

Tema 8. Dienos 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.

Dienos conjugados: estructura y estabilidad.

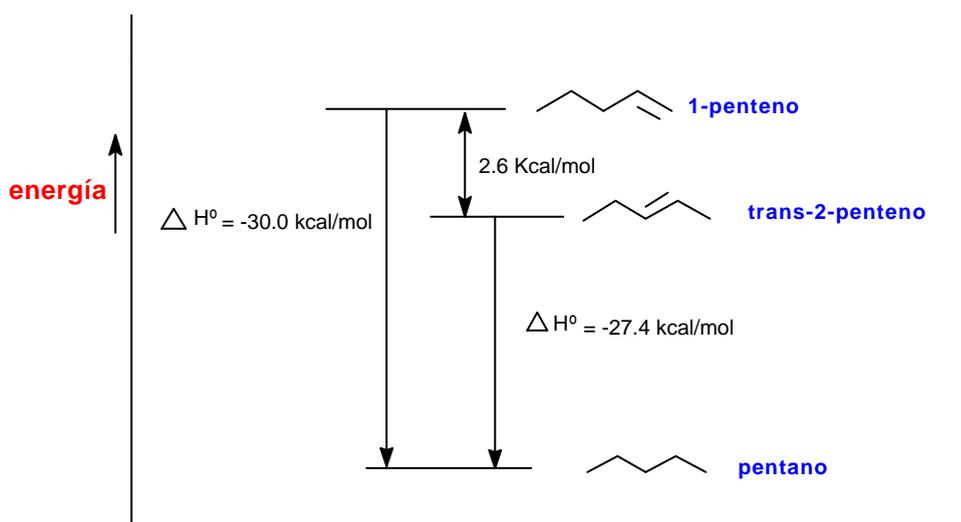
Cuando los dobles enlaces están separados por dos o más enlaces sencillos no interaccionan entre ellos y se les denomina enlaces dobles aislados, como en el caso del 1,4-pentadieno. Sin embargo, cuando los dobles enlaces están separados por tan sólo un enlace sencillo interaccionan entre sí y se denominan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

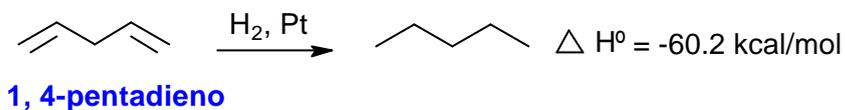
Como se ha visto en el tema 2 una forma de comparar la estabilidad relativa de los alquenos es medir el calor desprendido en la reacción de hidrogenación. Por ejemplo, la diferencia entre los calores de hidrogenación del 1-penteno ($\Delta H^\circ = -30$ Kcal/mol) y del *trans*-2-penteno ($\Delta H^\circ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



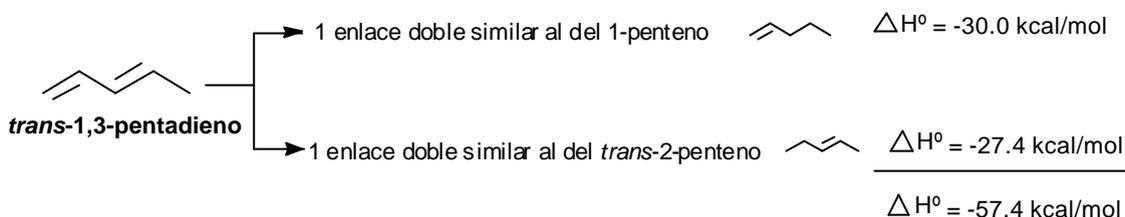
Si una molécula tiene más de un enlace doble y están aislados entre sí, el calor de hidrogenación se acerca a la suma de los calores de hidrogenación de los dobles

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.



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.

