

Reacción de Diels-Alder

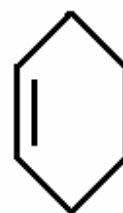


Dieno

+



Dienófilo



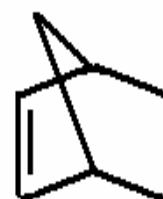
Ciclohexeno



+



≡



Biciclo[2,2,1]hept-2-eno

APUNTES DE QUÍMICA ORGANICA II

Profesor Silvia Contreras

ADICION ELECTROFILICA REACCION DE DIELS ALDER

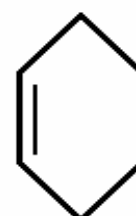
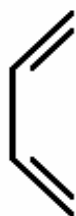
La reacción de adición que sufren los dienos conjugados con ciertos alquenos y alquinos es llamada Reacción de Diels-Alder. Esta reacción fue descubierta por los químicos alemanes Otto Diels y Kurt Alder en 1928 y consistía en una cicloadición 1,4- en dienos, la versatilidad y utilidad de esta reacción de cicloadición en síntesis fue tal que Diels y Alder obtuvieron el premio Nóbel en 1950.

A cada una de las especies involucradas en la **Reacción de Diels-Alder** se les denomina como:

Dieno (dieno conjugado)

Dienófilo (alqueno)

Aducto (producto de reacción)



Dieno

+

Dienófilo

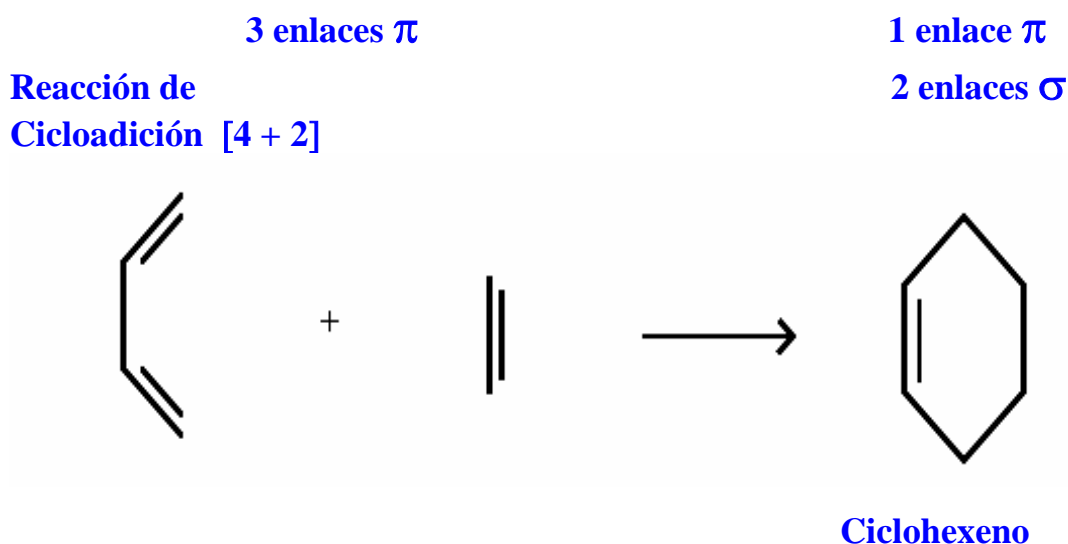
→

Aducto

*La **Reacción de Diels-Alder** se lleva a cabo entre un dieno conjugado (un sistema de 4 electrones π) y un compuesto con un doble enlace (un sistema con 2 electrones π).

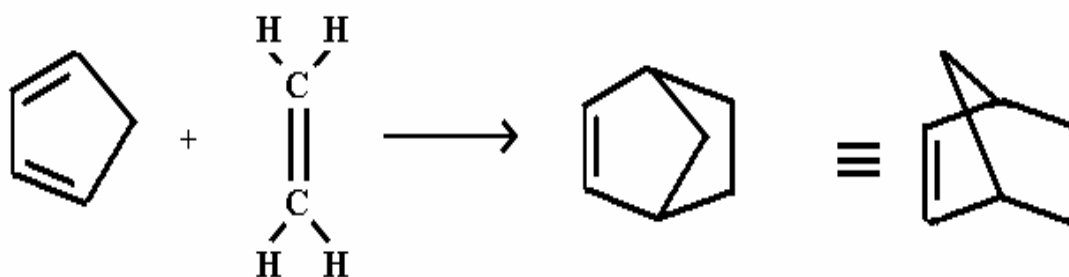
*En esta reacción se forman dos nuevos enlaces σ a expensas de los dos enlaces π del dieno y del dienófilo.

*En esta reacción de cicloadición [4 + 2], el producto es un ciclo (anillo).



Reacción de Diels - Alder.

Cuando el dieno es cíclico, el producto de la reacción Diels Alder es un **biciclo**.



Biciclo[2,2,1]hept-2-eno

Los enlaces σ son más fuertes que los enlaces π , lo que energéticamente favorece la formación del aducto de Diels-Alder. Algunas reacciones de Diels-Alder son reversibles, a estas reacciones se les llama retroreacciones de Diels - Alder (**retro Diels - Alder**).

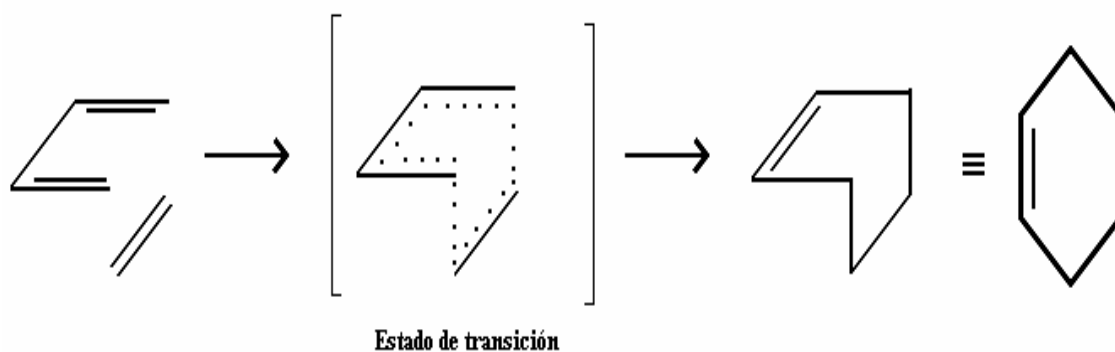
Originalmente Alder especificó que la reacción Diels Alder se favorece por la presencia en el dienófilo de grupos atradores de electrones y por grupos en el dieno dadores de electrones. Sin embargo, la reciente evidencia experimental ha mostrado que la presencia de estos grupos dadores o atradores en el dieno y en el dienófilo pueden invertirse.

La reacción de Diels-Alder se lleva a cabo en presencia de calor y presión; mediante determinaciones cinéticas se obtiene la siguiente expresión para la velocidad de la reacción:

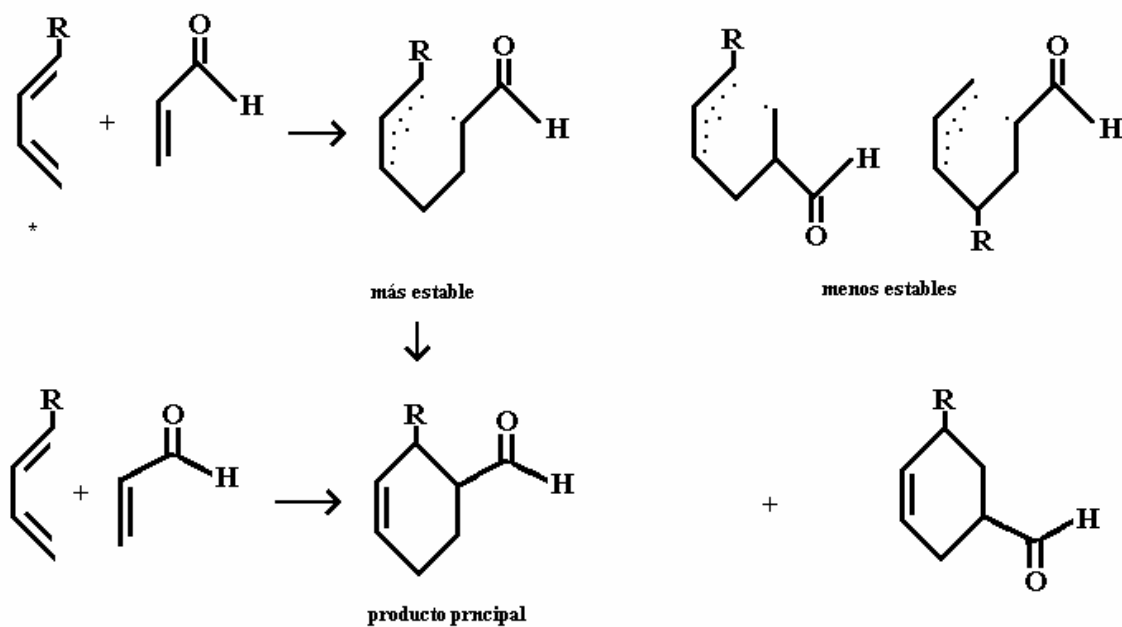
$$v = k [\text{dieno}][\text{dienófilo}]$$

En consecuencia en el estado de transición ambos reactantes, dieno y dienófilo, están involucrados. Los orbitales p del dieno y del dienófilo se superponen antes de que pueda ocurrir la reacción, lo que requiere que el dieno adopte la conformación s-cis. **El mecanismo propuesto y aceptado, en base a los resultados cinéticos y estereoquímicos, implica la formación y rompimiento**

simultáneos de enlaces en el estado de transición; es decir, *un proceso concertado*.



