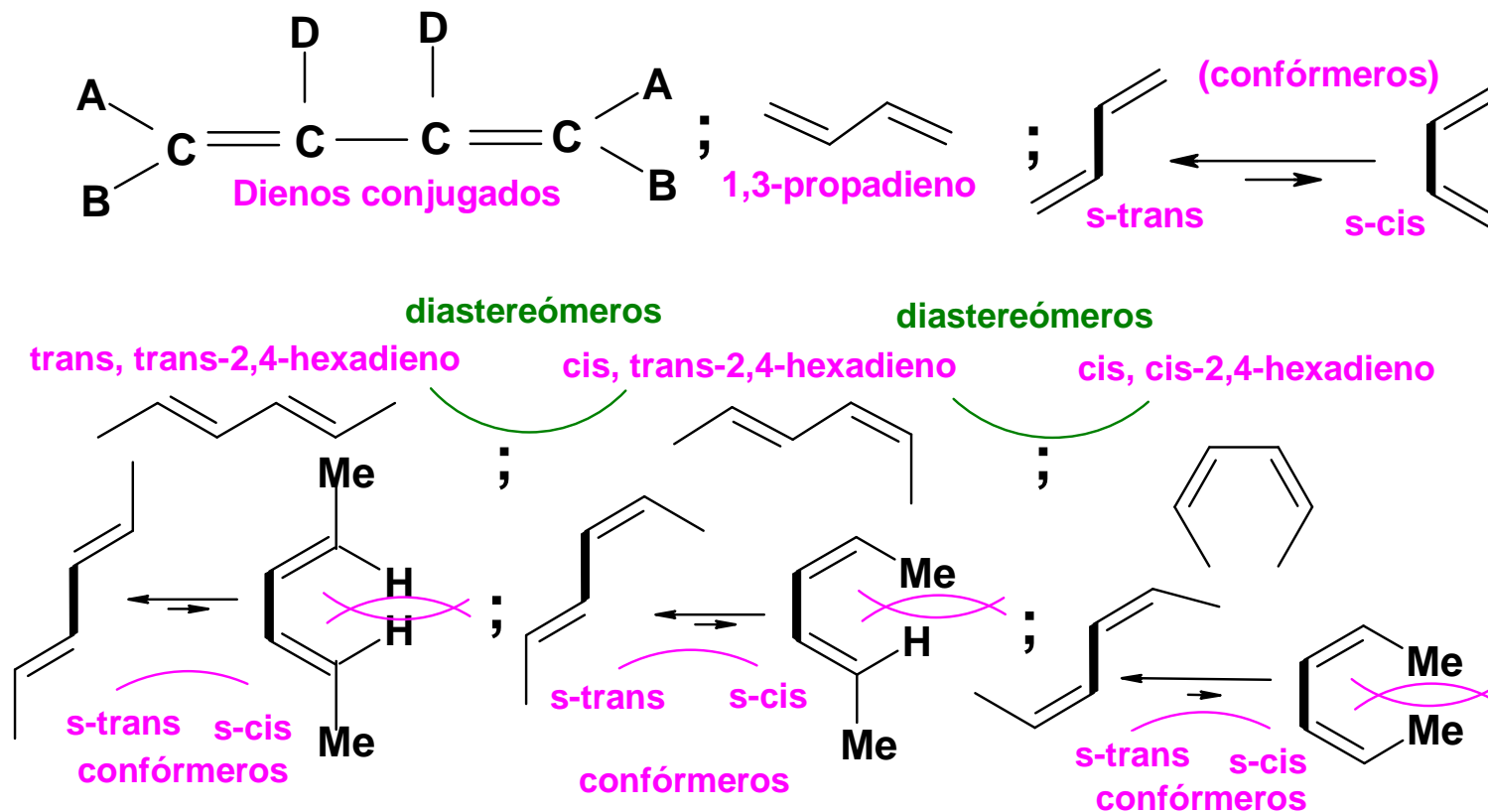
Imágenes especulares superponibles. No son enantiómeros; son el mismo compuesto. Tiene un diastereómero trans(ver abajo)



Imágenes especulares superponibles. No son enantiómeros; son el mismo compuesto, diastereómero del cis anterior

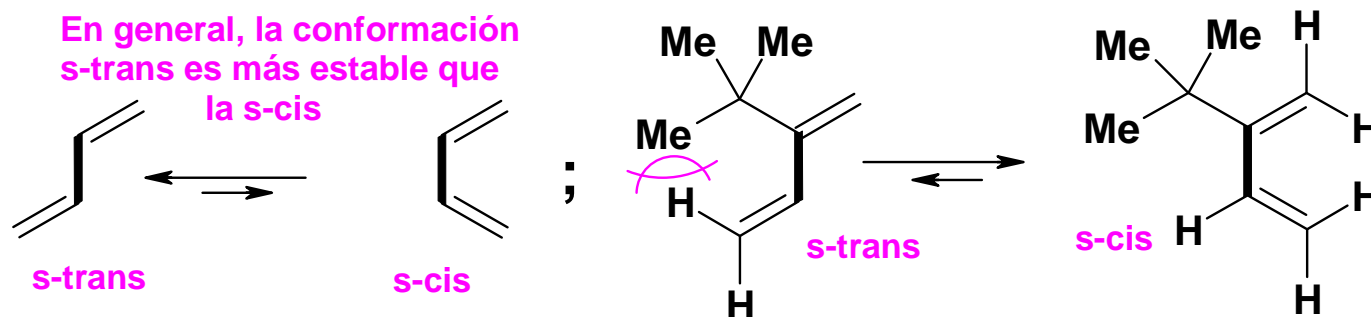
- (1) Los cumulenos con número par o impar de dobles enlaces que tengan dos sustituyentes idénticos en uno de los dos átomos de carbono extremos no presentan ningún tipo de estereoisomería.
- (2) Los cumulenos con número par de dobles enlaces si tienen dos sustituyentes diferentes sobre los carbonos terminales presentan quiralidad y existen como una pareja de enantiómeros, a pesar de que no tienen centros quirales.
- (3) Los cumulenos con número impar de dobles enlaces si tienen dos sustituyentes diferentes sobre los carbonos terminales existen como dos diastereómeros cis y trans.

Dienos conjugados: conformeros s-cis y s-trans

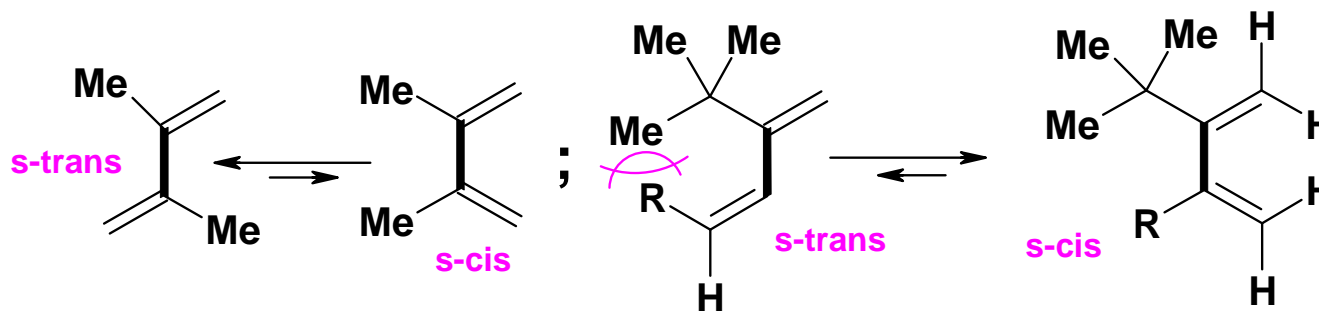


En los equilibrios conformacionales s-trans y s-cis, el porcentaje de forma s-trans siempre es, en general, superior al de la forma s-cis, pero los valores dependen mucho de la estructura del dieno y de la temperatura. Así, a 27°C (300K) el 1,3-butadieno existe en un 90,5% de forma s-trans y 9,5% de s-cis, con una energía de activación de 4,3 kcal / mol, pero si se efectúa el cálculo a 500 K, el porcentaje de forma s-cis asciende hasta el 20,5%. La forma s-cis es mucho más difícil de adoptar para el cis, cis-2,4-hexadieno, puesto que ello obliga a enfrentar dos grupos voluminosos como son los metilos. Cuando los sustituyentes a enfrentar son cada vez más voluminosos (caso de grupos fenilo), se puede dar el caso de que el dieno sólo exista en la forma s-trans.

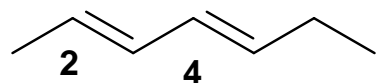
Aunque los conformeros s-trans son más estables generalmente que los s-cis, el grado, tipo y posición de la sustitución puede afectar de manera importante al porcentaje de cada uno de los conformeros, llegando incluso a hacer que en ciertas ocasiones, el conformero s-cis sea más estable que el s-trans. Esto es lo que ocurre con dienos como el 2-ter-butil-butadieno que reacciona con anhídrido maleico muy rápidamente, reflejando la mayor estabilidad del conformero s-cis que la del trans debido a la interacción Me-H existente en el conformero s-trans y ausente en el s-cis:



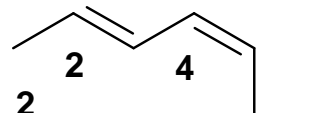
La situación de dos metilos sobre las posiciones C-2 y C-3 no afectan demasiado desde el punto de vista estérico, pero si en el aspecto electrónico, de modo que la sustitución en estas posiciones acelera la reacción mostrando que el problema estérico es mínimo. La situación se vuelve más compleja cuando existe un grupo voluminoso sobre C-2 y otro también voluminoso sobre C-4, pues en este caso el conformero s-cis se vuelve mucho más estable de lo habitual, lo que se traduce en un incremento de la velocidad de la cicloadición:



2-trans, 4-trans-heptadieno

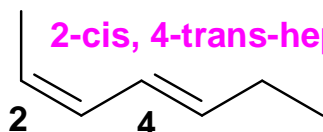


2-trans, 4-cis-heptadieno

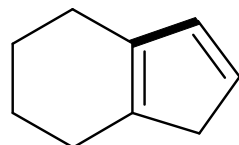
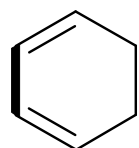
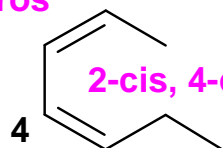


Diastereómeros

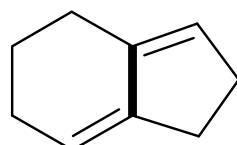
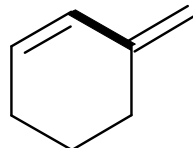
2-cis, 4-trans-heptadieno



2-cis, 4-cis-heptadieno

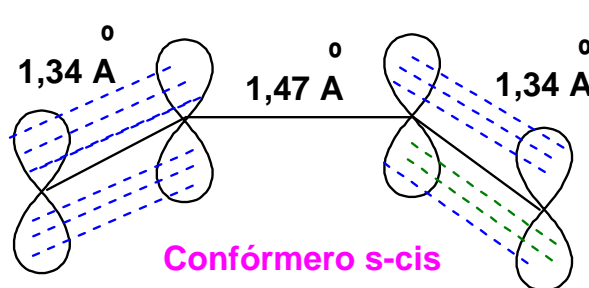
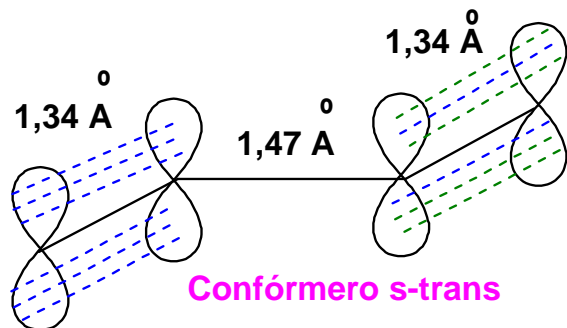


dienos s-cis



dienos s-trans

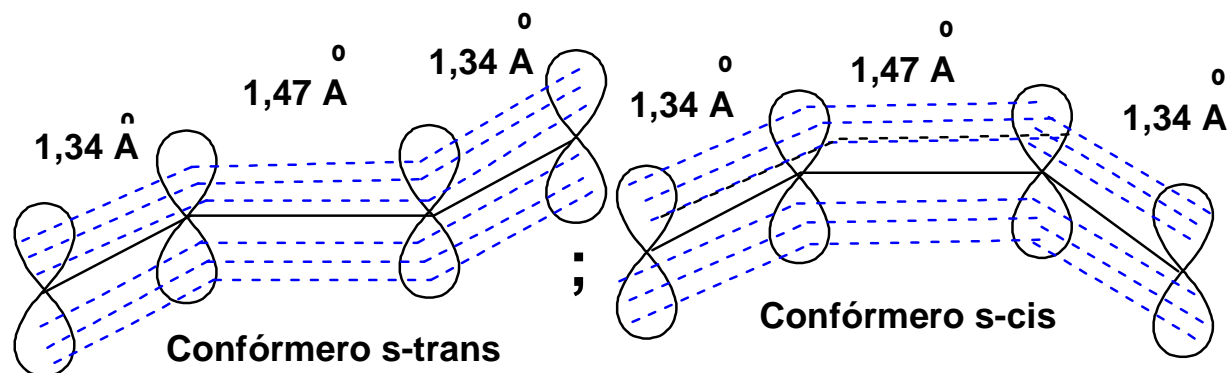
Estructura de los dienos conjugados



Cuando el dieno conjugado no es simétrico como ocurre con el 2,4-heptadieno, pueden existir cuatro diastereómeros en lugar de tres como antes y cada uno de ellos a su vez, puede existir como dos conformeros s-trans y s-cis en equilibrio, cumpliéndose también que en general, el s-trans es el más estable.