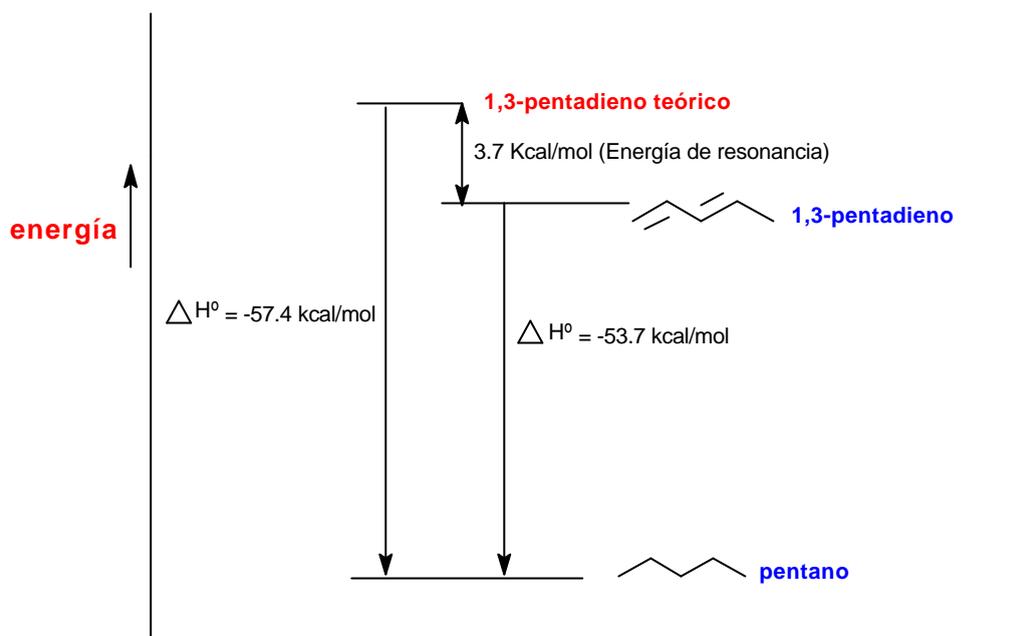
Cálculo del calor de hidrogenación teórico del *trans*-1,3-pentadieno



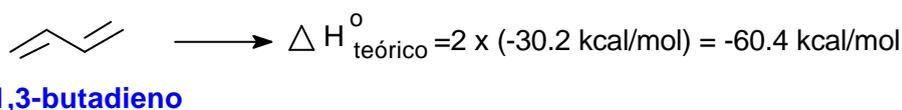
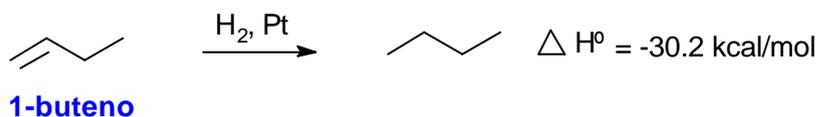
Según este cálculo, la hidrogenación del *trans*-1,3-pentadieno debería desprender, aproximadamente, 57.4 kcal/mol. Sin embargo, cuando se lleva a cabo la hidrogenación del *trans*-1,3-pentadieno y se determina en un calorímetro el calor desprendido se observa que son sólo 53.7 Kcal/mol, y por tanto 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