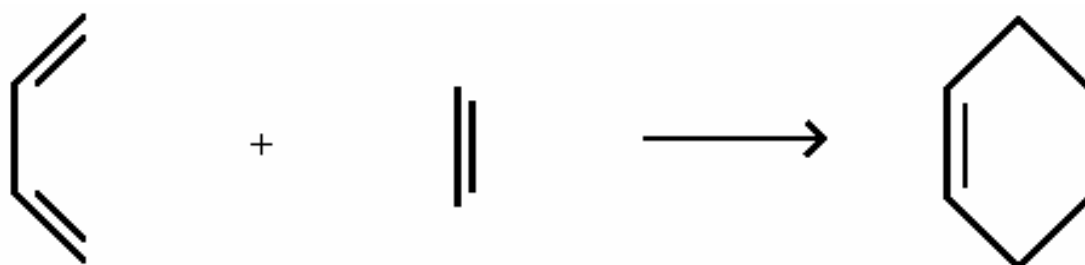
El estado de transición de la reacción de Diels-Alder es no polar, no se generan cargas (ni +, ni -), más bien presenta un ligero carácter de radical libre.



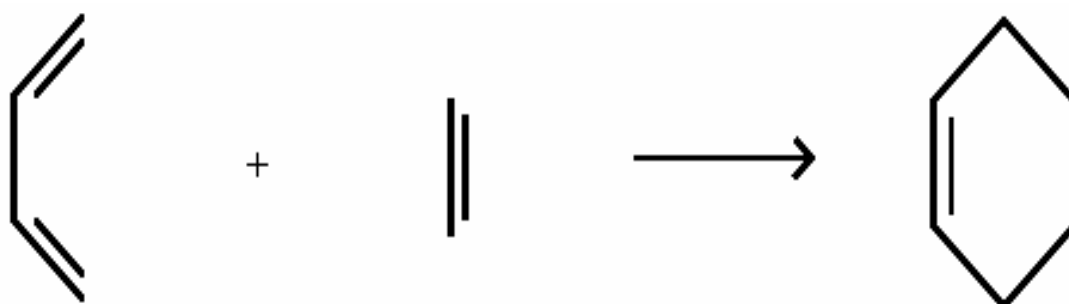
*Las flechas de media punta (en forma de anzuelo) indican el movimiento de electrones individuales, en contraste con las flechas cuya punta indica movimiento de parejas de electrones.

La Reacción de Diels-Alder es :

1.- Una reacción pericíclica , una reacción que ocurre en un solo paso por un flujo cíclico de electrones.



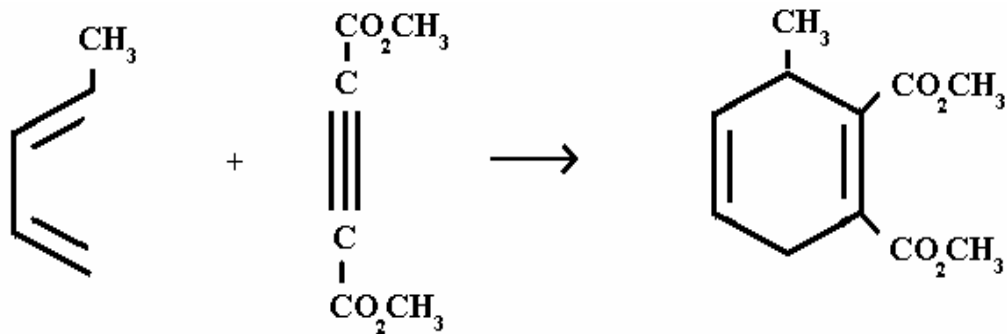
2 .- Una reacción de cicloadición, una reacción que forma un anillo.



1,3-butadieno

eteno

ciclohexeno

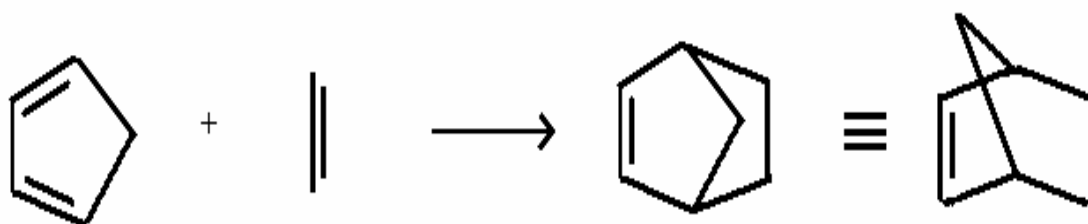


1,3-pentadieno-
ciclohexadieno-
dimetilo

Butinodiato
de dimetilo

3-metil-1,4-
1,2-dicarboxilato de

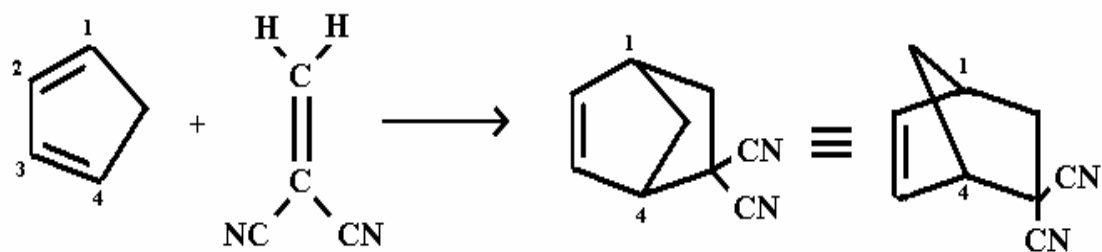
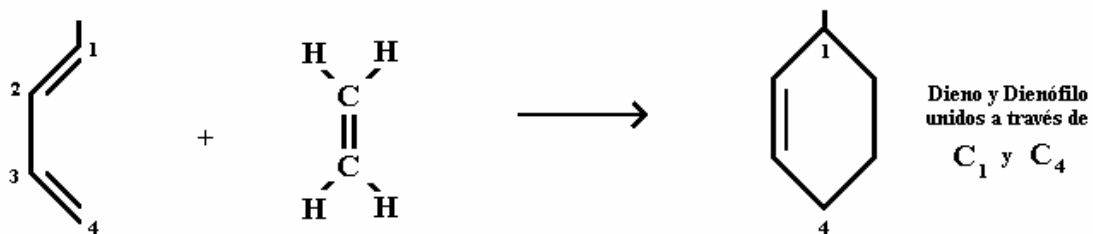
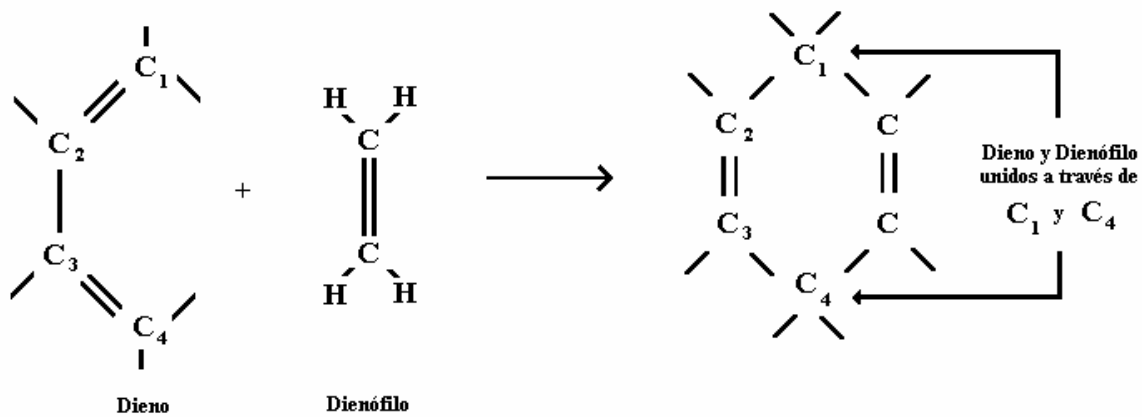
Si el dieno es cíclico, el producto de la reacción Diels-Alder es un biciclo.