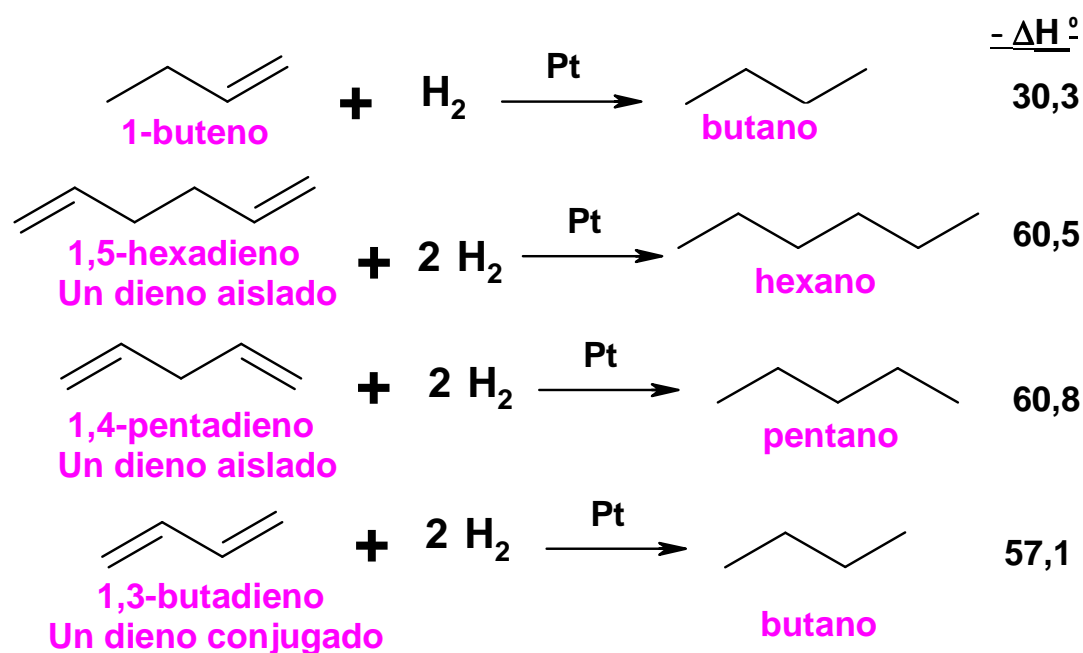
Los dienos conjugados cíclicos no pueden cambiar de conformación y por ello sólo existen en uno de los dos posibles conformeros.

Los orbitales p son paralelos y por ello los cuatro C de los dos dobles enlaces son coplanares y los enlaces C-C forman entre sí ángulos de 120°. La longitud de los enlaces π es similar a la de los alquenos, pero el enlace σ C-C central mide sólo (1,47 Å) y es más corto que el de un alcano que mide (1,54 Å).

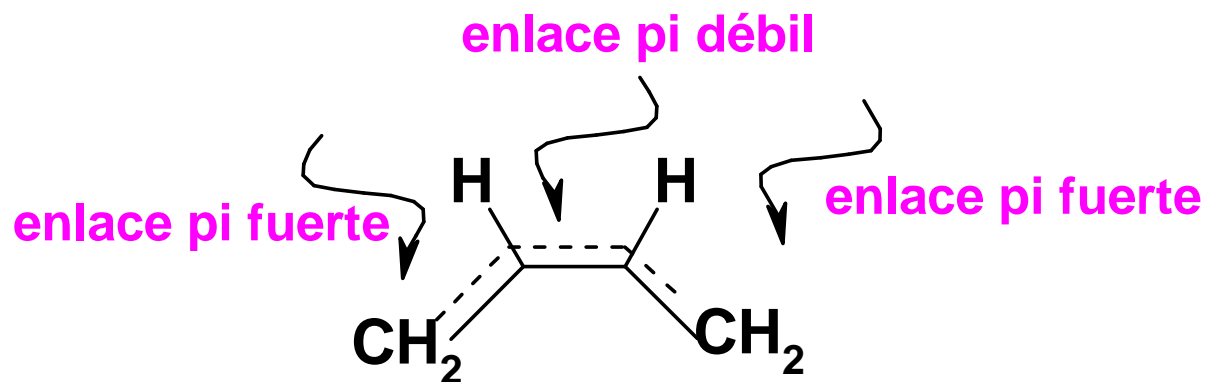


El solapamiento de los orbitales p no sólo se extiende a la formación de los dobles enlaces π , sino que además existe un cierto solapamiento de estos orbitales de manera que también se solapan los orbitales p centrales, lo que le da al enlace sigma central un cierto carácter de doble enlace.

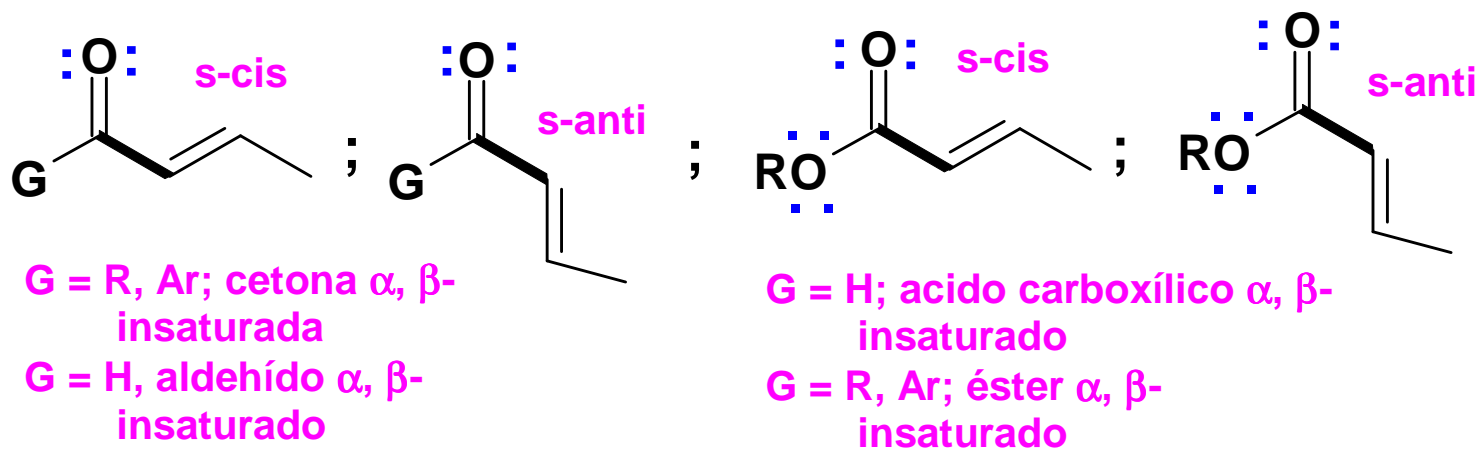
Estabilidad de los dienos conjugados



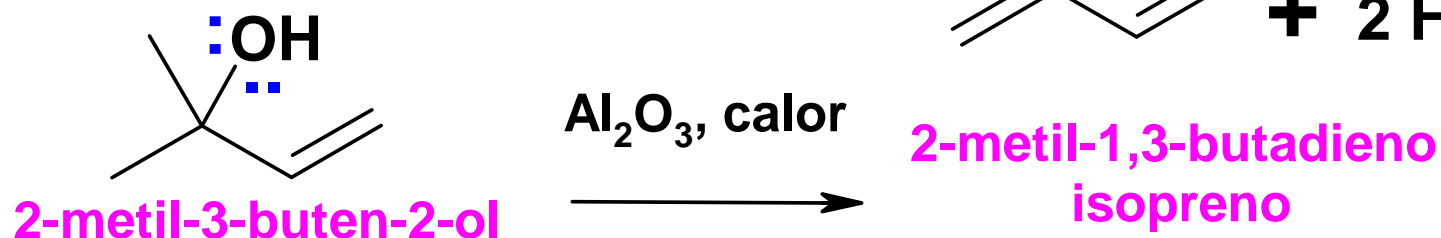
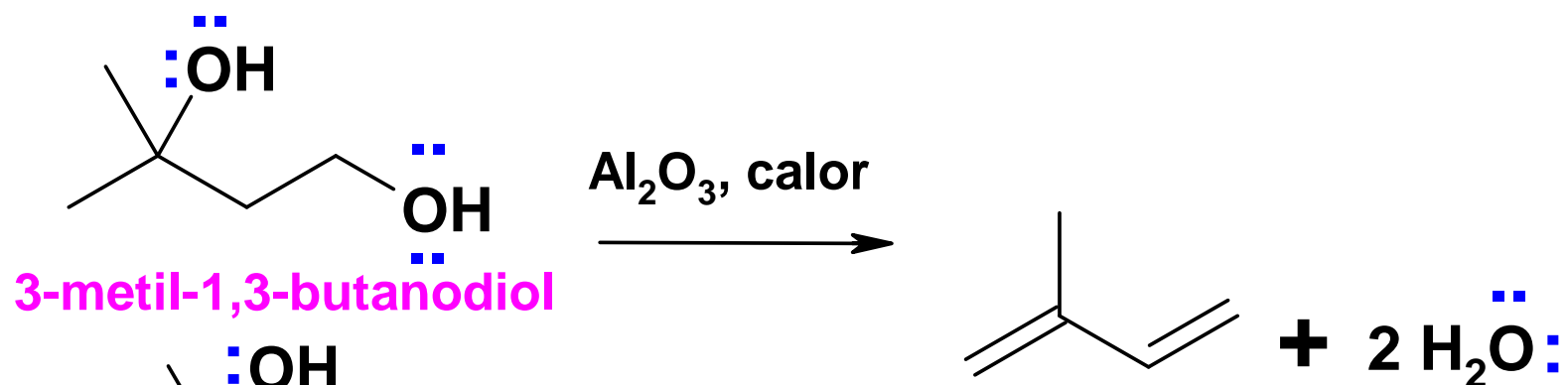
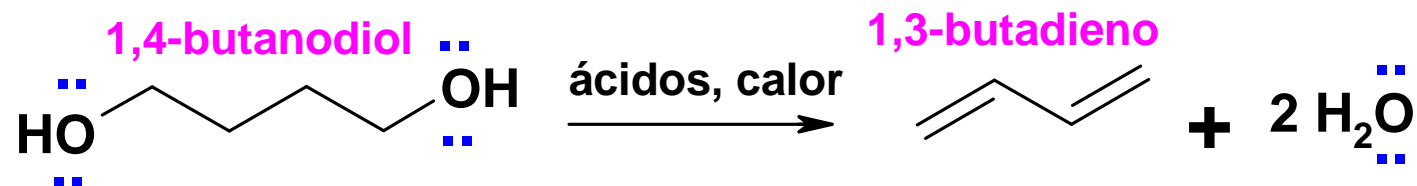
La deslocalización de los 4 electrones π de los dobles enlaces entre los 4 carbonos, proporciona una mayor estabilidad a los dienos conjugados en relación a los dienos aislados, que se refleja en sus menores valores para los calores de hidrogenación. Así, el 1,4-pentadieno (un dieno aislado) tiene un ΔH° que es prácticamente doble del presentado por el 1-buteno (un alqueno), y lo mismo ocurre con los dienos 1,5-hexadieno y el 1,4-pentadieno. El dieno 1,3-butadieno tiene un ΔH° inferior (3,5 kcal/mol) al doble del 1-buteno, porque es conjugado y ello da idea de su mayor estabilidad, que se atribuye a la energía de resonancia que presentan los dienos conjugados.



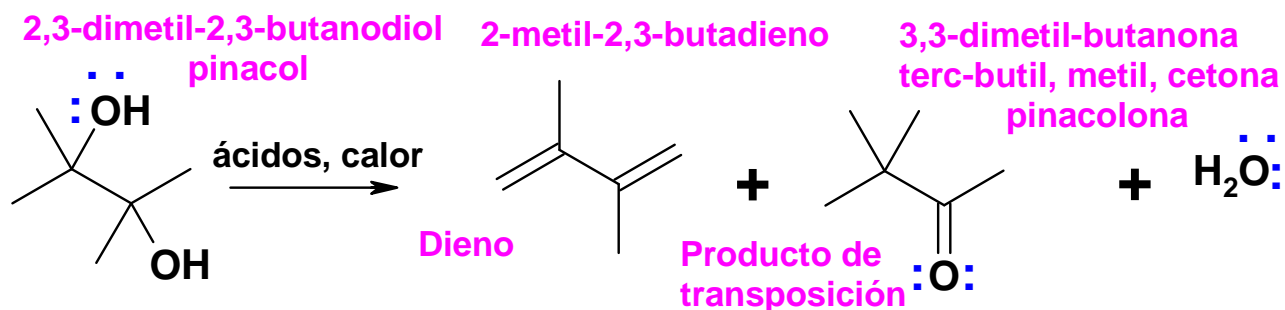
Se puede afirmar que un dieno conjugado está formado por dos enlaces pi fuertes (los de los dobles enlaces) y un enlace pi débil (el enlace sencillo). Estas conclusiones relativas a la estabilidad y a la estructura de los dienos conjugados, pueden extenderse a todas aquellas sustancias que presentan dobles enlaces tipo p conjugados, tales como cetonas, aldehídos, ácidos carboxílicos, ésteres, amidas, etc., α , β -insaturados:



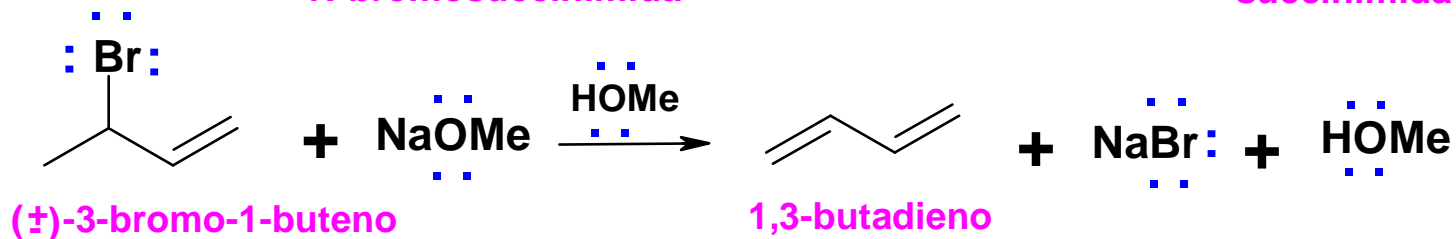
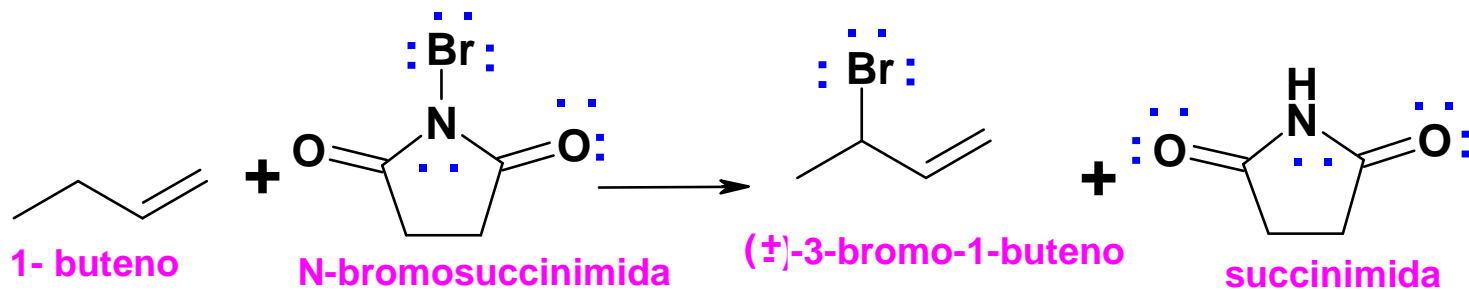
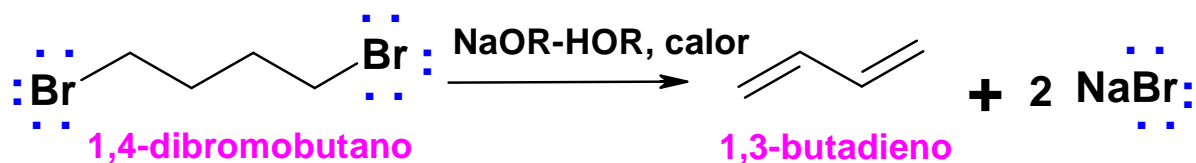
Preparación de dienos conjugados

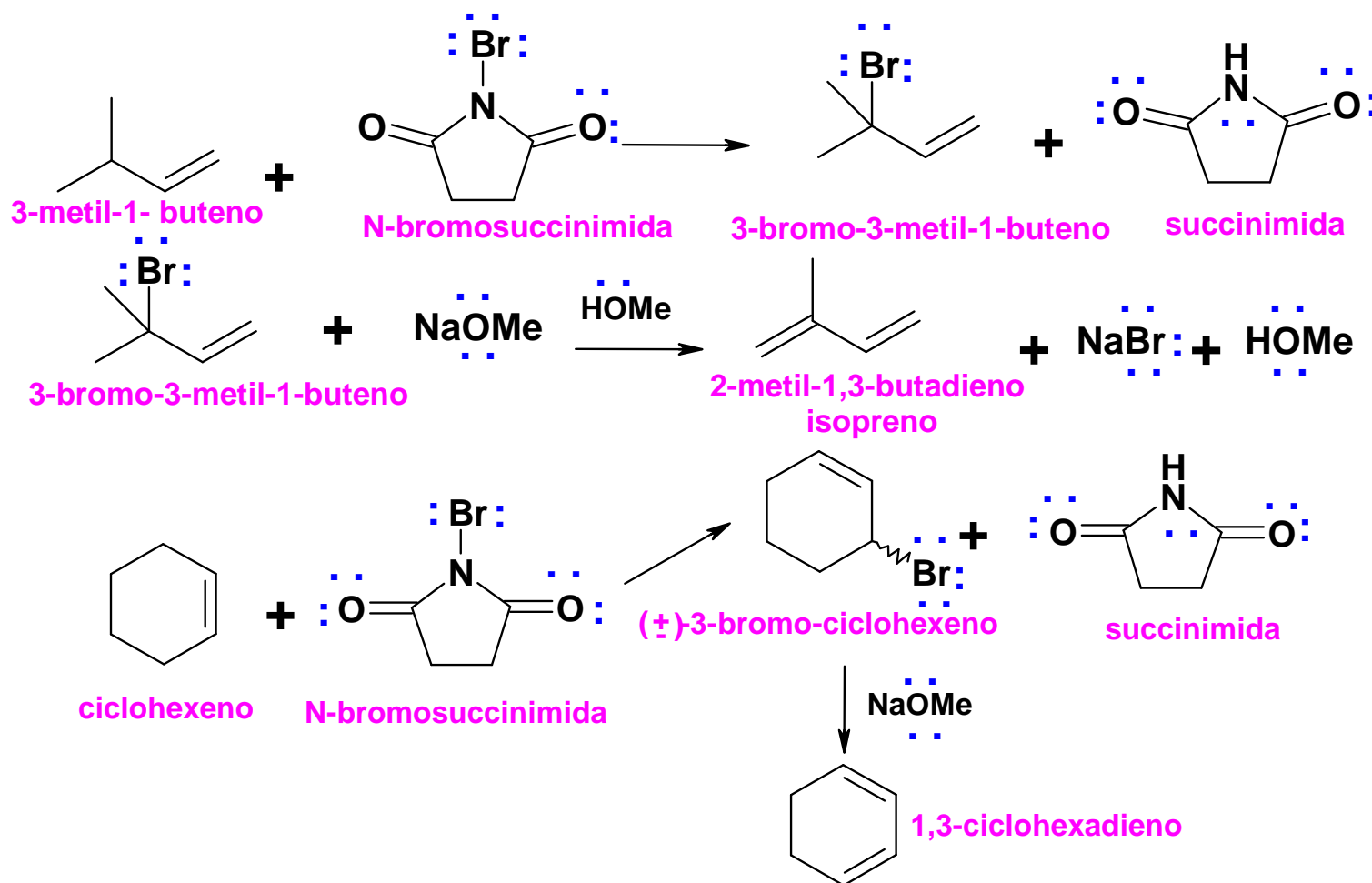


El uso de 1,4-glicoles o alcoholes alílicos para producir dienos es muy útil. Sin embargo, no deben emplearse los 1,2-glicoles pues suelen dar, junto al dieno deseado, otros productos de transposición en proporciones variables que pueden llegar a ser el producto principal de la reacción.



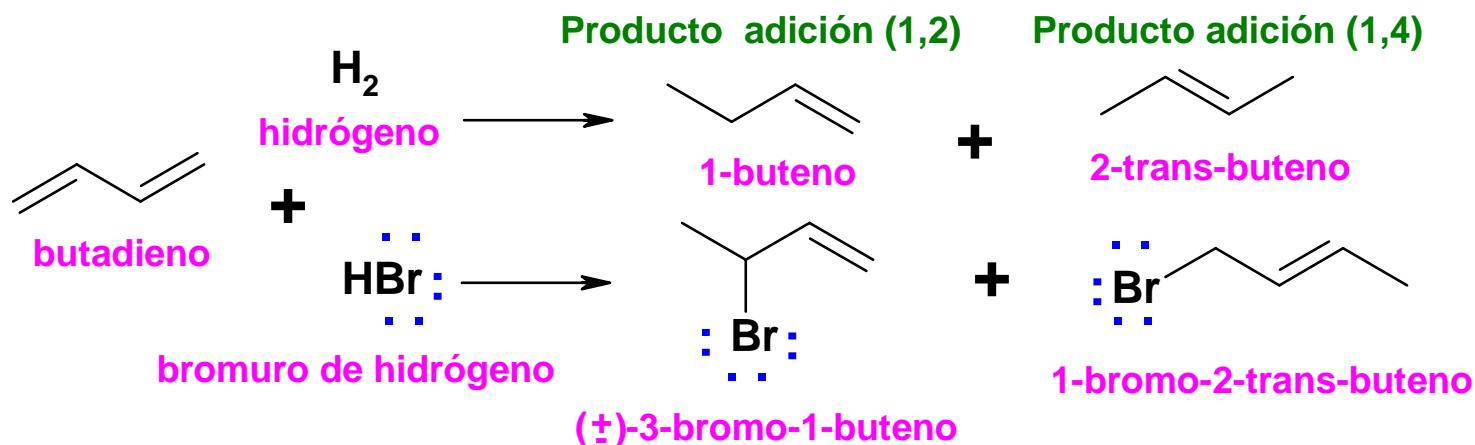
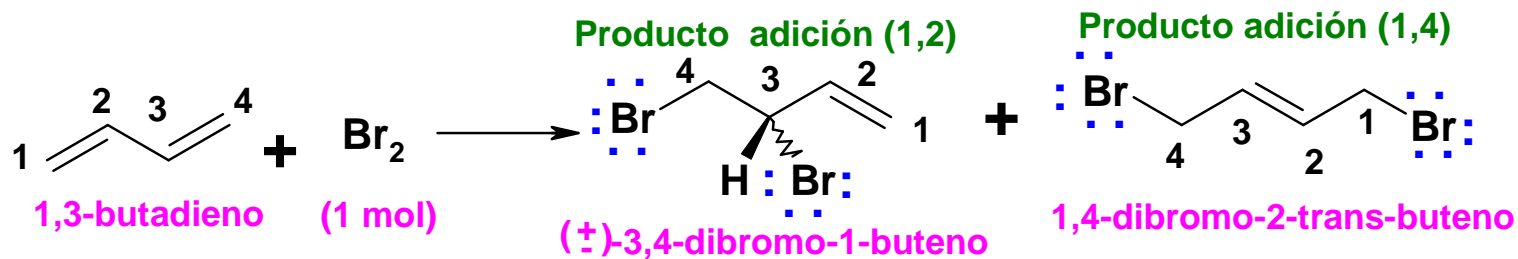
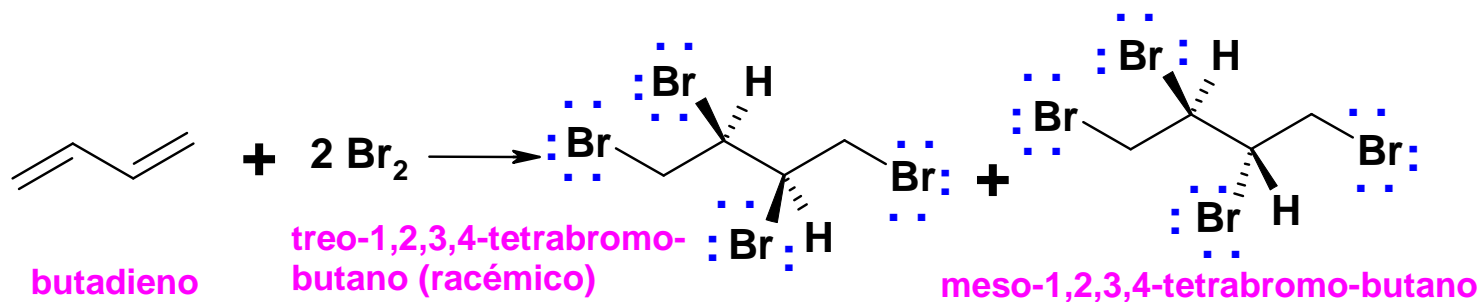
Preparación a partir de derivados halogenados

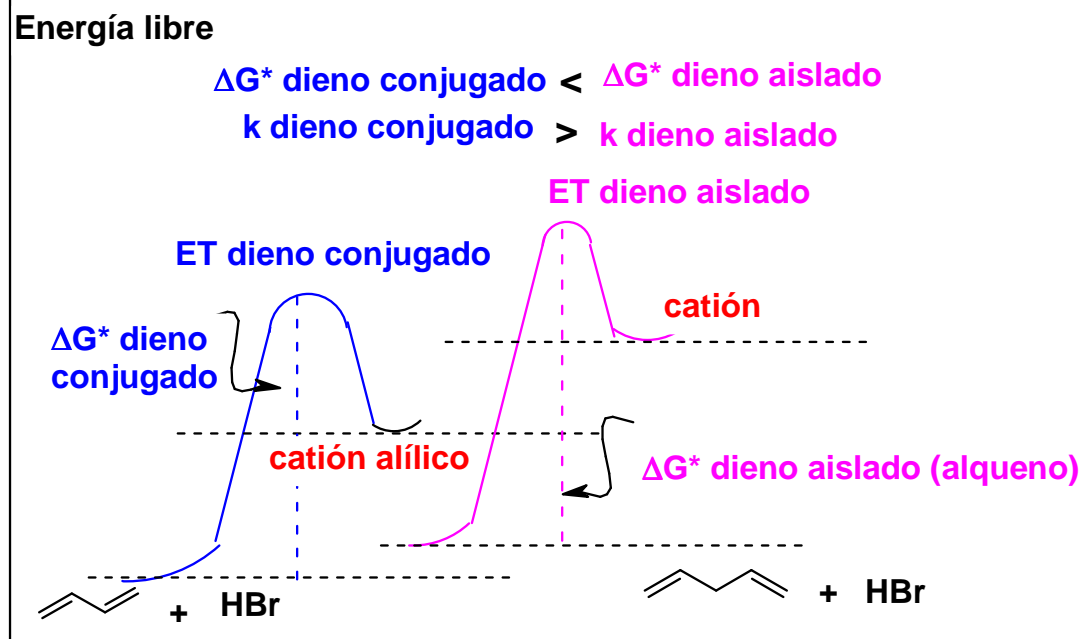




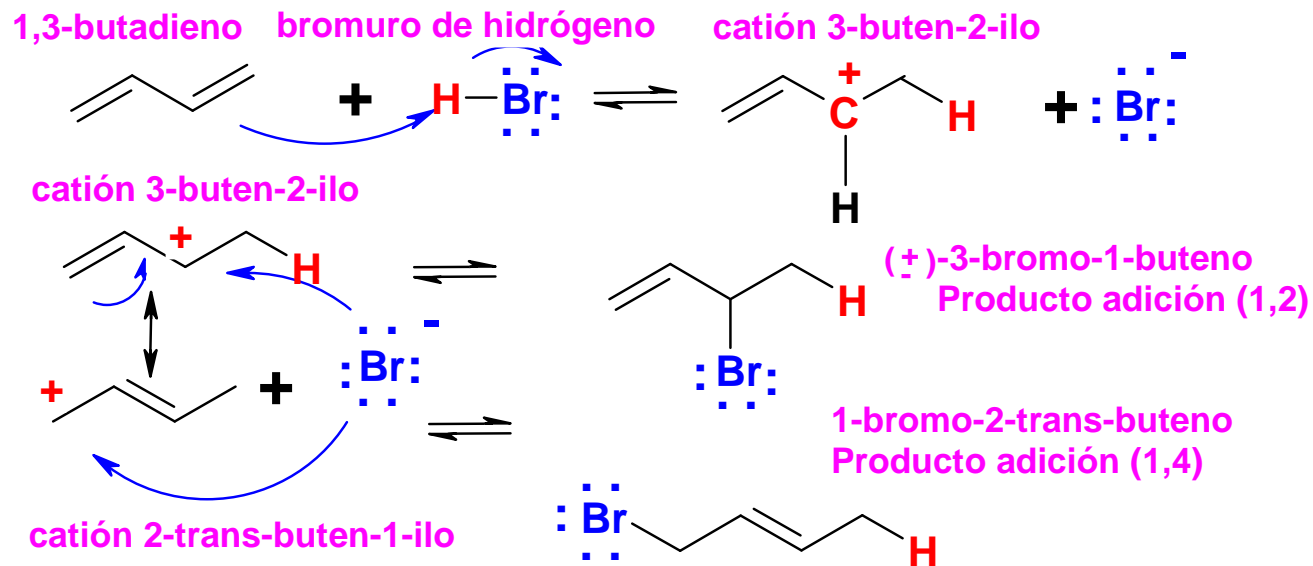
Reacciones de adición electrófila de los dienos conjugados