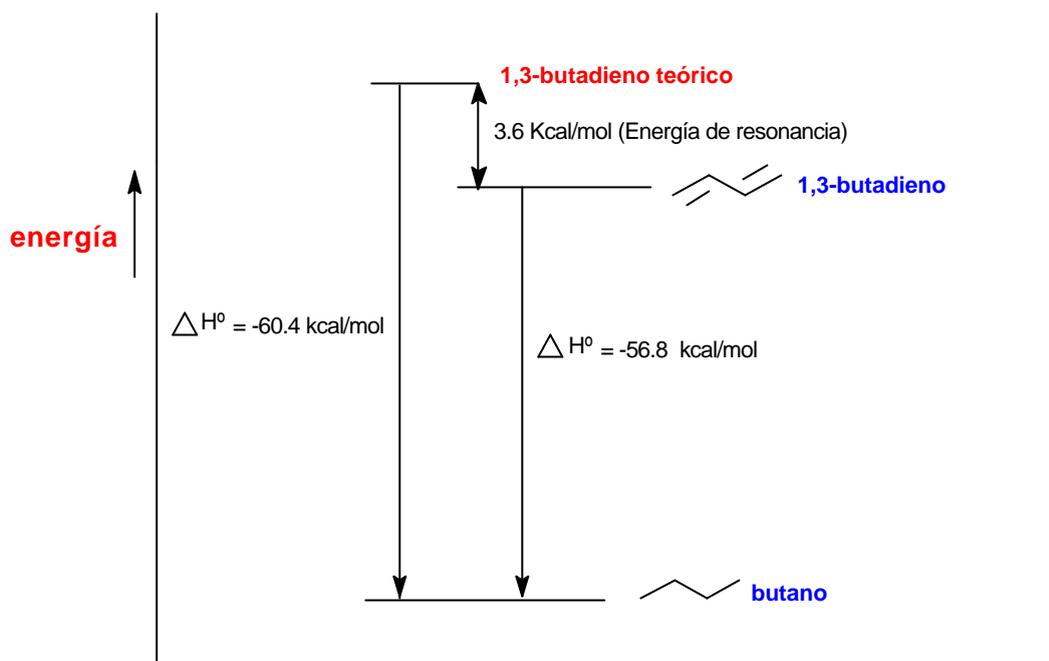


Esta estabilización adicional de los dienos conjugados es una situación general. Por ejemplo, el 1,3-butadieno es un dieno conjugado y, teniendo en cuenta que el calor de hidrogenación experimental del 1-buteno es 30.2 kcal/mol, su calor de hidrogenación teórico sería de 60.4 kcal/mol, tal y como se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

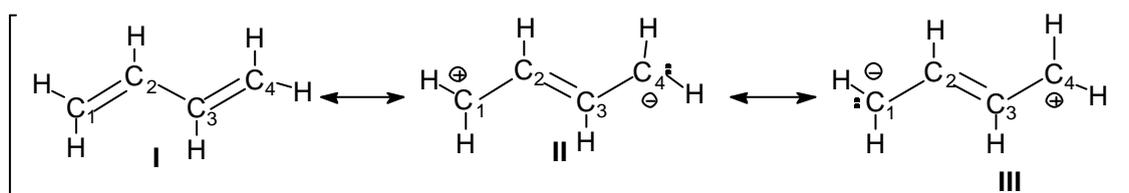
Comparación entre los calores de hidrogenación teórico y experimental del 1,3-butadieno