Ciclopentadieno Eteno

Biciclo[2,2,1]hept-2-eno

3.- Una reacción de adición 1,4- :

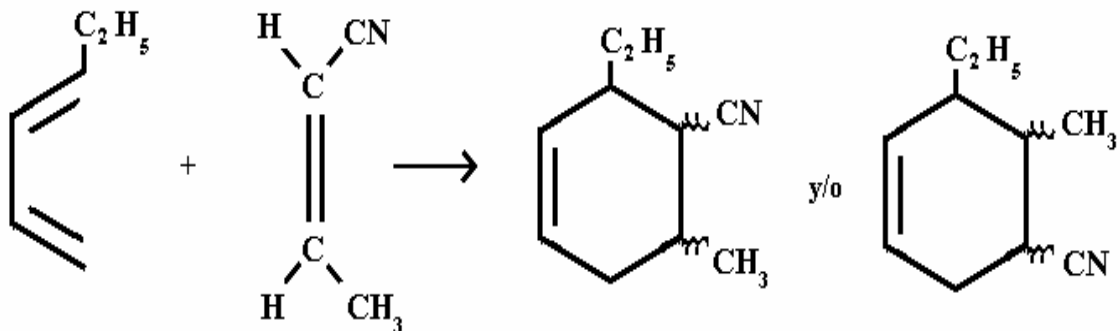


1-ciano-2-propenitrilo

5,5-dicianobiciclo[2.2.1]-2-hepteno

4.- Una reacción estereoselectiva

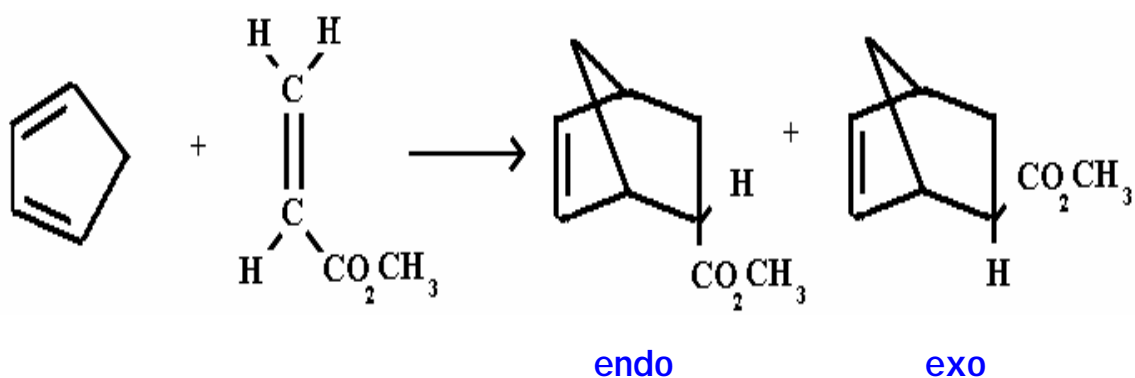
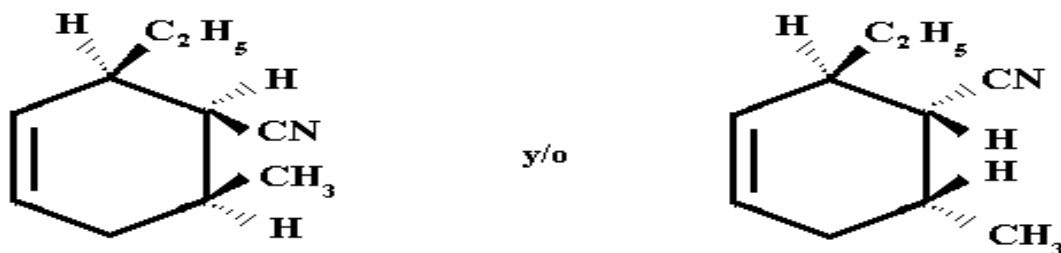
La reacción del 1,3-hexadieno con el cis-2-butenonitrilo puede dar 8 compuestos diferentes.



1,3-hexadieno cis-2-butenitrilo 4 diast.

4 diast.

La estereoquímica del dienófilo se conserva durante la reacción, lo que conlleva únicamente a los productos en los que los grupos -CN y -CH₃ estén en cis entre sí. Por lo tanto, las posibilidades se reducen a solo dos productos: ()-r-4-ciano-cis-3-etil-5-metilciclohexeno (producto principal).

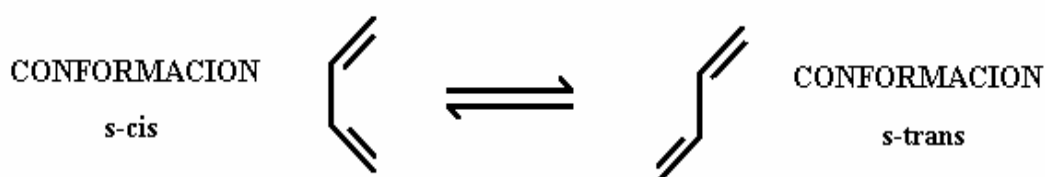


76%

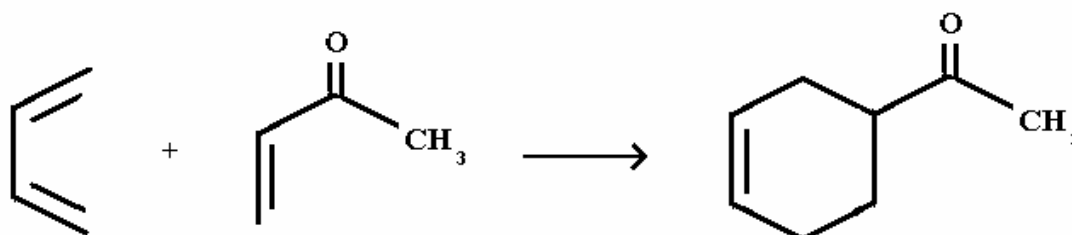
26%

Conformación del Dieno .

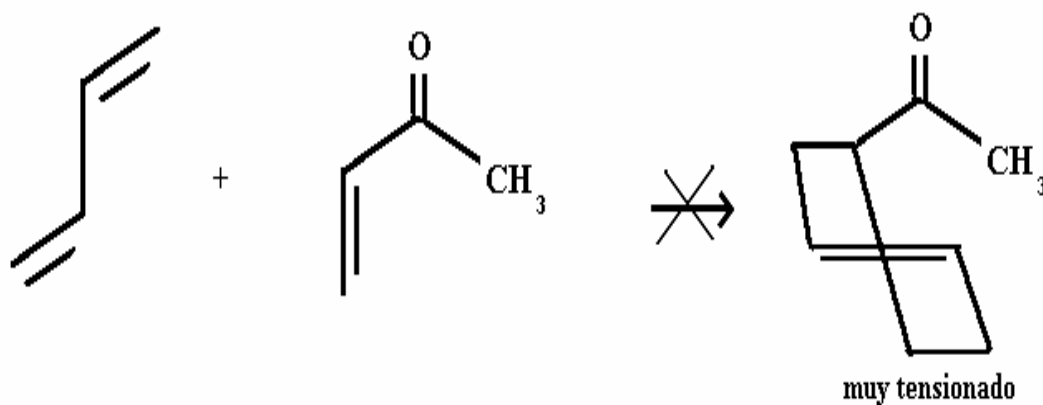
El estado de transición de la reacción de Diels -Alder requiere que el Dieno tome la **conformación s-cis**.

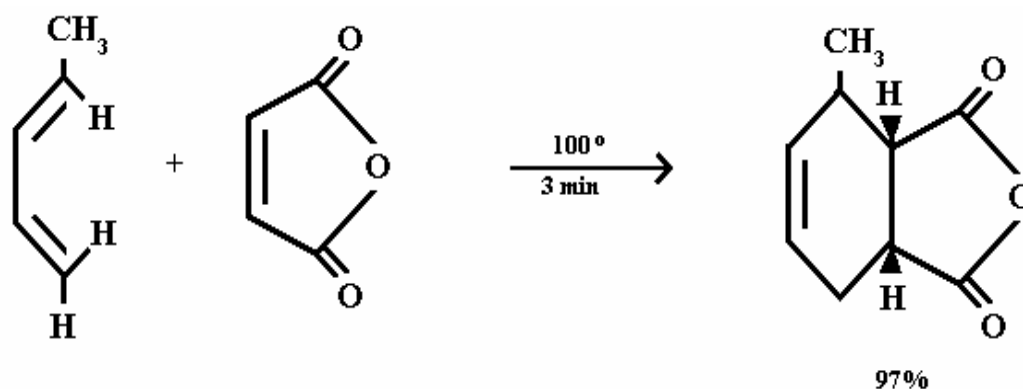


Los Dienos con conformación s-cis son más reactivos que los dienos con conformación s-trans.