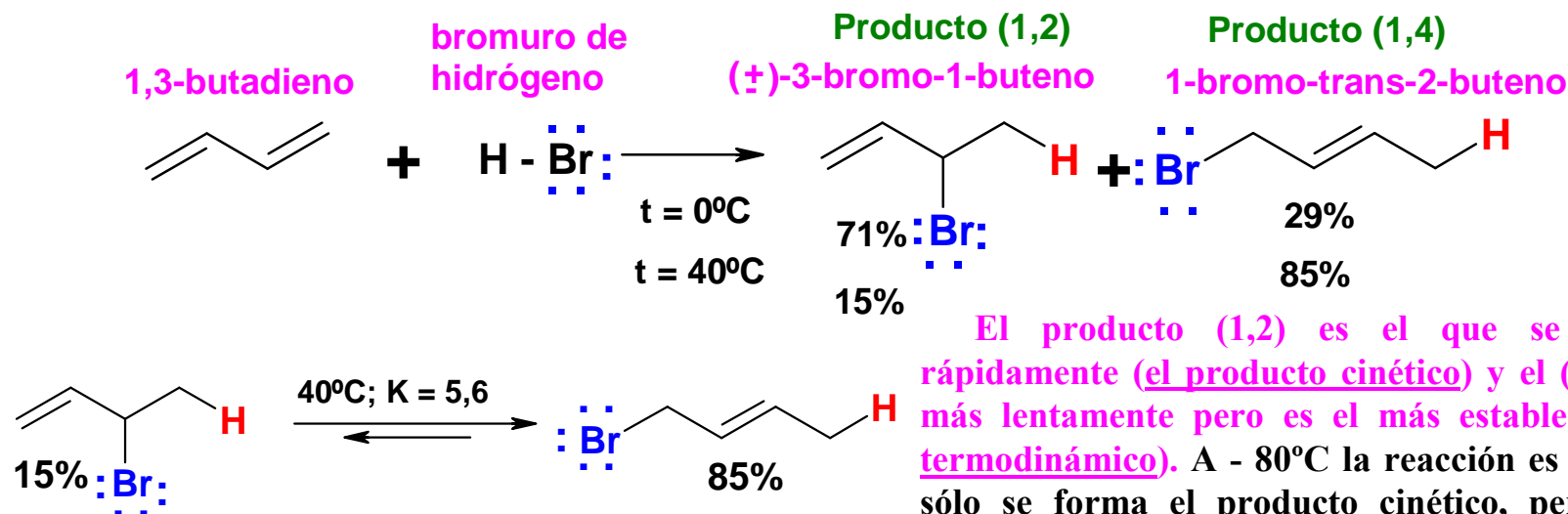
A pesar de que los dienos conjugados son más estables que los dienos aislados reaccionan muy fácilmente frente a los electrófilos y por consiguiente más rápidamente que los alquenos. Se debe a que la E_A de estas reacciones es muy baja, pues se forman intermedios tipo catión alílico estabilizados por resonancia.





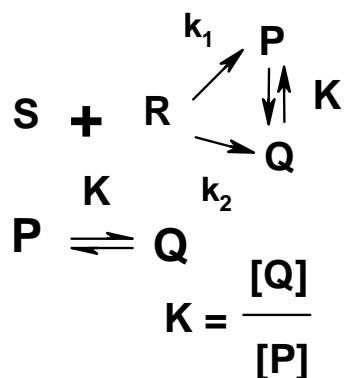
Coordenada de Reacción





El producto (1,2) es el que se forma más rápidamente (el producto cinético) y el (1,4) se forma más lentamente pero es el más estable (el producto termodinámico). A -80°C la reacción es irreversible y sólo se forma el producto cinético, pero a 40°C la reacción es reversible y predomina el más estable, es decir, el termodinámico, que se forma más lentamente.

Control cinético y termodinámico

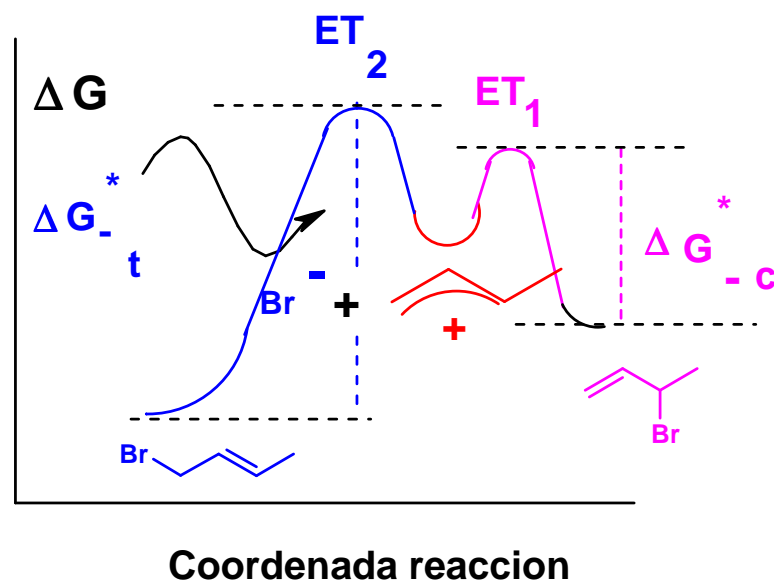
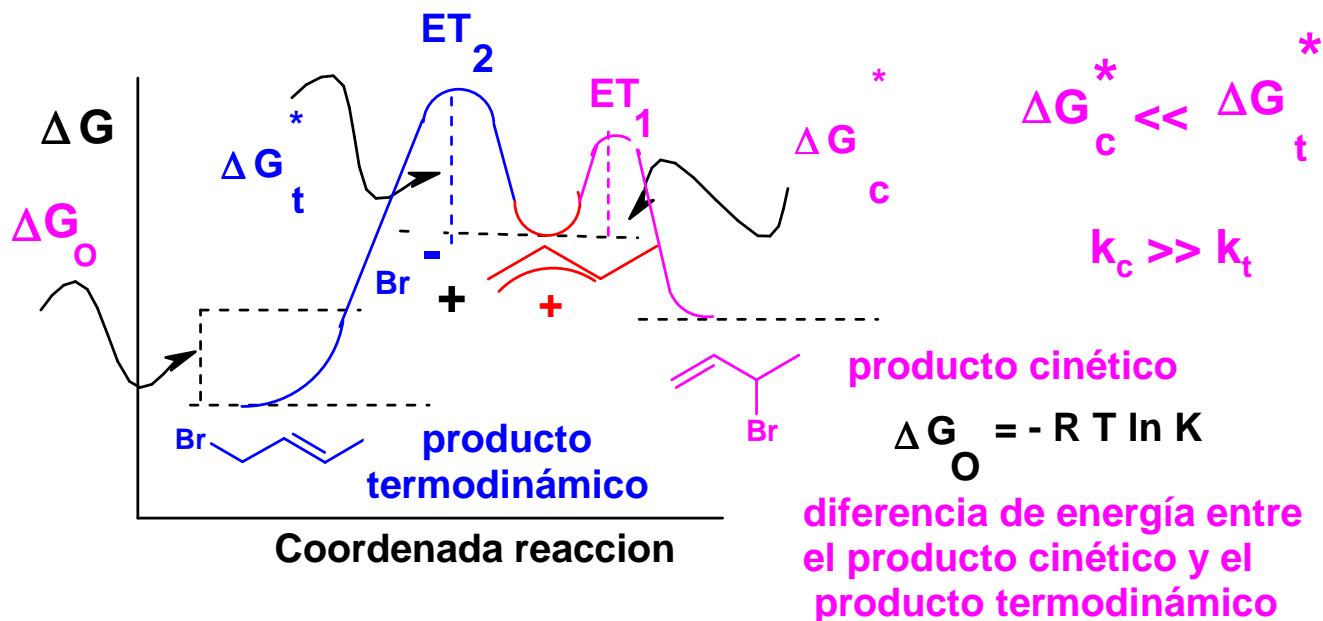


$k_1 \gg k_2$; P es el producto del control cinético

K grande; Q es el producto del control termodinámico

K = constante equilibrio

Cada vez que estemos en presencia de un esquema de reacciones como el que figura al margen, es posible obtener mayoritariamente uno de los dos posibles productos ajustando las condiciones experimentales. Así, trabajando a bajas temperaturas y tiempos cortos de reacción, favoreceremos siempre la formación del producto de control cinético, o sea el que se forma más rápidamente (en nuestro caso P). Por el contrario, si efectuamos la reacción a temperaturas altas y damos un tiempo largo a la reacción, siempre obtendremos mayoritariamente el producto más estable, o sea el producto resultante del control termodinámico (en nuestro ejemplo Q) que se forma más lentamente.



El gráfico anterior permite interpretar por qué largos periodos de tiempo favorecen la formación del producto de control termodinámico. Veamos ahora por qué la elevación de temperaturas también actúa en el mismo sentido y para ello aplicaremos la ecuación de Arrhenius.

$$k = A \cdot e^{(-E_A/RT)} ; k_2 / k_1 = e^{(-E_A/R) (\Delta T / T_1 T_2)};$$

Para una reacción dada, un incremento de la temperatura ($\Delta T = T_2 - T_1$) provoca un aumento en la velocidad del proceso (k). Consideremos a continuación dos reacciones químicas que vamos a efectuar a diferentes temperaturas (T_1 y T_2) y que tienen diferentes energías de activación. Llamemos ΔE_A a la diferencia entre la mayor y la menor energía de activación, k y k' las velocidades de estas reacciones y para esta situación, se tiene:

$$k' / k = e^{(\Delta E_A/R) (\Delta T / T_1 T_2)};$$

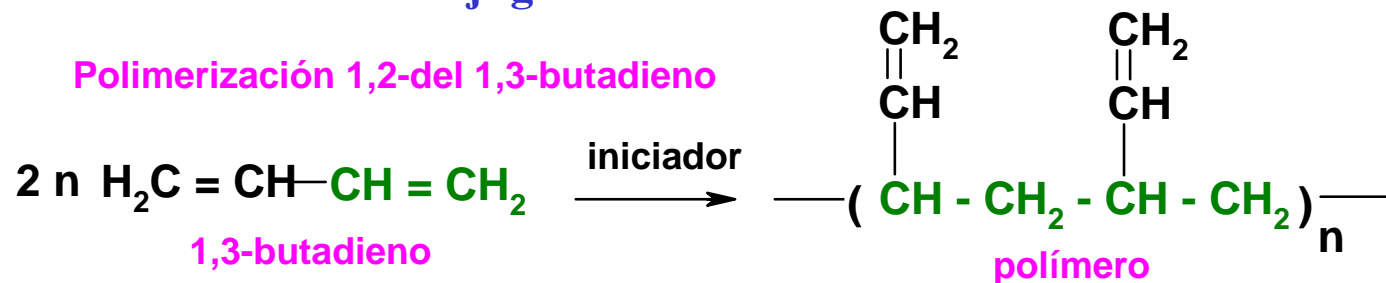
En este caso R , ΔT , T_1 y T_2 son constantes prefijadas, por lo que el cociente de velocidades sólo depende de la diferencia de energías de activación. Cuanto mayor sea la diferencia de temperaturas, tanto más elevado será el exponente y por esta razón se concluye que para una elevación concreta de temperatura en dos reacciones diferentes, se acelerará más aquella que tenga mayor energía de activación.

Aplicando esta conclusión a nuestro caso, al elevar la temperatura se acelerarán ambas reacciones, pero más la reacción de formación del producto termodinámico pues es el compuesto que se forma más lentamente. Resumiendo, para obtener mayoritariamente el producto de control cinético debemos trabajar a bajas temperaturas y cortos periodos de tiempo y para obtener el de control termodinámico debemos trabajar a altas temperaturas y elevados tiempos de reacción.

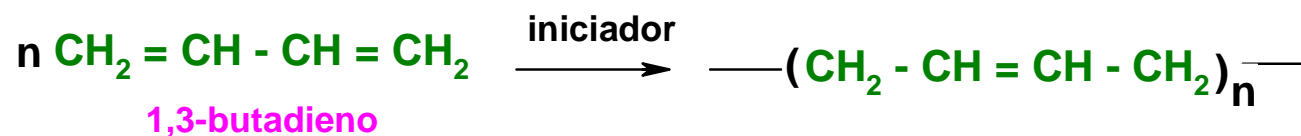
Para lograr que exista una relación adecuada entre los productos cinético y termodinámico ($P/Q = 100/1$), debe además cumplirse que la diferencia de velocidades entre ambos compuestos sea elevada, lo que arrastra que la diferencia de energías de activación sea del orden de 2,7 kcal/mol. Para lograr que domine el producto de control termodinámico (100/1) la constante de equilibrio ($K=100$; Q/P) y ello trae consigo que $-\Delta G^\circ$ (la diferencia entre las energías libres entre ambos productos sea de 2,7 kcal/mol).