¿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

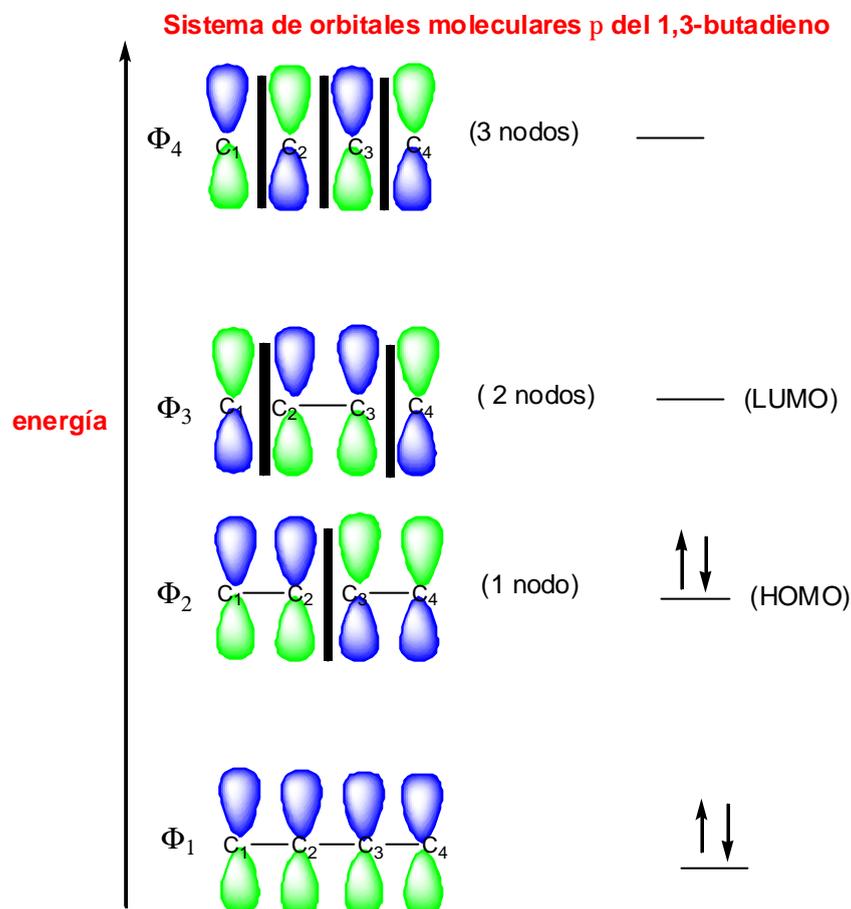


La estructura resonante más importante es la I, porque no comporta separación de cargas, porque todos los átomos de carbono tienen octetes completos y además porque tiene más enlaces que las otras dos. Sin embargo, las estructuras II y III, aunque contribuyen mucho menos que la I al híbrido de resonancia, ponen de manifiesto que entre los carbonos C₂ y C₃ existe cierto carácter de doble enlace.

¿Cuál es el sistema molecular π del 1,3-butadieno? La densidad electrónica π de este dieno resulta de la interacción entre cuatro orbitales ϕ , situados en cuatro carbonos adyacentes, que se solapan para producir un sistema de cuatro orbitales moleculares de tipo π: dos enlazantes (Φ_1 y Φ_2) y dos antienlazantes (Φ_3 y Φ_4).

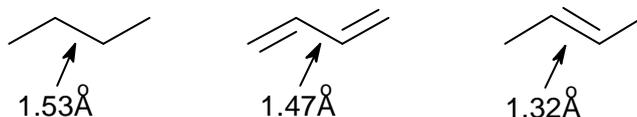
En el estado de menor energía del butadieno los cuatro electrones que constituyen la densidad electrónica π se colocan en los dos orbitales moleculares de

menor energía (Φ_1 y Φ_2), quedando sin ocupar los orbitales antienlazantes (Φ_3 y Φ_4). El orbital de más energía ocupado (orbital HOMO) es el Φ_2 y el orbital de menor energía vacío (orbital LUMO) es el Φ_3 . El orbital Φ_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 Φ_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.



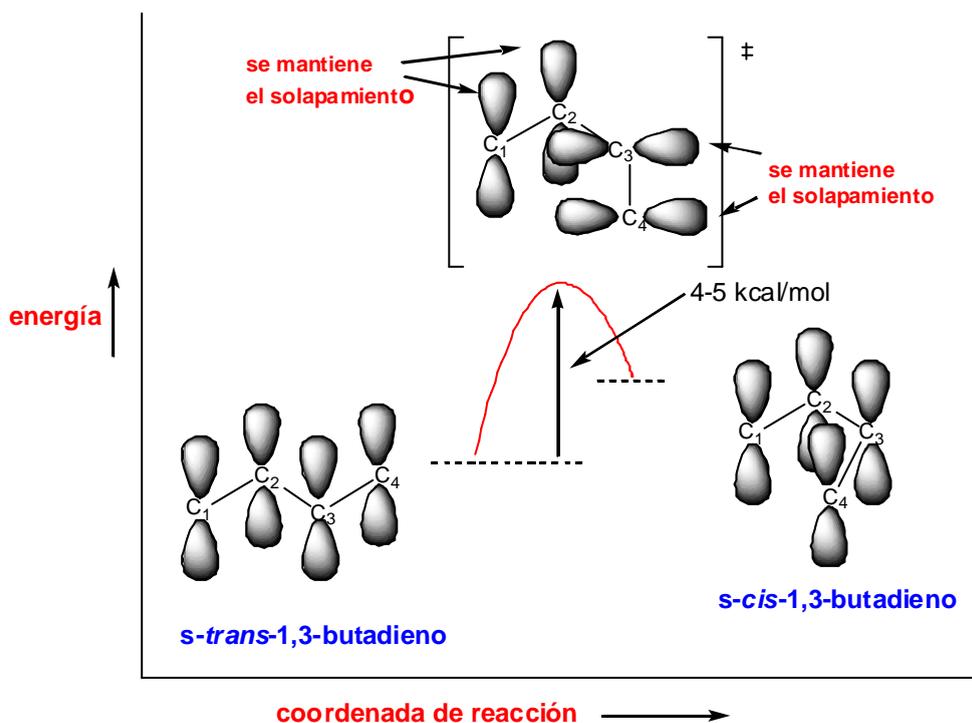
En la medida en que existe un cierto carácter de doble enlace entre C_2 y C_3 , el enlace C_2-C_3 se acortará con respecto a un enlace simple. Este acortamiento de la distancia de enlace C_2-C_3 puede ser indicativa de la existencia de conjugación entre los dos enlaces dobles, aunque hay que tener en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

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.