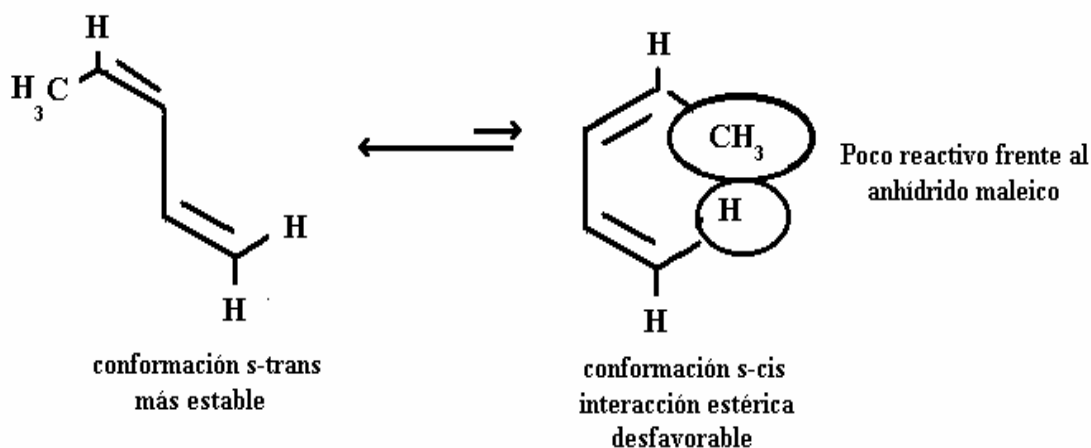


Acrilato de metilo

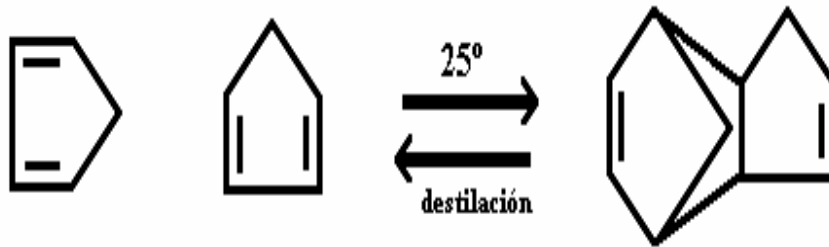




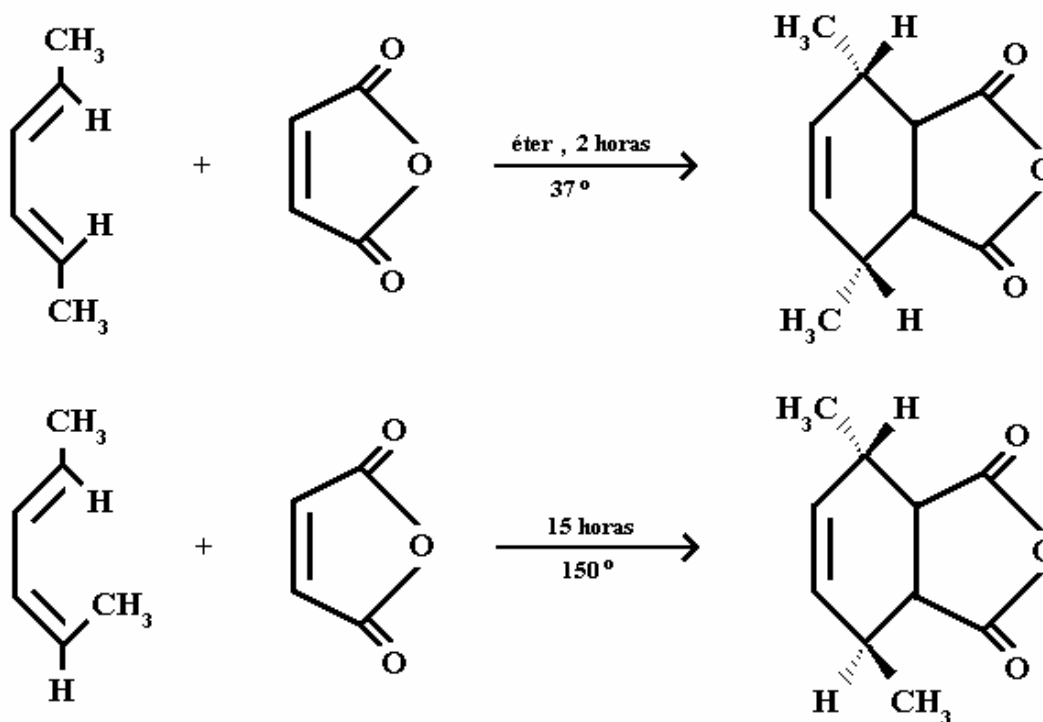
Anhídrido maleico



Los dienos cíclicos en donde los dobles enlaces se mantienen en las conformaciones s-cis, son más reactivos en las reacciones de Diels - Alder que los dienos lineales. El ciclopentadieno es tan reactivo que en reposo y a temperatura ambiente efectúa lentamente consigo mismo una reacción de Diels-Alder. No obstante, la reacción es reversible. Cuando el dicitopentadieno se destila, se disocia en ciclopentadieno.



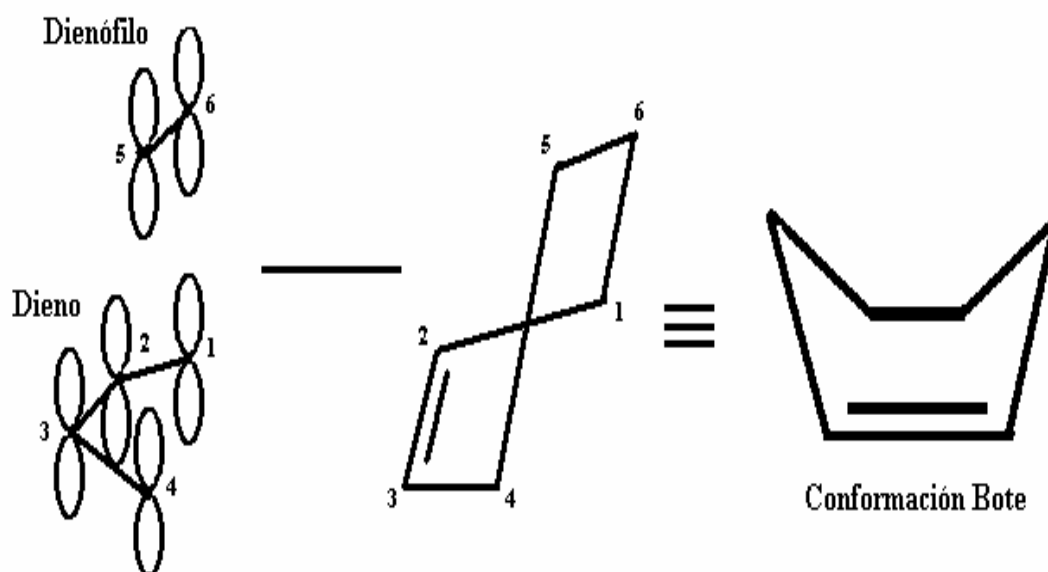
Los **efectos estéricos** afectan la conformación s-cis, debido a que desestabilizan el estado de transición y la reacción se hace lenta.



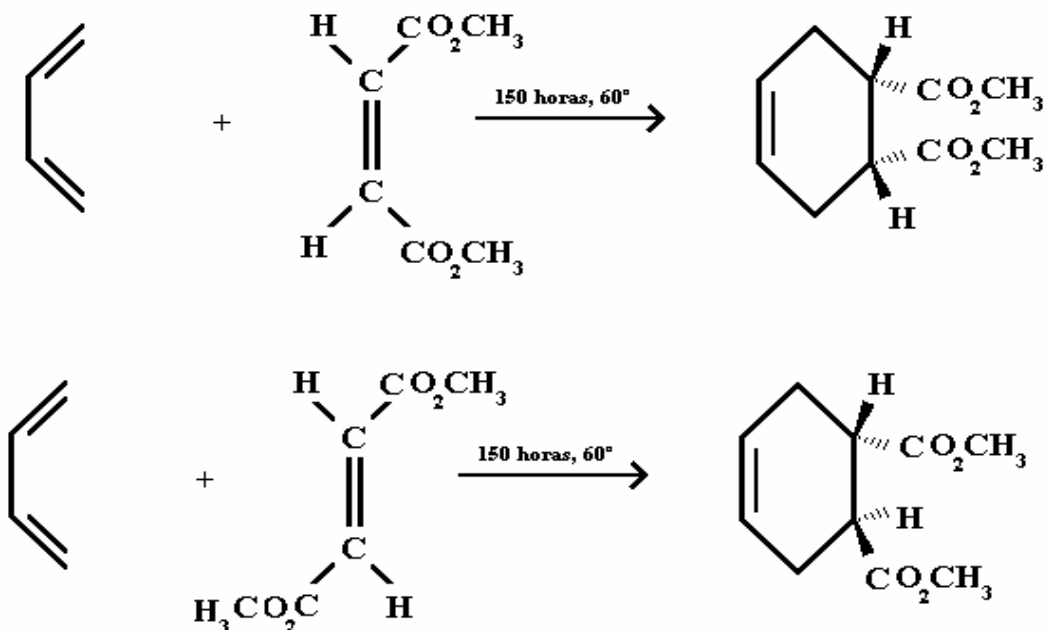
Estereoquímica de la Reacción de Diels - Alder.