Polimerización de dienos conjugados

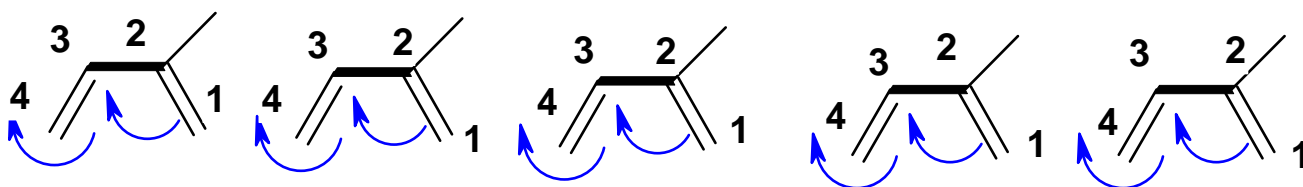
Polimerización 1,2-del 1,3-butadieno



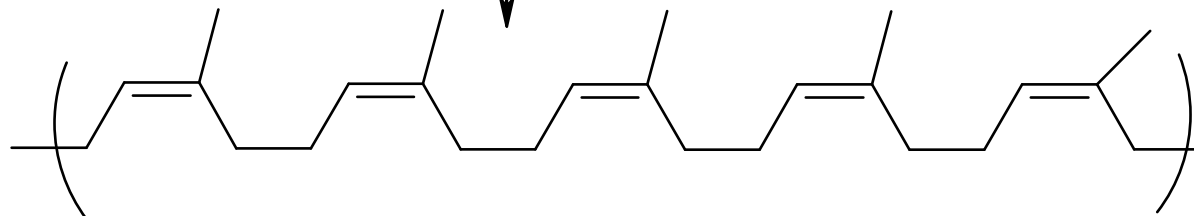
Polimerización 1,4-del 1,3-butadieno



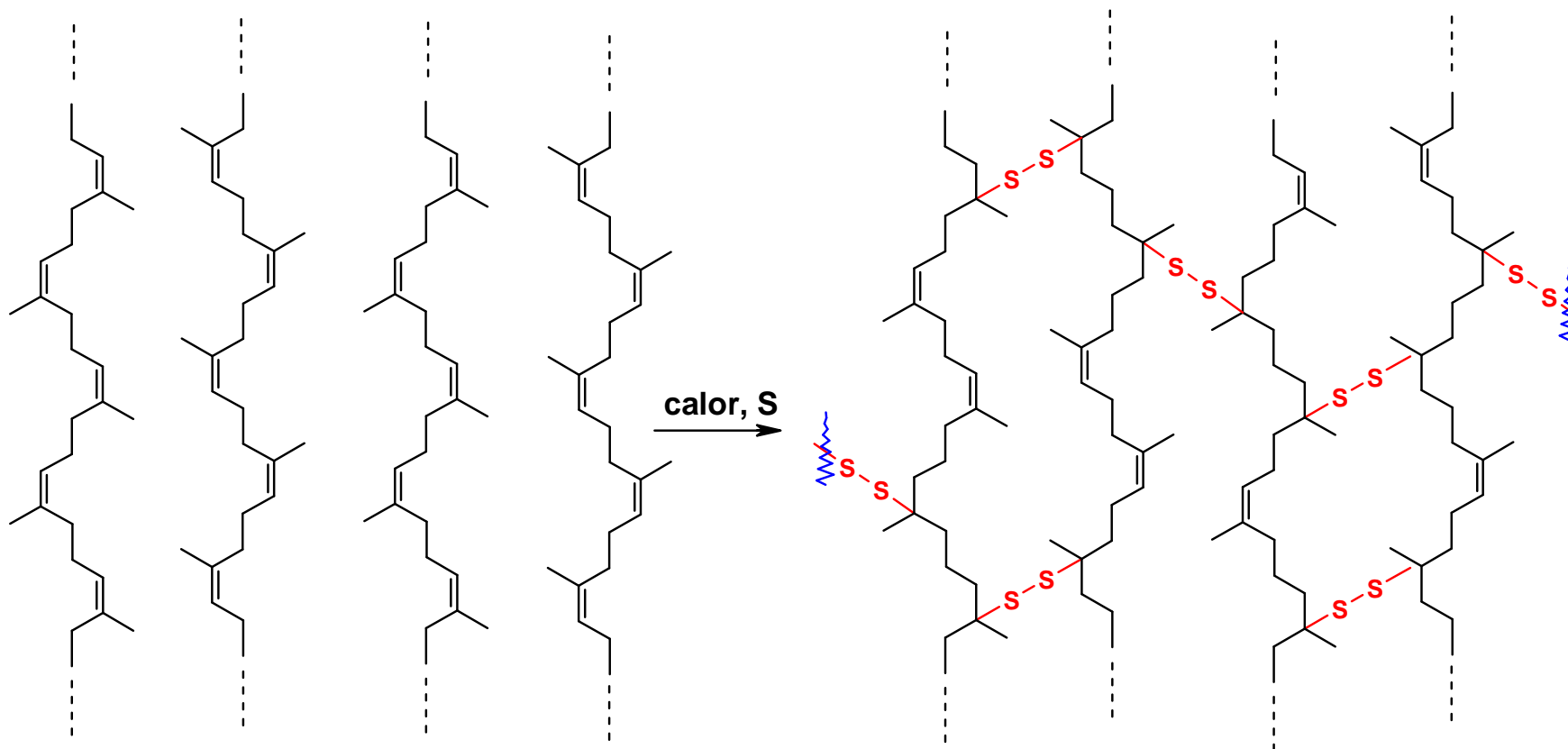
Polimerización imaginaria de unidades de s-cis-isopreno



Caucho (cis-poliisopreno)



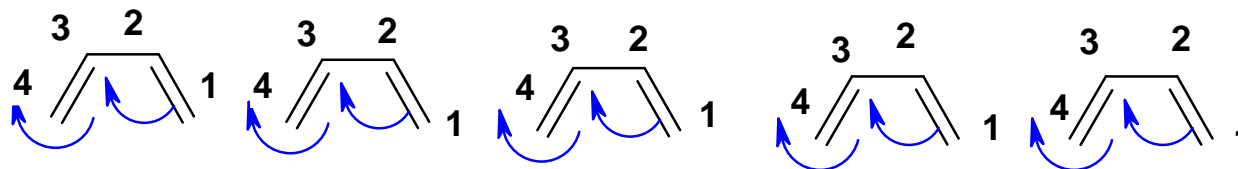
Caucho vulcanizado



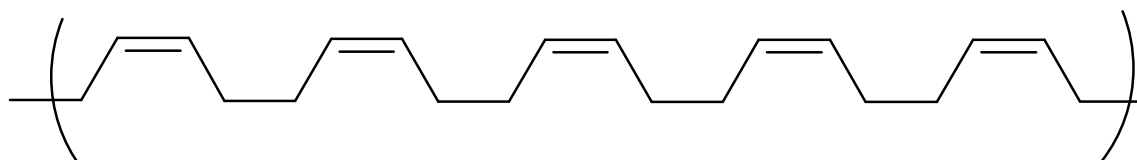
Vulcanización del caucho. Entre 1-3% de S, el caucho es blando y elástico (bandas de caucho); entre 3-10% es más duro pero flexible y es empleado para fabricar neumáticos; entre 20-30% de S es muy duro y se usa como plástico sintético duro.

Cauchos sintéticos

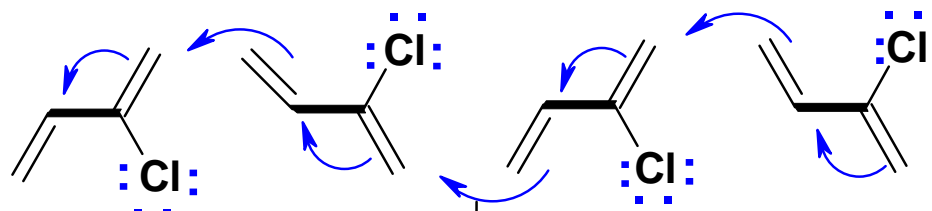
Polimerización 1,4 de unidades de s-cis-1,3-butadieno



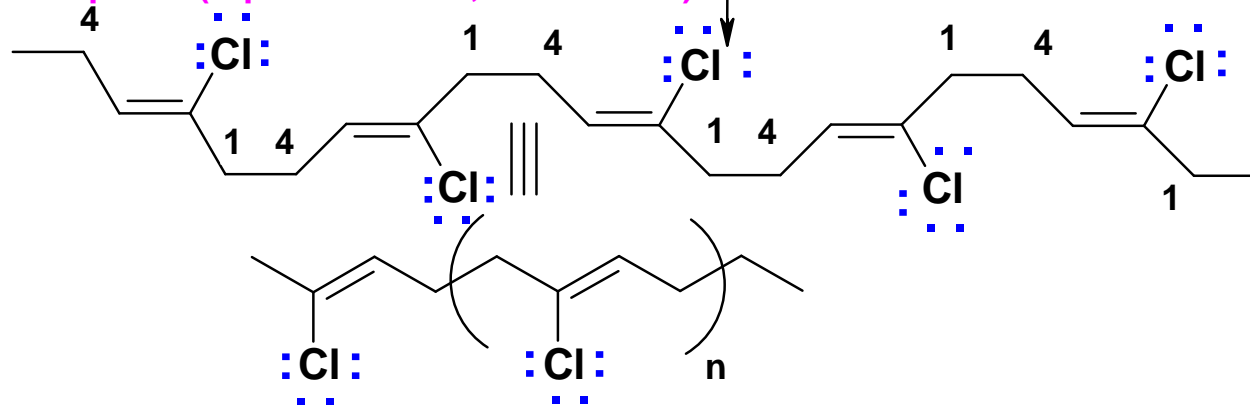
Caucho sintético
(cis-1,4-polibutadieno)



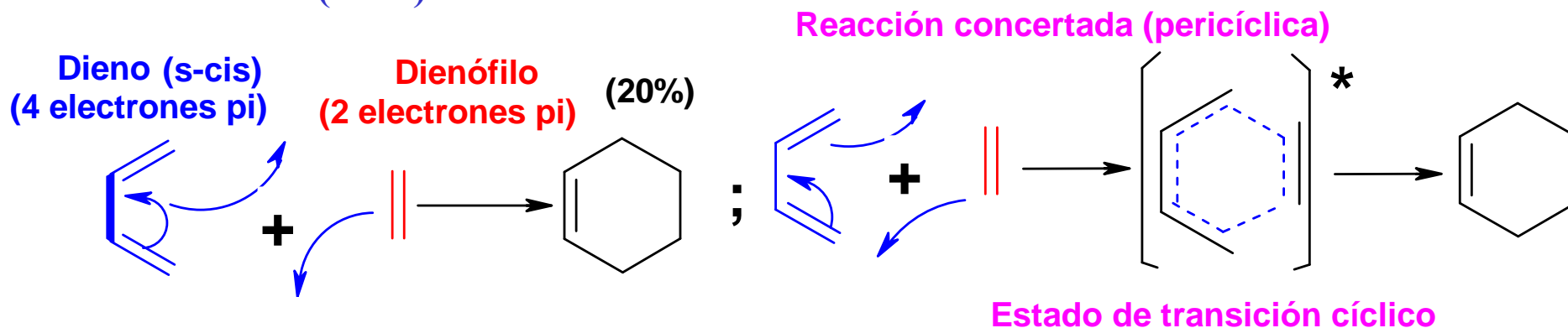
Polimerización imaginaria de unidades de s-trans-2-cloro-1,3-butadieno



neopreno (Z-poli-2-cloro-1,3-butadieno)

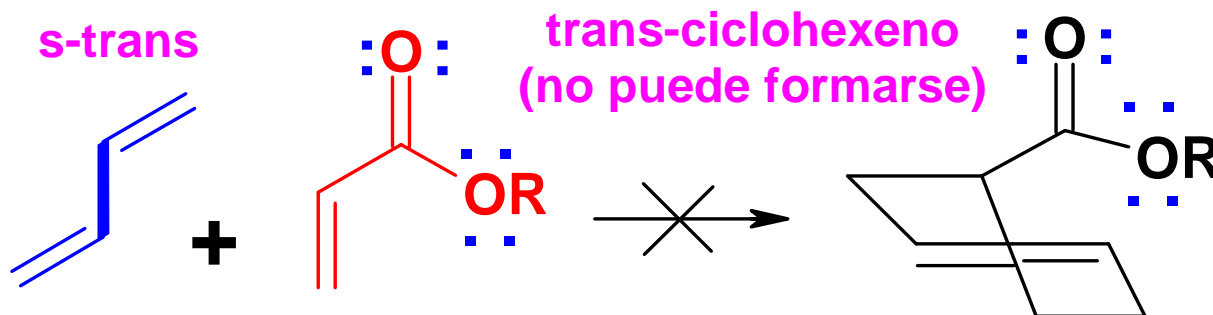
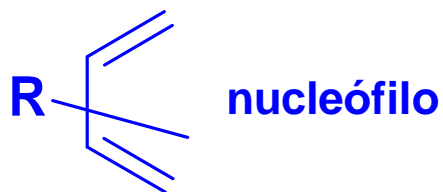


Cicloadiciones (2 + 4). Reacción de Diels-Alder



R donante electrónico
R = alquilo, OR (alcoxi)