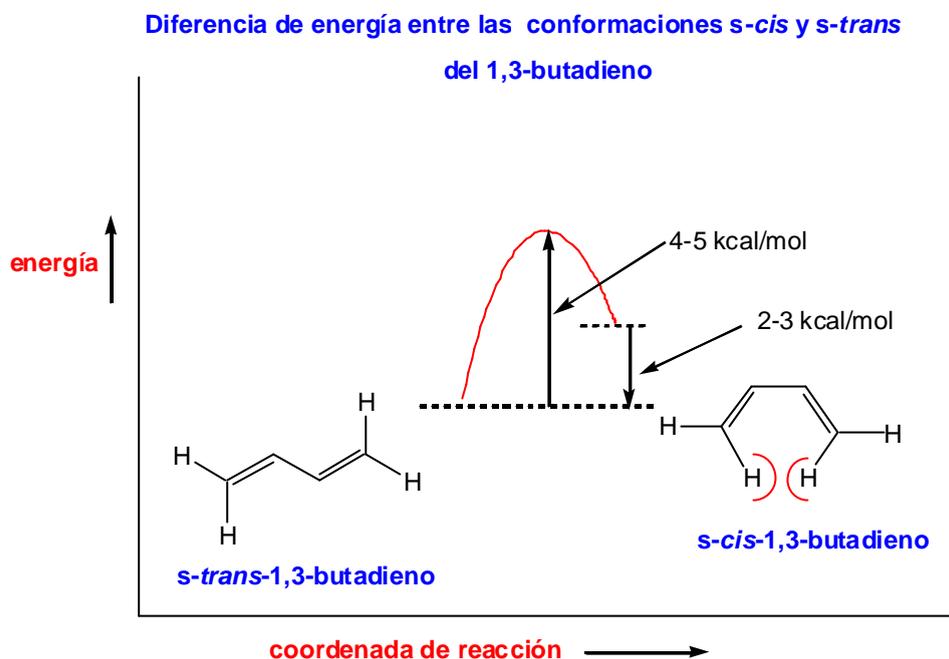


De hecho los dos compuestos anteriores existen pero son dos isómeros conformacionales. La interconversión entre ambos conformeros implica superar una barrera de energía que se cifra en 4-5 kcal/mol.

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.

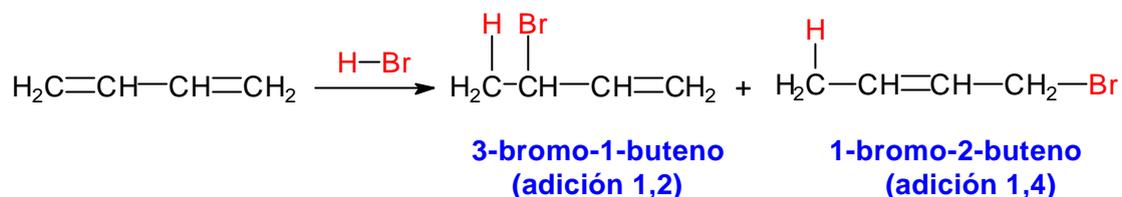


En conclusión, ambas descripciones del 1,3-butadieno, la de las estructuras resonantes y la de los orbitales moleculares, indican que existe un solapamiento entre C_2-C_3 . Este solapamiento no es tan intenso como el que existe en un solapamiento $2p-2p$ de un alqueno pero el solapamiento C_2-C_3 explica, 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.