En la Reacción de Diels-Alder:

- a) El dieno y el dienófilo se aproximan en planos paralelos, para poder llevar a cabo la reacción. Esta aproximación paralela permite que la nube π de los dos componentes se superpongan y formen los enlaces del producto.
- b) Cada componente se adiciona a una cara del otro:
- (1) El dieno sufre una **adición syn** al dienofilo
 - (2) El dienofilo sufre una **adición syn** 1,4- al dieno.
- (c) El producto de la reacción de Diels-Alder, inicialmente formado tiene una conformación bote.

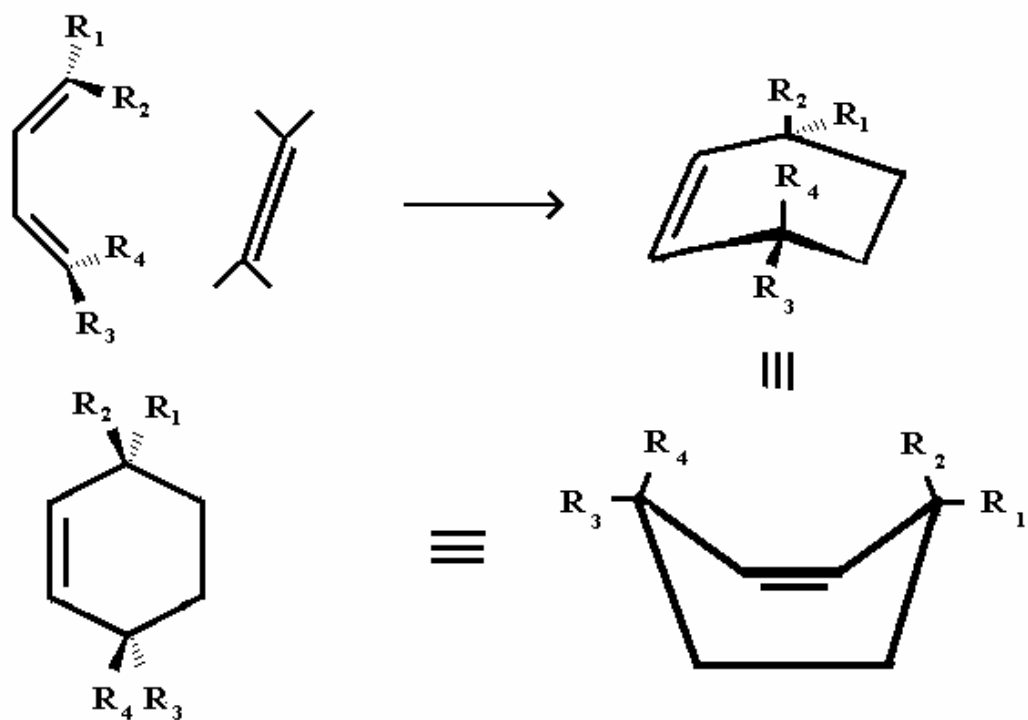


- (d) La estereoquímica del alqueno (Dienófilo) es retenida en la reacción de Diels-Alder. Grupos cis en el alqueno de partida son cis en el producto.

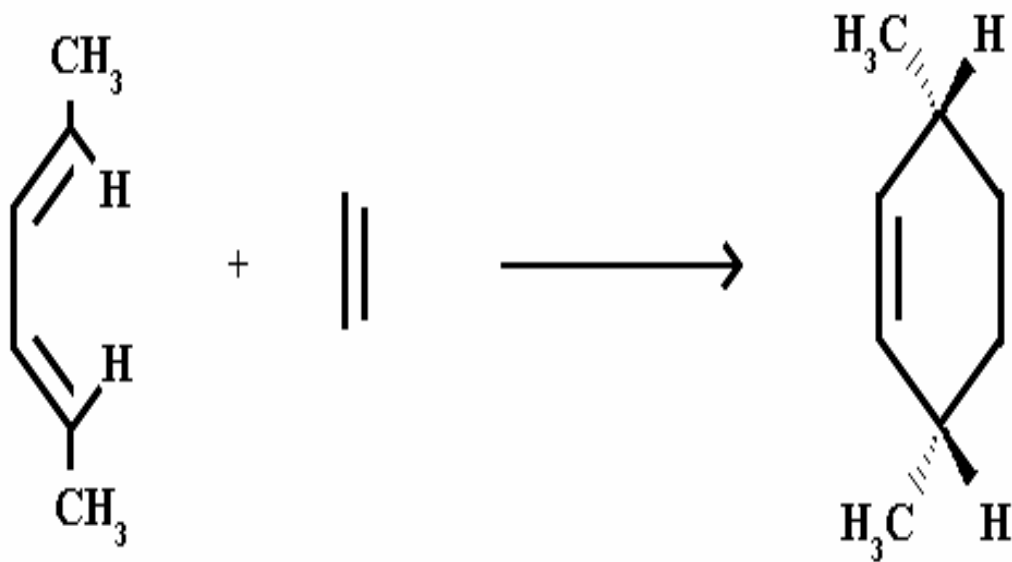


(e) La estereoquímica del Dieno es también retenida en la reacción de Diels-Alder.

- (1) Los grupos interiores del dieno siempre guardan una relación cis en el producto de Diels-Alder.
- (2) Los grupos exteriores del dieno siempre guardan una relación cis en el producto de Diels Alder.
- (3) Un grupo interior de uno de los carbonos del Dieno siempre guarda una relación trans a un grupo exterior, sobre el otro carbono del dieno, en el producto de Diels Alder.

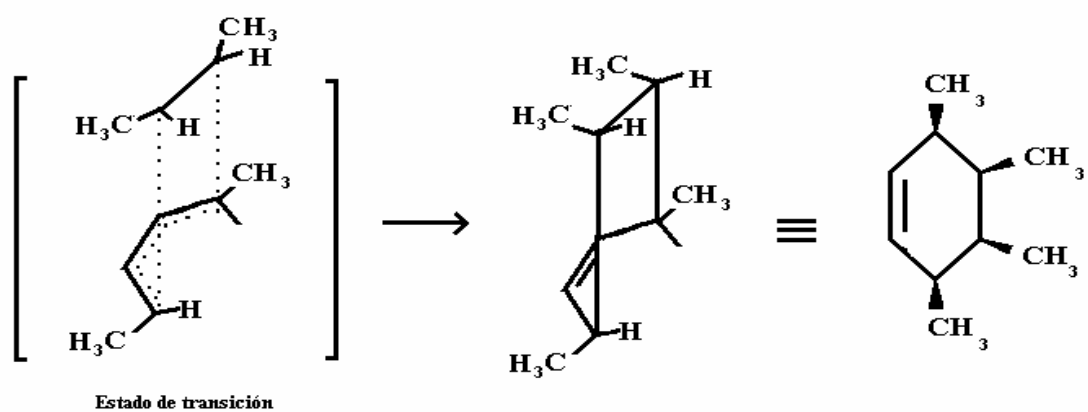


R_2 y R_4 Grupos Interiores. R_1 y R_3 Grupos Exteriores.

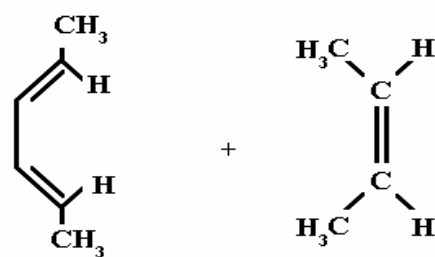


(f) Hay dos arreglos estereoquímicos posibles entre el dieno y el dienófilo.

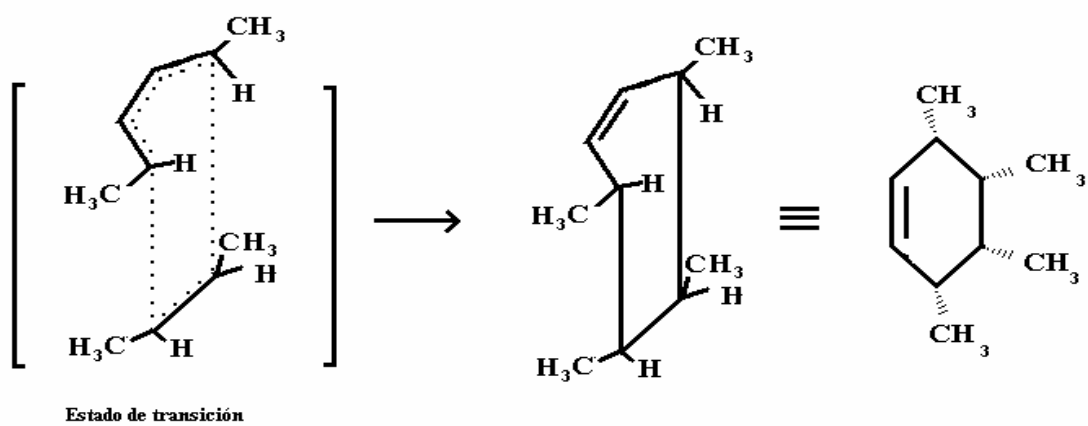
(1) La Adición Endo que implica un estado de transición en el cual los grupos sustituyentes en el dienófilo están directamente sobre o debajo de los dobles enlaces del dieno.