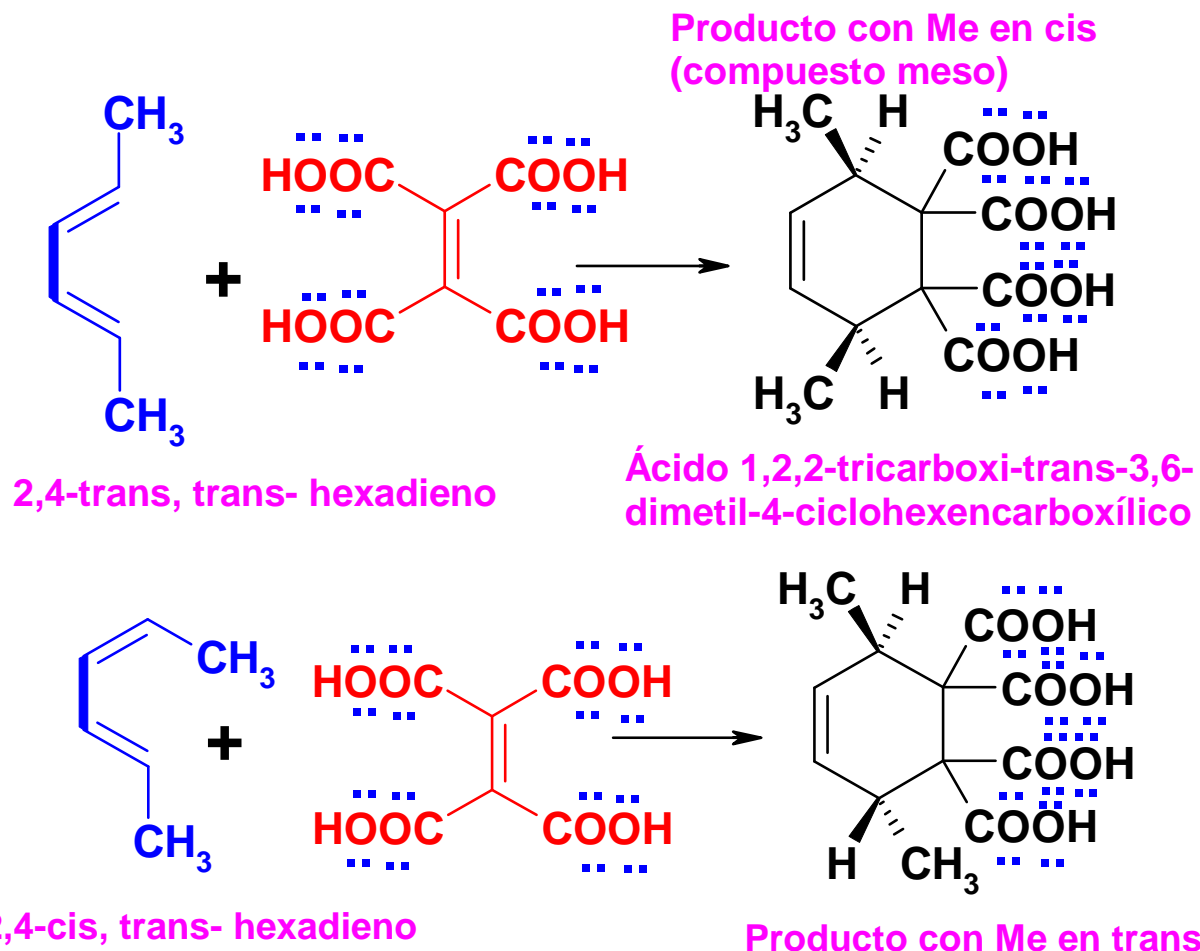
R' atractor electrónico
R' = NO₂; COR; CHO; COOCH₃,
CN, COOH, OCOR, etc.



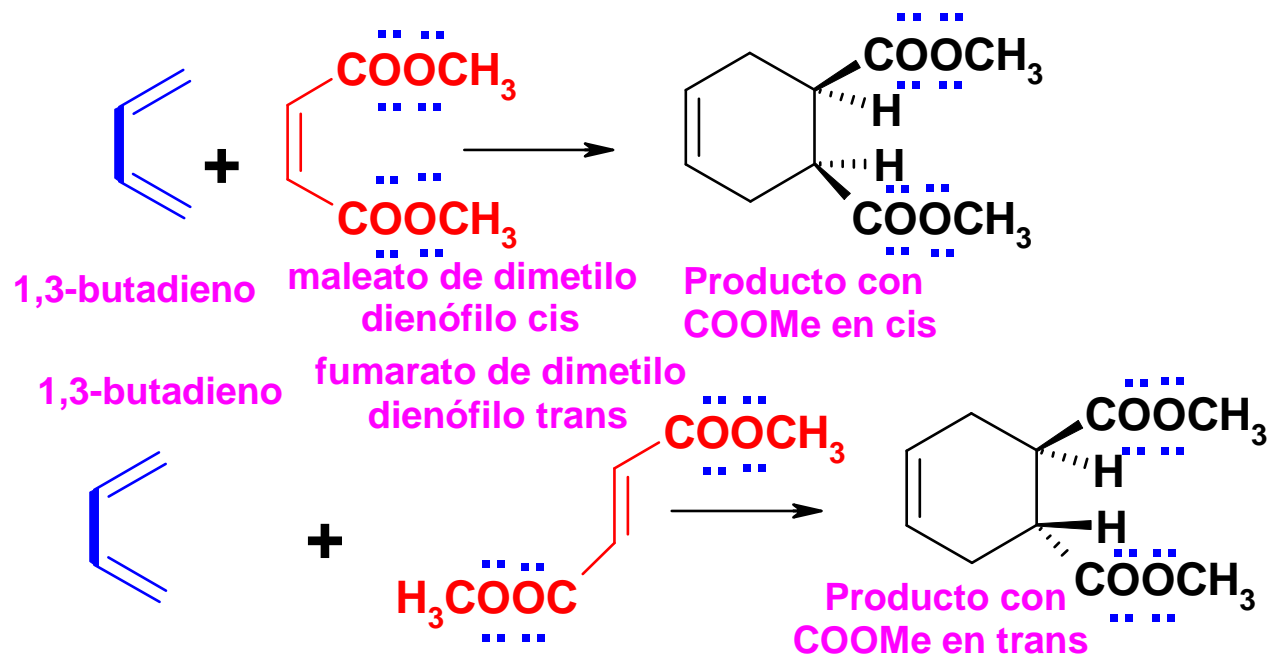
Aspectos estereoquímicos de la reacción de Diels-Alder

(1) La reacción es concertada y por lo tanto estereoespecífica. Dicho de otro modo, usando compuestos diastereómeros de partida, obtendremos productos diferentes diastereómeros en forma racémica.

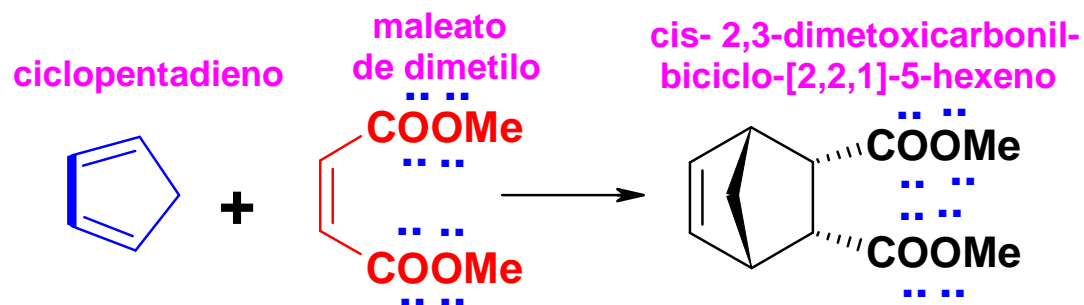
(2) En la reacción se mantiene la estereoquímica relativa del dieno utilizado. Así, saliendo del 2,4-trans, trans-hexadieno se obtiene un aducto con los dos metilos orientados en cis, mientras que partiendo del diastereómero 2,4-cis, trans-hexadieno se obtienen aductos con los metilos en trans:

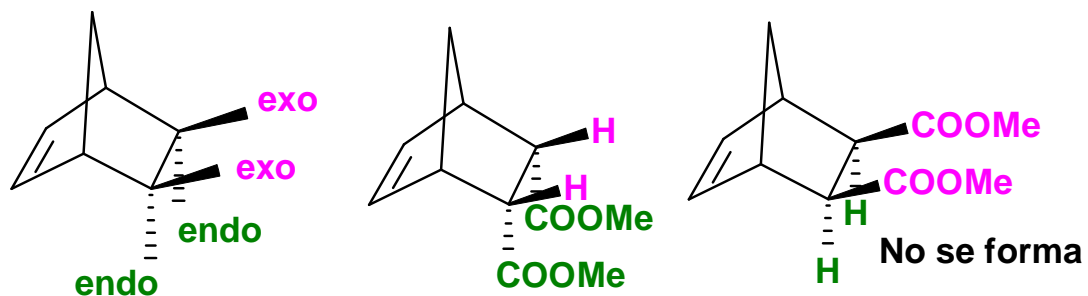


(3) En la reacción se mantiene la estereoquímica del dienófilo, es decir, si el dienófilo es cis (trans) los sustituyentes en el aducto quedan también en cis (trans):

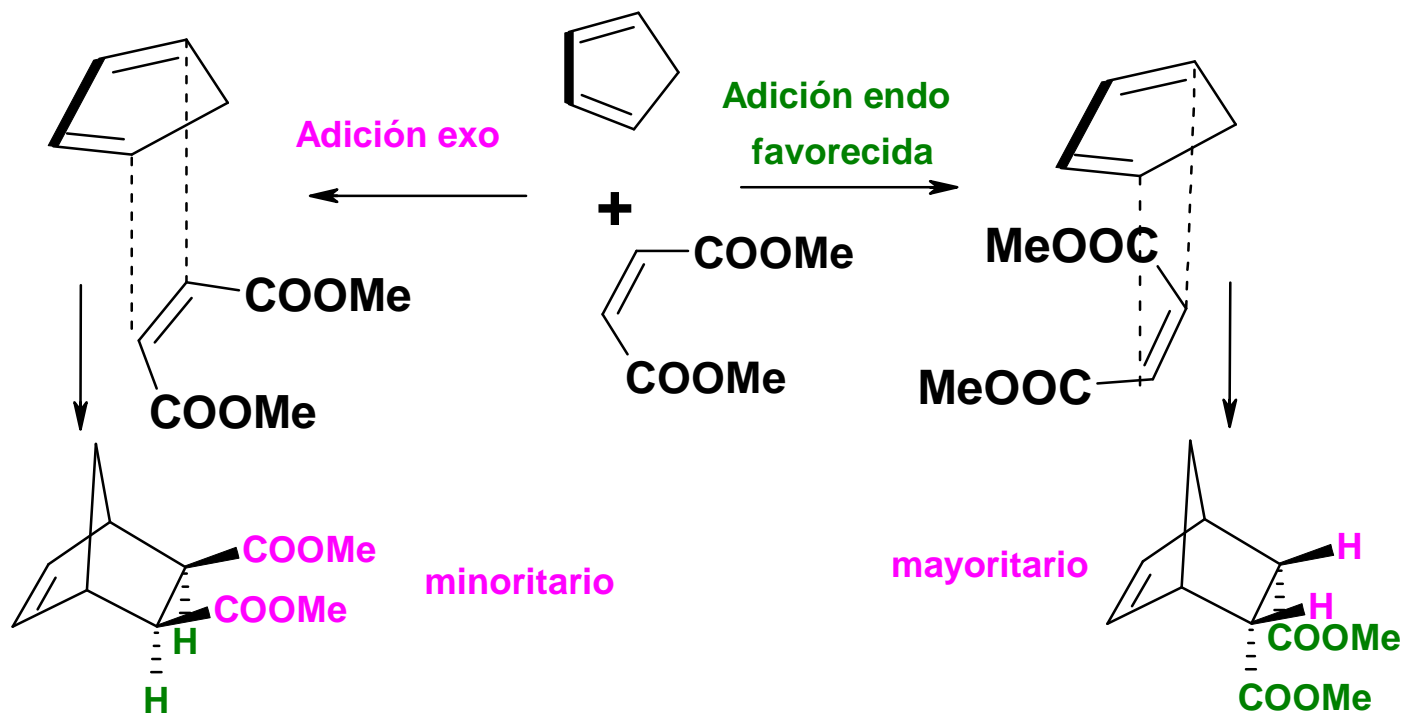


(4) Cuando se utilizan dienos cíclicos se obtienen compuestos bicíclicos:

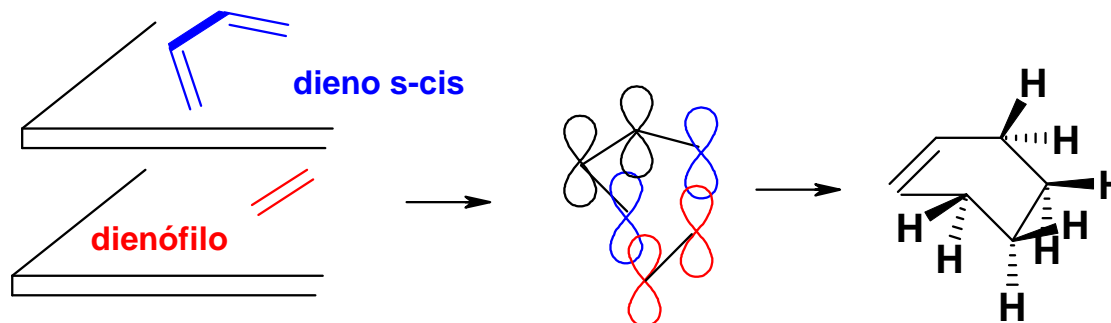




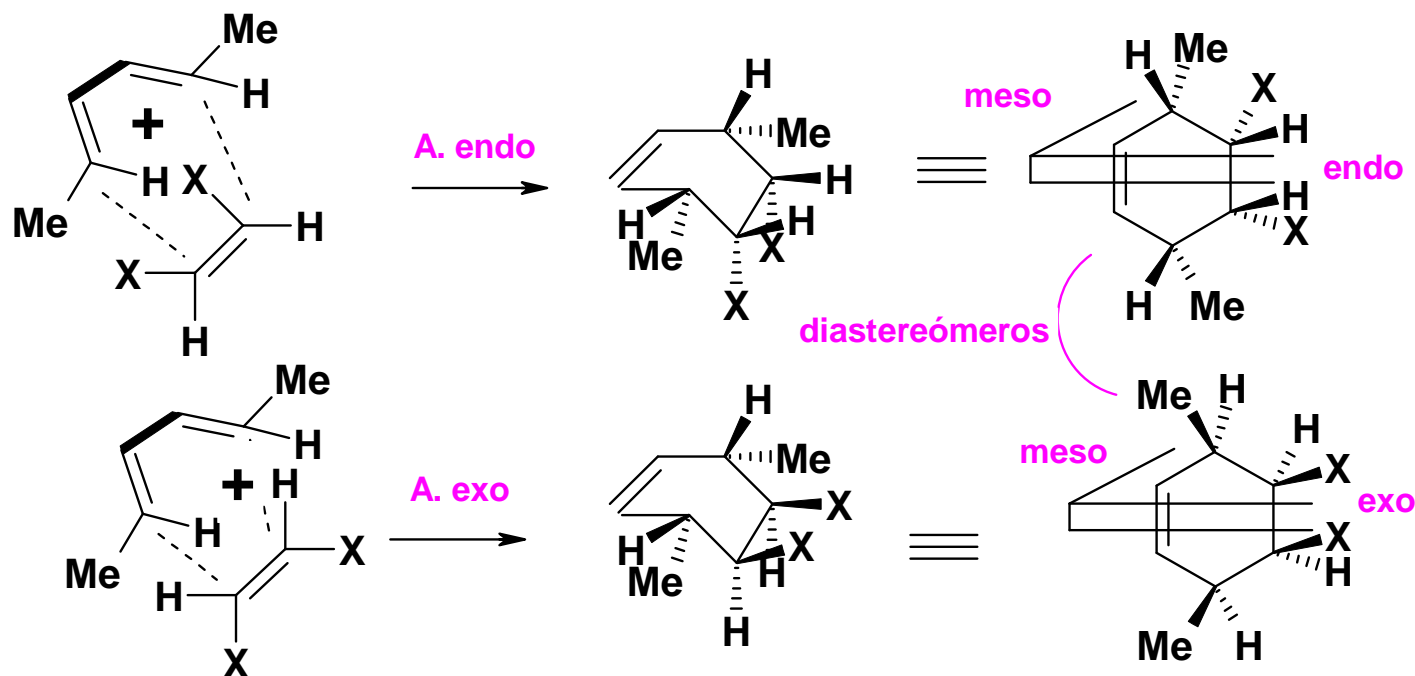
(5) La reacción puede transcurrir de dos modos diferentes conocidas como adición exo y adición endo, estando favorecida por lo general, la segunda frente a la primera.