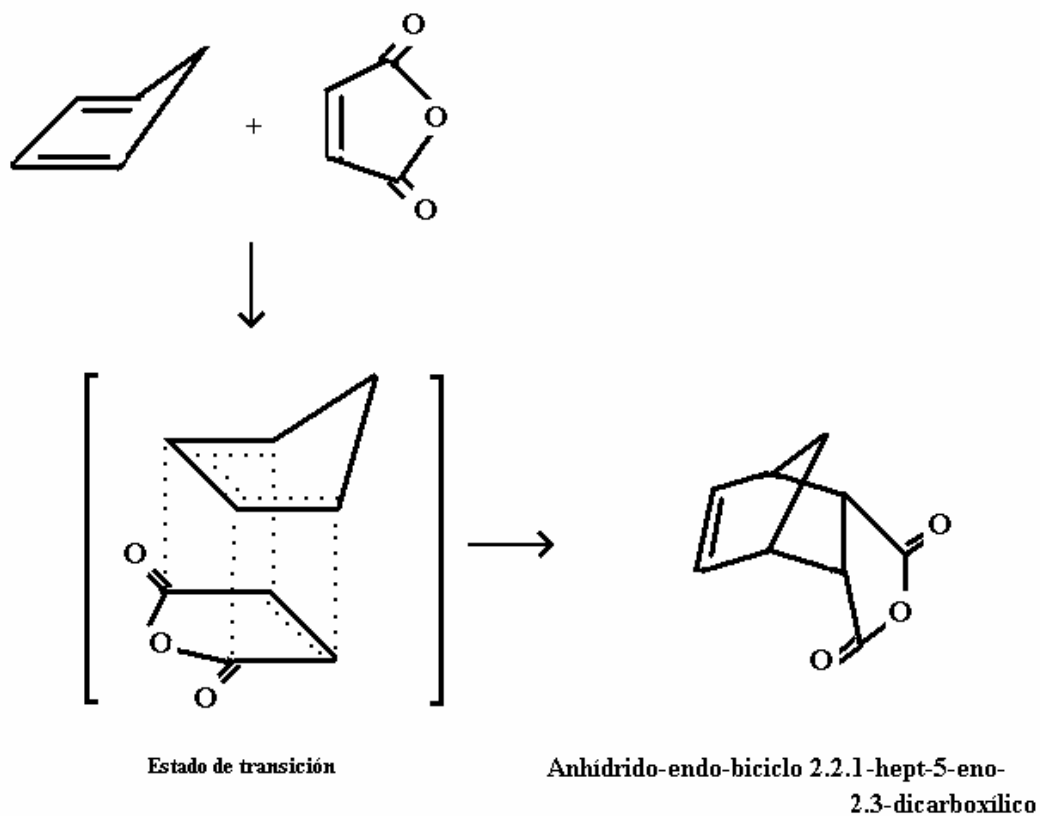


↑
(sobre)

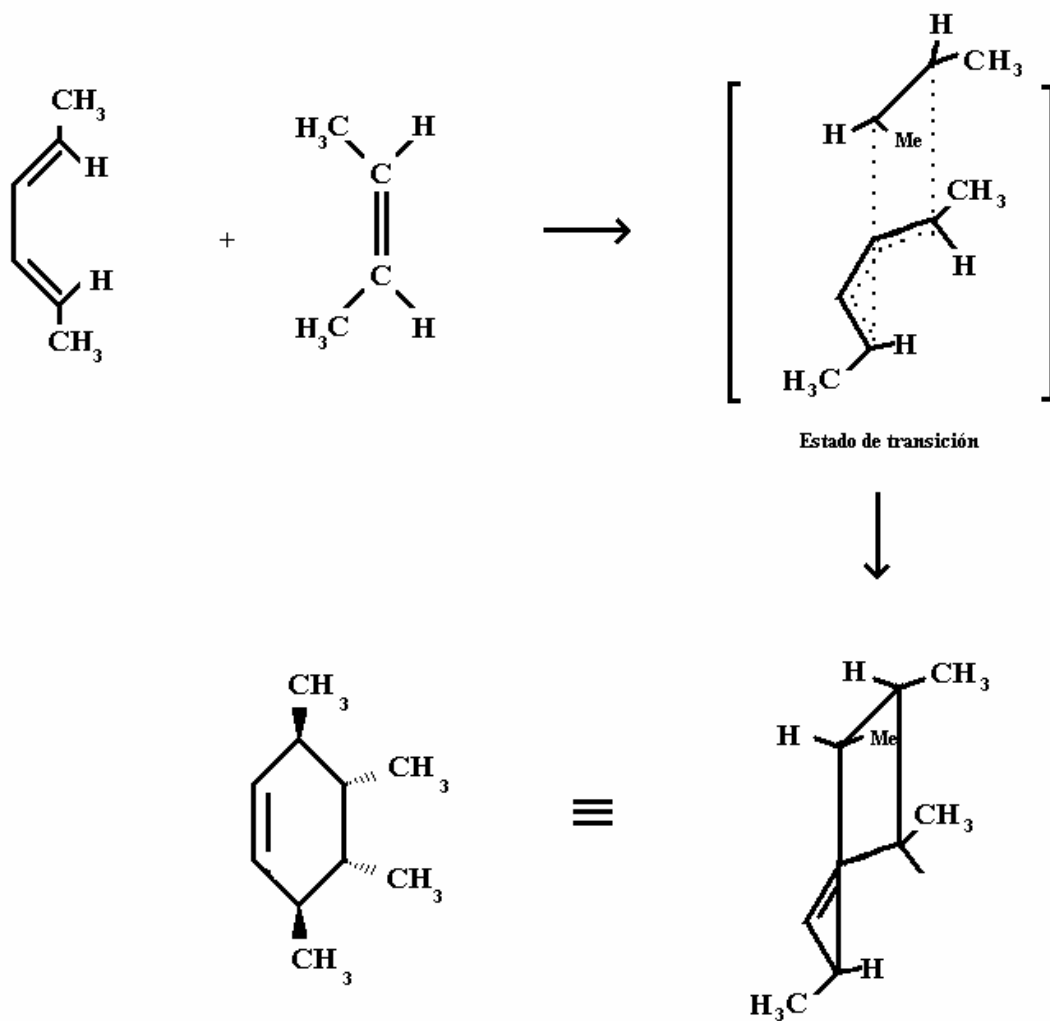


↓
(debajo)

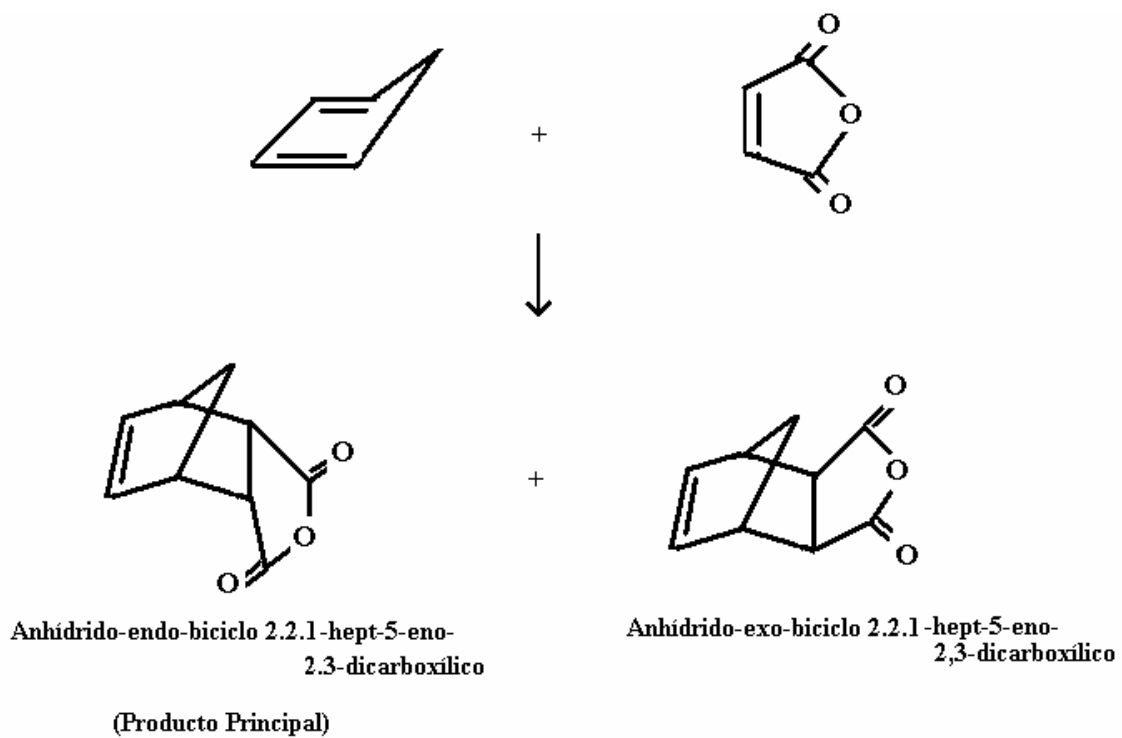
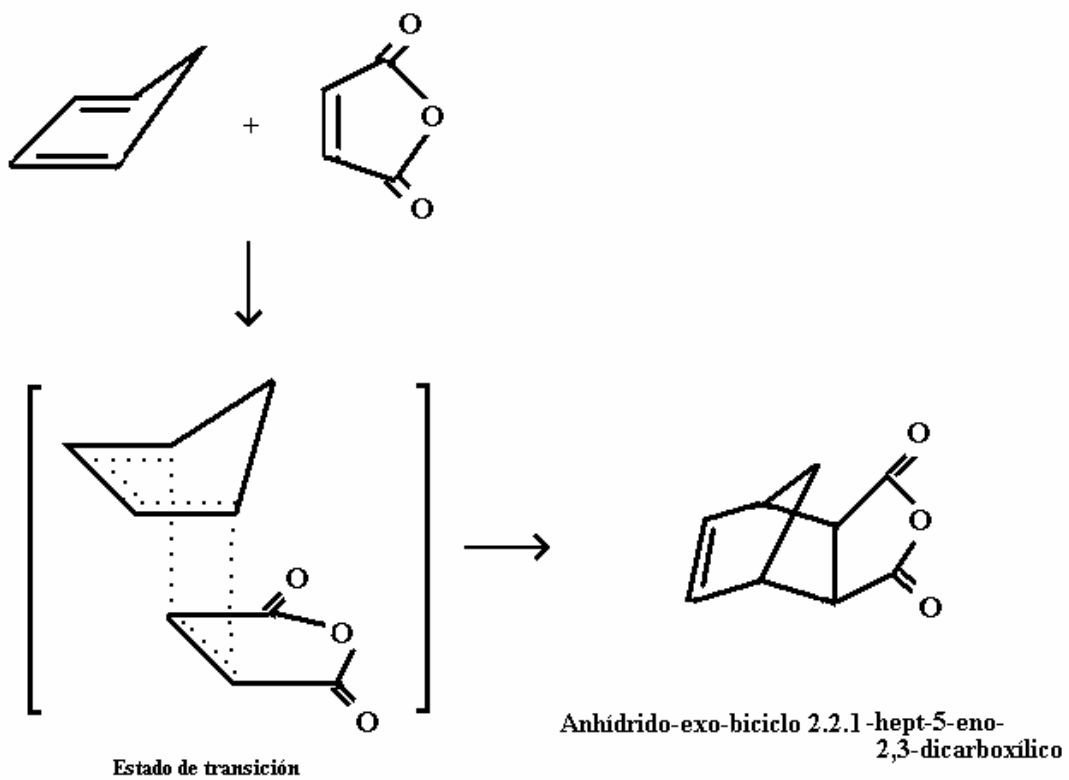




- (2) La adición exo que implica un estado de transición en el cual los grupos sustituyentes en el dienófilo están proyectados fuera de los dobles enlaces del dieno.



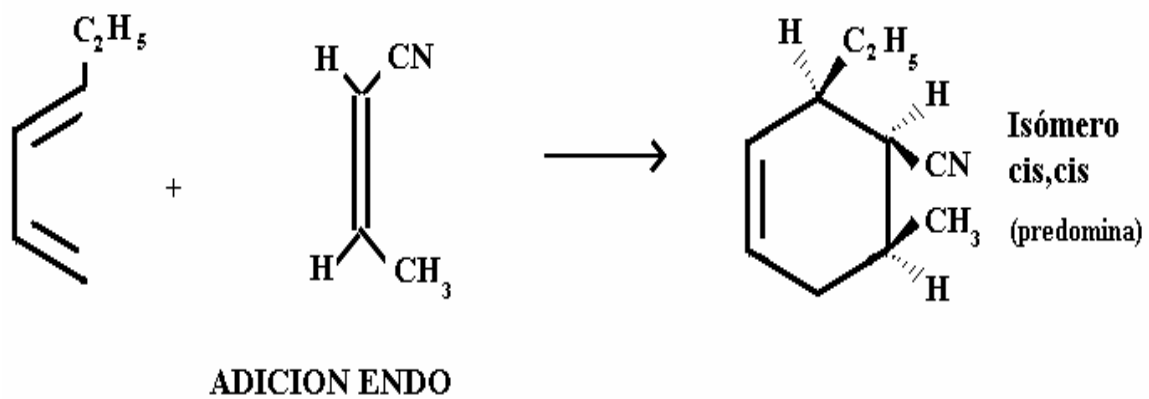
3) En la mayoría de las reacciones de Diels Alder, el producto endo predomina,

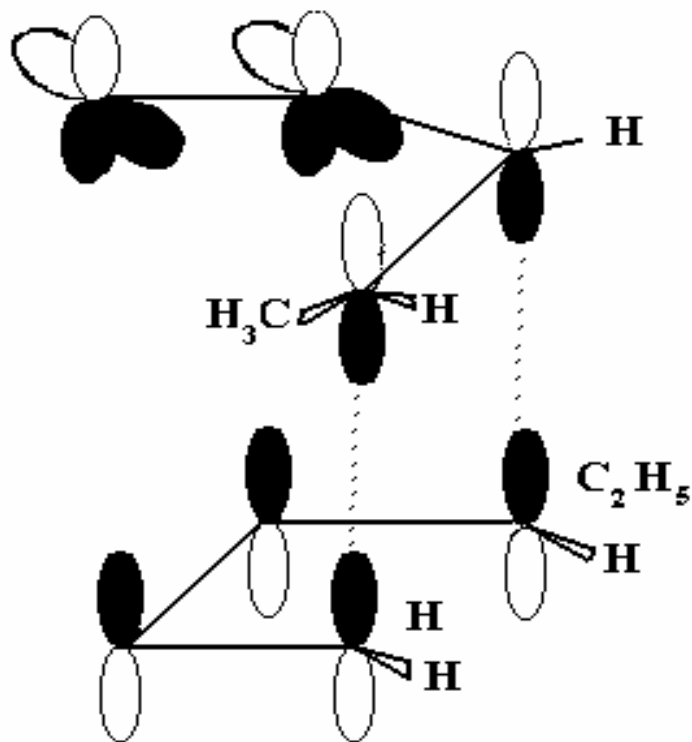


Estado de transición de la Reacción de Diels - Alder.

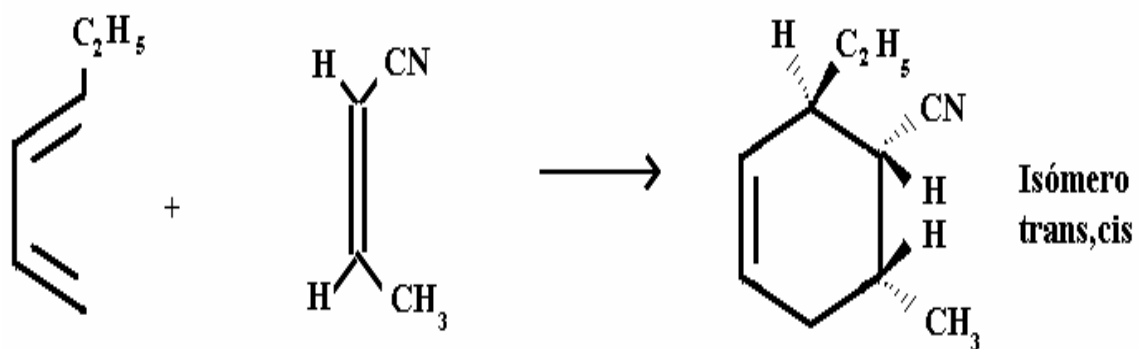
Cuando el componente dienófilo de la reacción de Diels - Alder lleva un grupo activante que contiene enlaces múltiples el **“principio de mayor recubrimiento de enlaces múltiples”** en el complejo activado tiene una importancia extraordinaria para controlar el resultado estereoquímico. De acuerdo a este principio el dieno y el dienófilo, en planos paralelos, se asocian de tal forma que se permita la máxima interacción entre los enlaces π de las sustancias reaccionantes. Hay dos posibles orientaciones que cumplen con este requisito:

ORIENTACIÓN A.