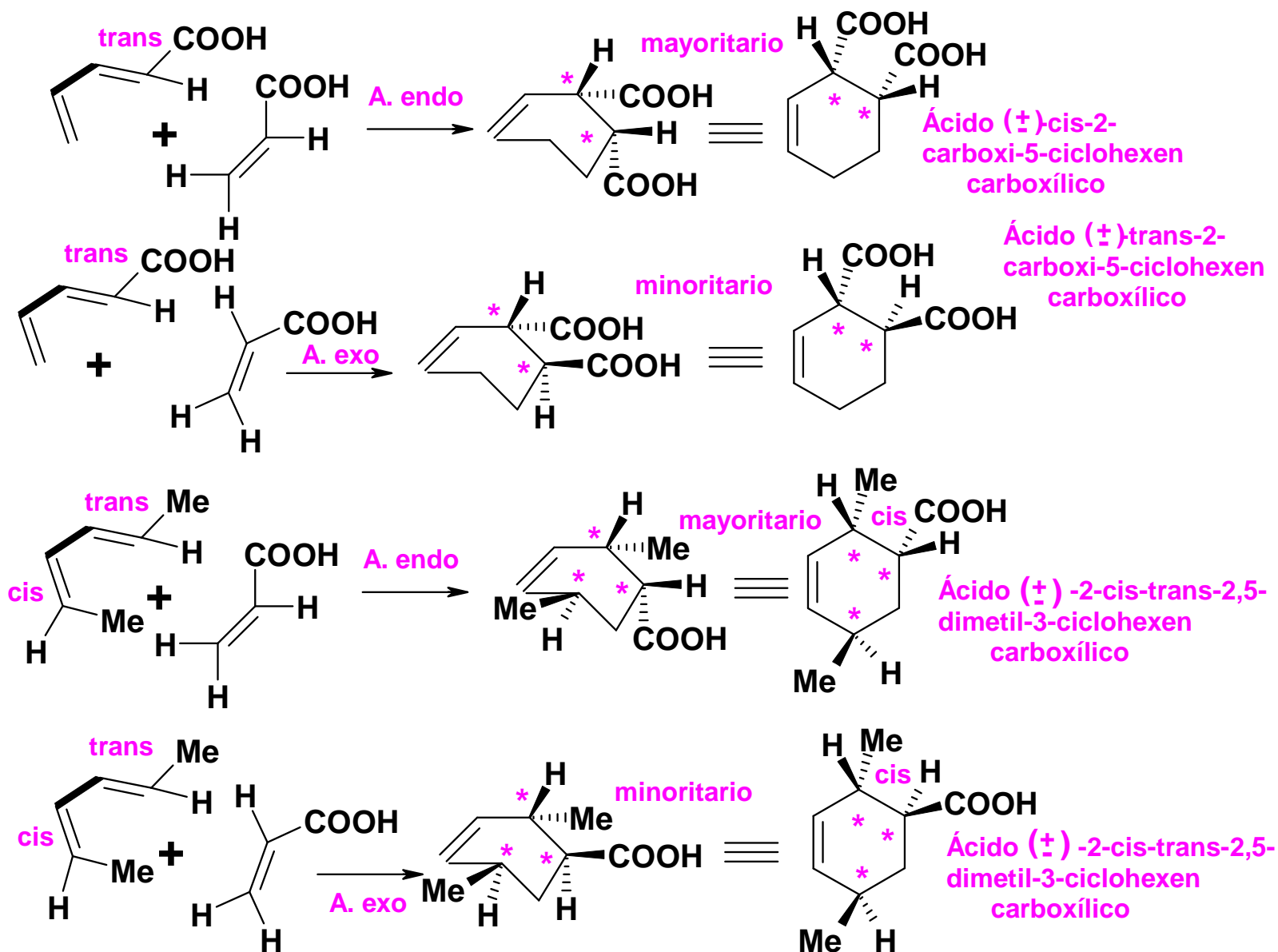
La reacción ocurre de tal manera que los dos componentes, el dieno y el dienófilo se sitúan uno encima del otro de modo paralelo:



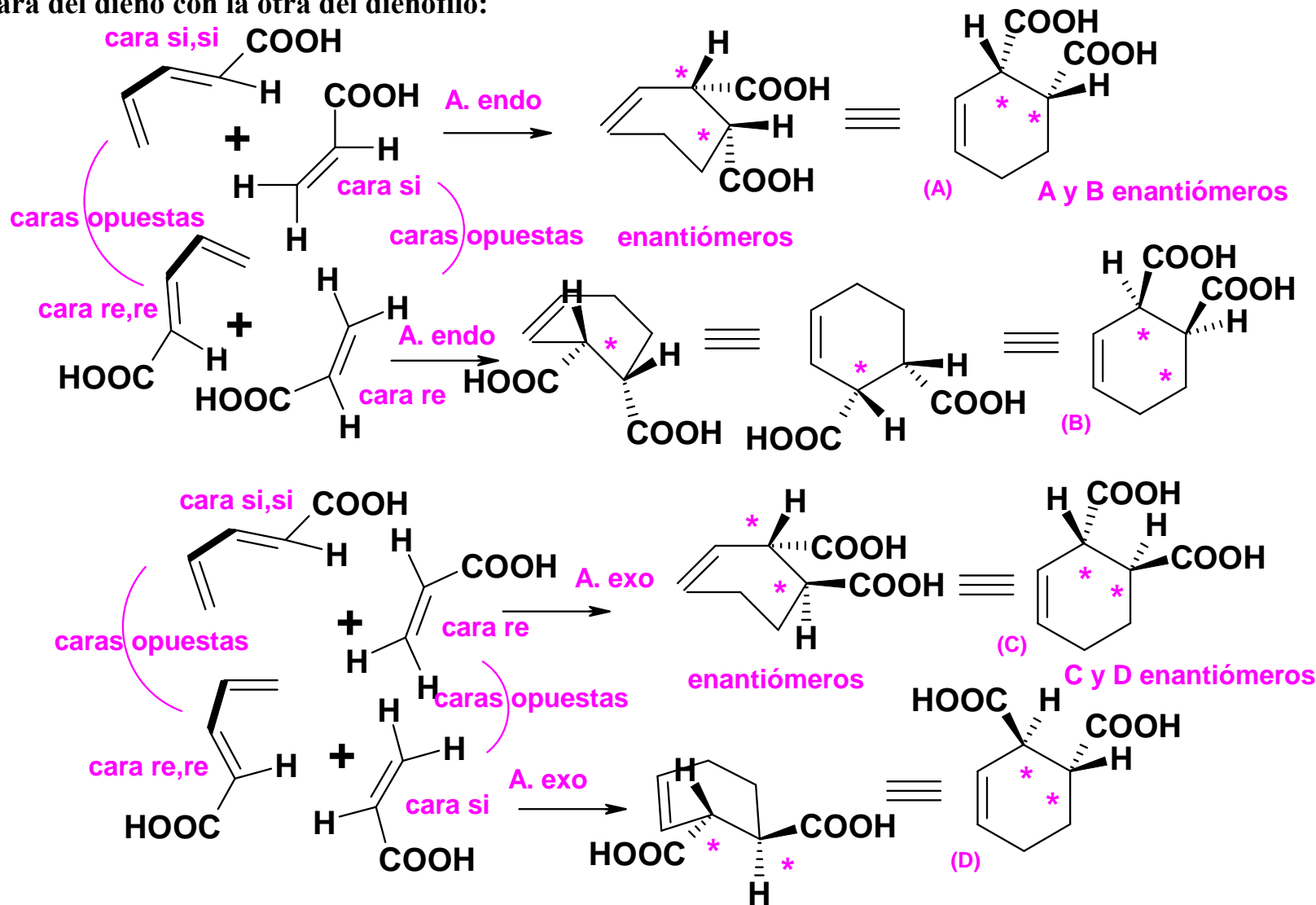
Cuando el dieno y el alqueno están simétricamente sustituidos, los productos de adición exo y endo son diastereómeros, pero no son quirales pues se trata de compuestos meso:



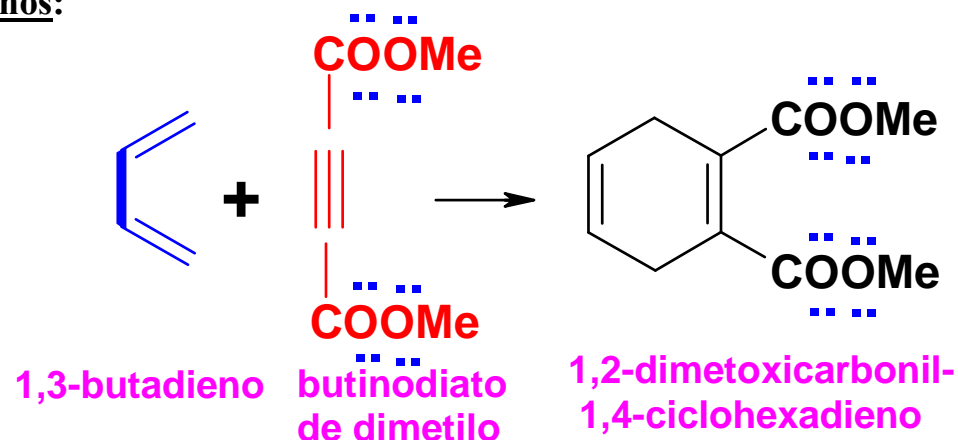
Para dienos y alquenos con diferentes grado de sustitución o sustituyentes diferentes se debe tener en cuenta como regla general (que tiene excepciones) que la adición endo es mayoritaria sobre la exo:



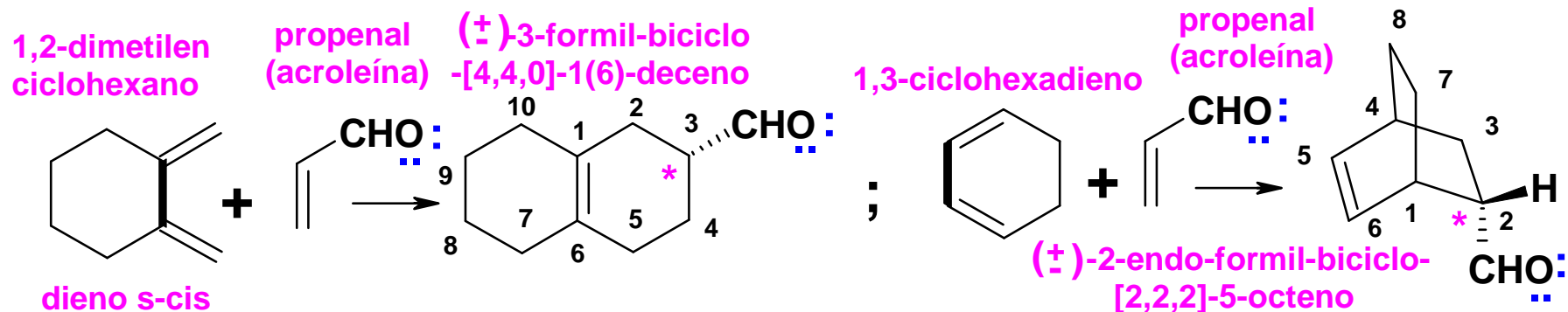
Es importante apreciar que si en la reacción se crean centros estereogénicos y el producto obtenido es quiral, siempre se obtendrá como una mezcla racémica. Un enantiómero surge de la reacción entre una cara del dieno con otra cara del dienófilo, mientras que el enantiómero resulta de la reacción de la otra cara del dieno con la otra del dienófilo:



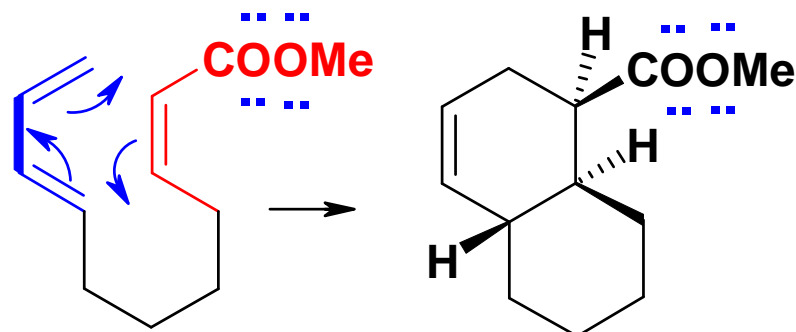
(6) Se pueden usar alquinos con sustituyentes atrayentes de electrones como dienófilos y en estos casos se obtienen 1,4-ciclohexadienos:



(7) El dieno a utilizar puede ser cíclico, en cuyo caso se obtienen compuestos bicíclicos:

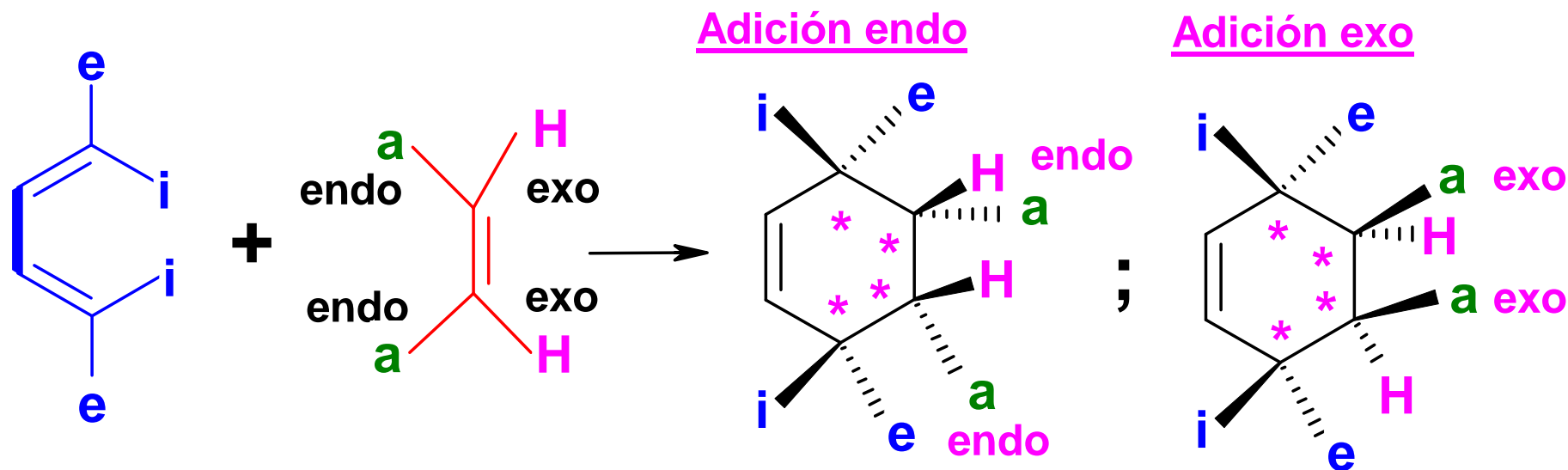


(8) La reacción de Diels-Alder puede transcurrir intramolecularmente, de modo que partiendo de un compuesto acíclico es posible obtener en un solo paso una sustancia bicíclica con total control de la estereoquímica.



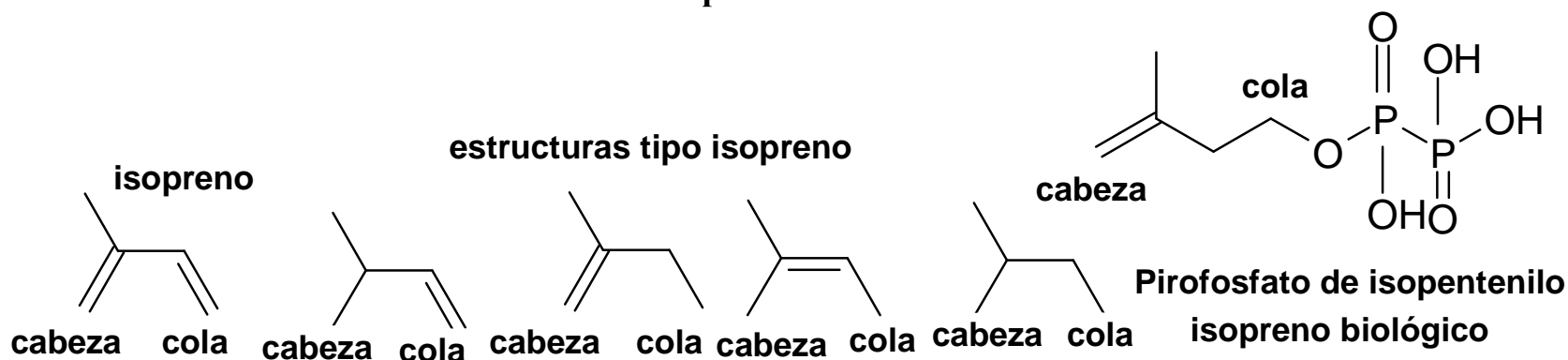
2-cis, 8-trans,10-undeca- trienoato de metilo 2-metoxycarbonil-biciclo-[4,4,0]-4-deceno (racémico)

(9) Es importante resaltar la extraordinaria importancia sintética de la reacción de Diels-Alder, pues partiendo de compuestos acíclicos (cíclicos) permite la construcción de un ciclo (nuevos ciclos) pudiendo formarse hasta cuatro nuevos centros quirales con total control de la estereoquímica:



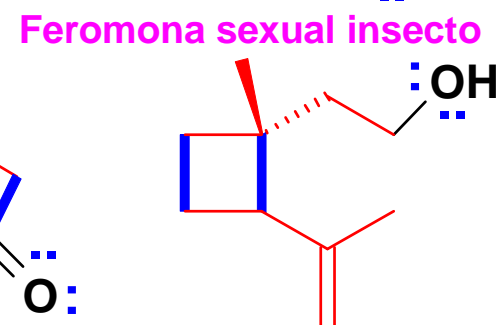
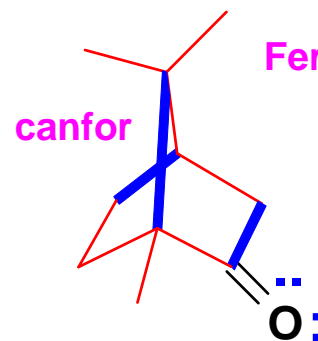
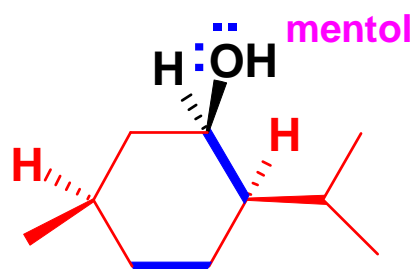
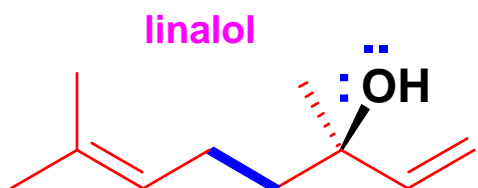
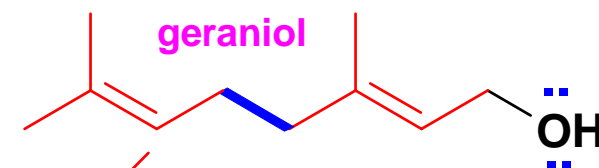
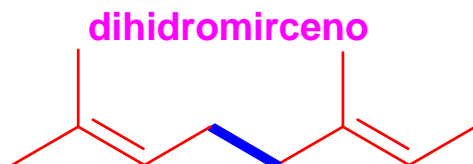
Dienos y Polienos en la naturaleza

Los terpenos constituyen un numeroso grupo de productos naturales de estructuras más o menos compleja que se consideran derivados formalmente del isopreno.

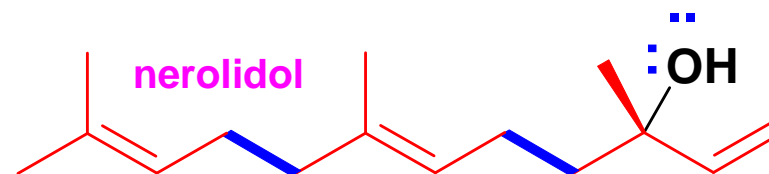
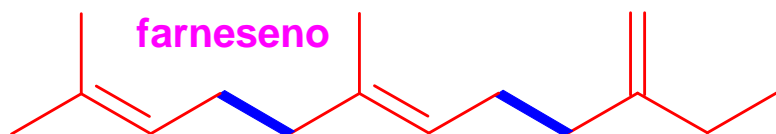


Los terpenos se clasifican en función del número de unidades de **isopreno** que contengan en: **monoterpenos (10 átomos de C, 2 unidades de isopreno)**, **sesquiterpenos (15 átomos de C, 3 unidades de isopreno)**, **diterpenos (20 átomos de C, 4 unidades de isopreno)**, **triterpenos (30 átomos de C, 6 unidades de isopreno)** y **tetraterpenos (40 átomos de C, 8 unidades de isopreno)**. Suelen ser compuestos muy abundantes en la naturaleza, algunos con fragancias muy particulares y en muchos casos juegan un papel biológico de primera magnitud en los mamíferos. Se suelen aislar de los llamados aceites esenciales de las plantas y se entiende por este término la fracción aceitosa que suele obtenerse en forma concentrada al someter una planta a extracción y aislar la parte que contiene la esencia (el aroma). Suelen tener aromas o gustos agradables y por ello algunos han sido utilizados como fragancias en la industria de la perfumería, otros se emplean como saborizantes de los alimentos y algunos otros como medicamentos. En las diapositivas siguientes se recogen algunos ejemplos de estos tipos de sustancias.

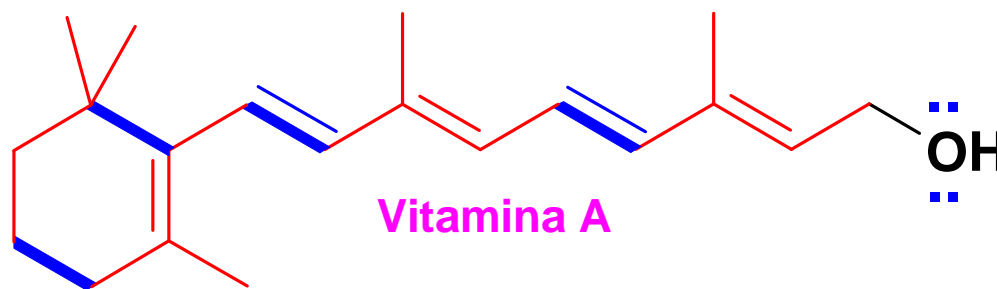
Monoterpenos (C₁₀)



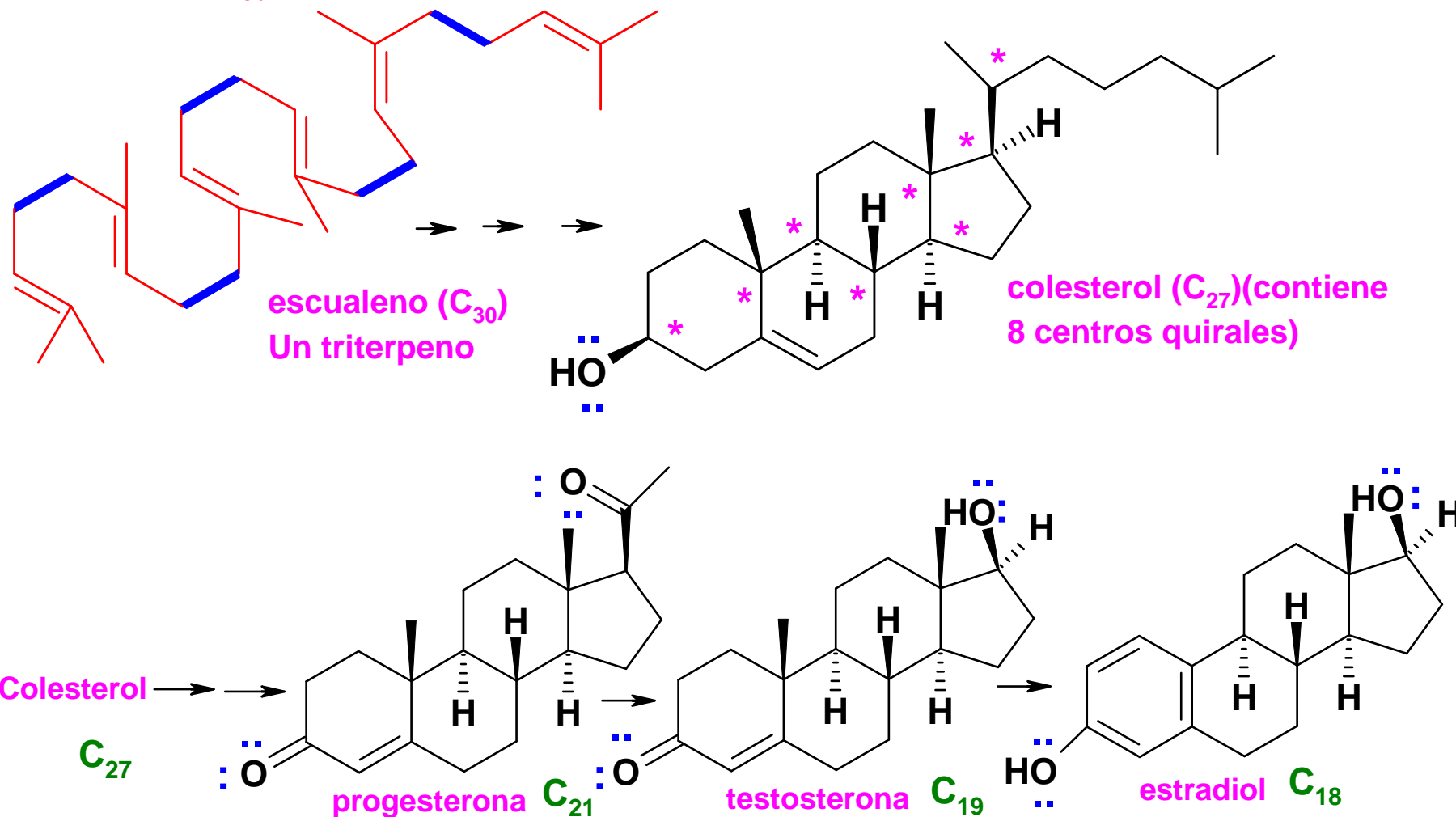
Sesquiterpenos (C₁₅)



Diterpenos (C₂₀)



Triterpenos (C₃₀)



Tetraterpenos (C₄₀)