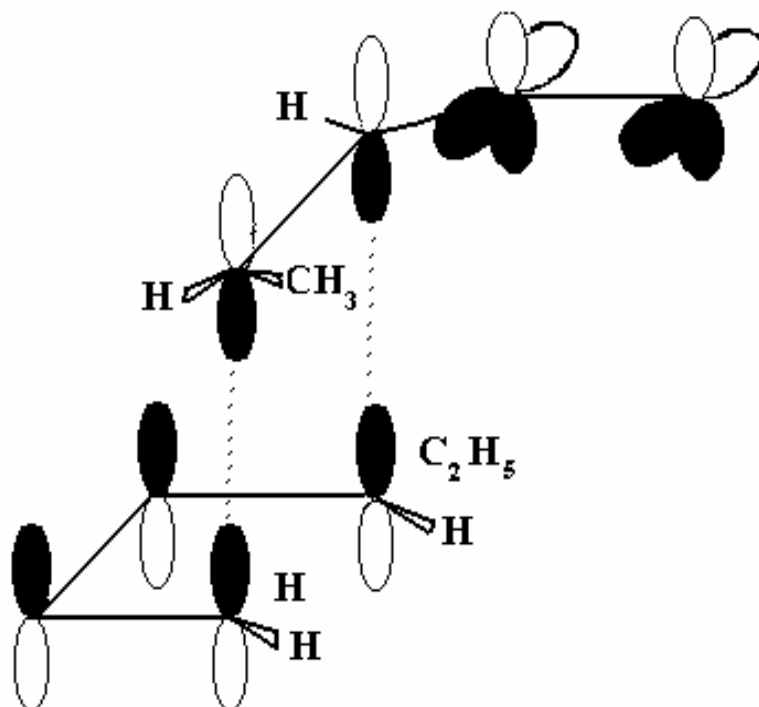


ORIENTACIÓN B.



ADICION EXO

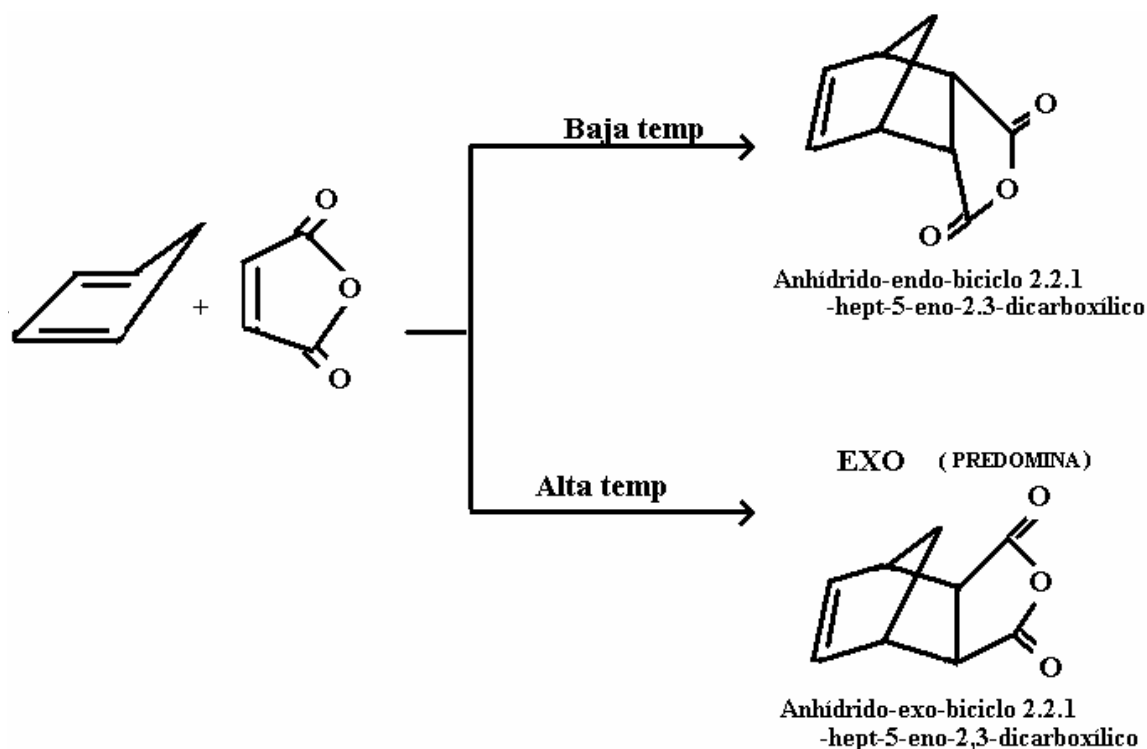
Isómero
trans,cis



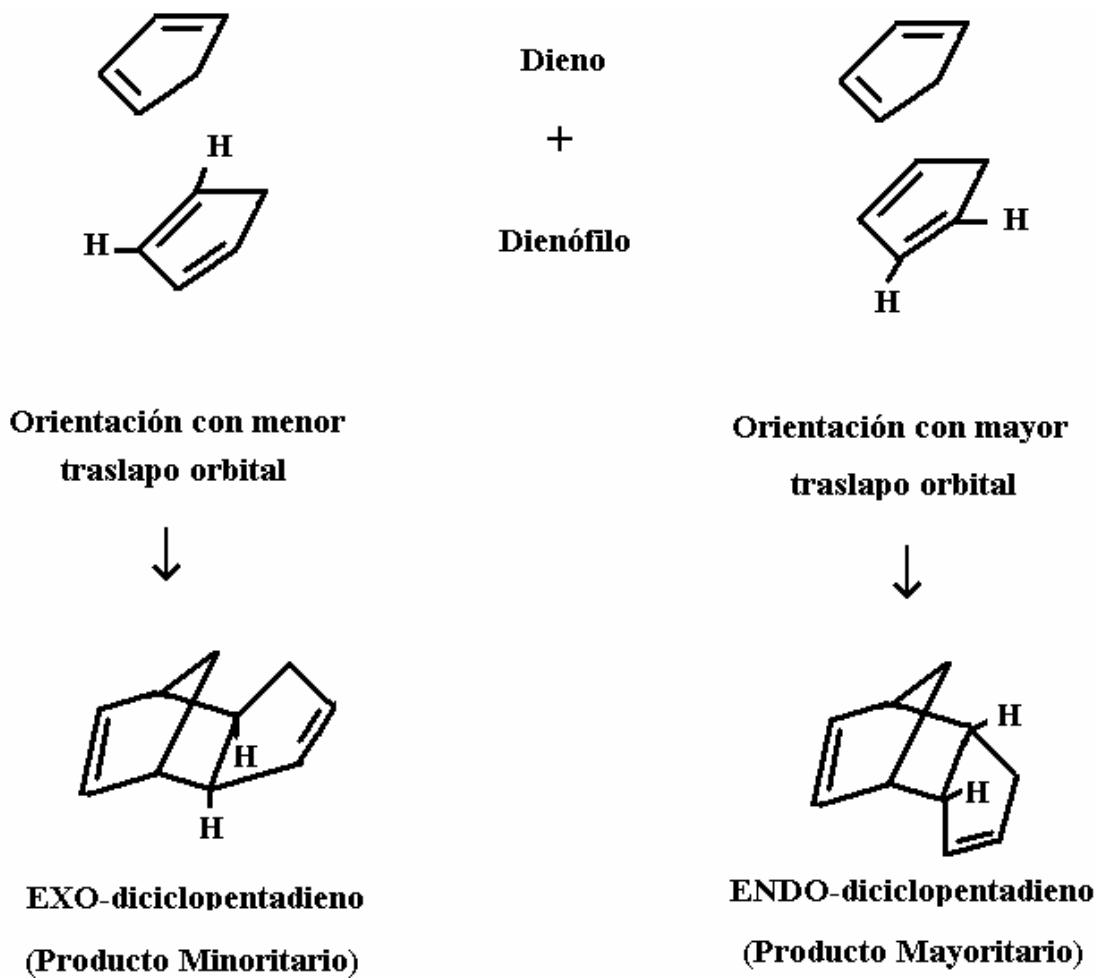
Se prefiere la orientación A a la B.

El máximo recubrimiento de los enlaces múltiples en el complejo activado conduce a la formación del producto **endo** cuando se utilizan dienos cíclicos. Si el dienófilo no lleva un grupo con enlace múltiple capaz de interactuar con el enlace π , desaparece la preferencia del isómero endo.

El isómero exo es más estable que el isómero endo.



La explicación más usual para la formación más rápida del compuesto endo es que esta forma resulta de una orientación del dieno y del dienófilo tal que se produce un traslapo orbital más extenso que para el isómero exo. Este traslapo tiende a estabilizar el estado de transición del isómero endo, reduciéndose su energía de activación.



Usos de las reacciones de Diels-Alder.

1. Es otro método para formar enlaces carbono-carbono, y es usado en la formación de anillos, incluyendo bicíclos.
2. La reacción de Diels - Alder puede planificarse de modo que el dieno y los grupos sustituyentes en el dienófilo guarden una relación bien definida en el producto.

3. La reacción de Diels Alder puede ser usada para atrapar dienofilos altamente reactivos que no pueden ser aislados en forma pura pero cuya existencia es de gran interés.