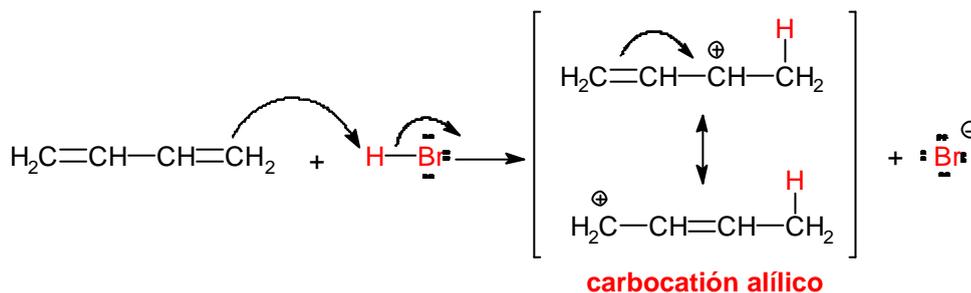
Reacciones de adición a dienos conjugados.

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 C₂-C₃.

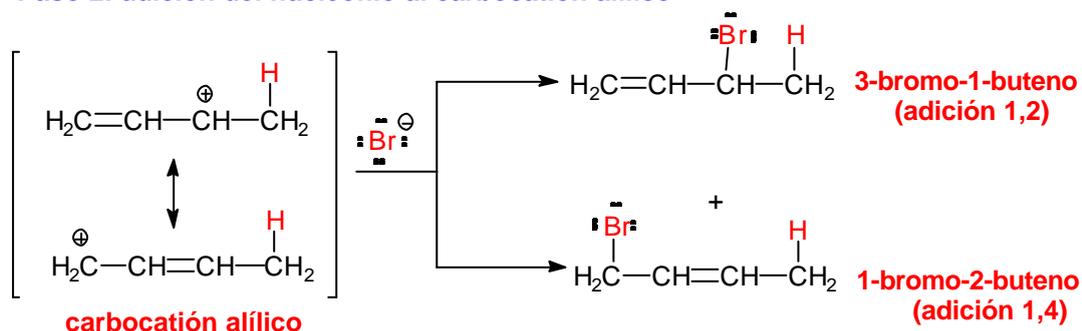


Al primer producto, el 3-bromo-1-buteno, se le denomina producto de adición 1,2 y se forma por adición del protón y del anión bromuro a uno de los enlaces terminales. Al segundo producto, el 1-bromo-2-buteno, se le denomina producto de adición 1,4. El mecanismo que explica la formación de estos dos compuestos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

Paso 1: adición electrofílica al doble enlace



Paso 2: adición del nucleófilo al carbocatión alílico

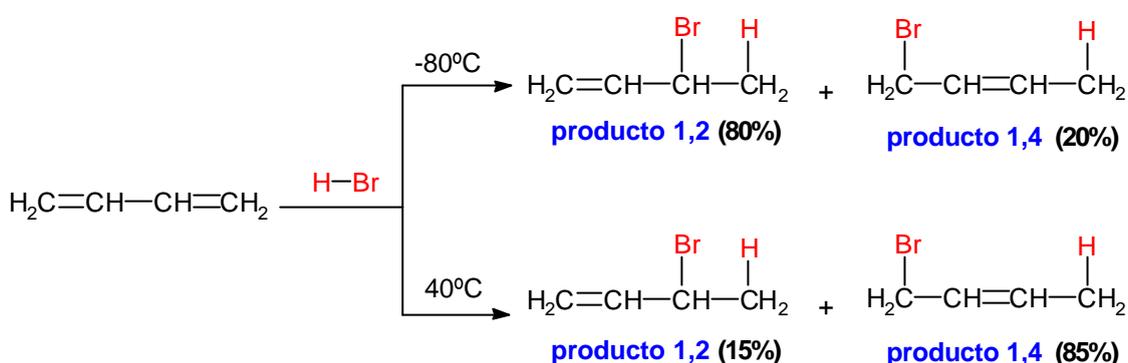


El HBr se adiciona mediante un mecanismo semejante al de las adiciones electrofílicas a alquenos (ver Tema 6). En la primera etapa del mecanismo se produce la protonación del 1,3-butadieno, generándose un carbocatión alílico que está estabilizado por deslocalización de la carga positiva sobre dos átomos de carbono.

A continuación, el anión bromuro nucleofílico 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 conduce el producto de adición 1,2, mientras que el ataque en el carbono primario proporciona el producto de adición 1,4.

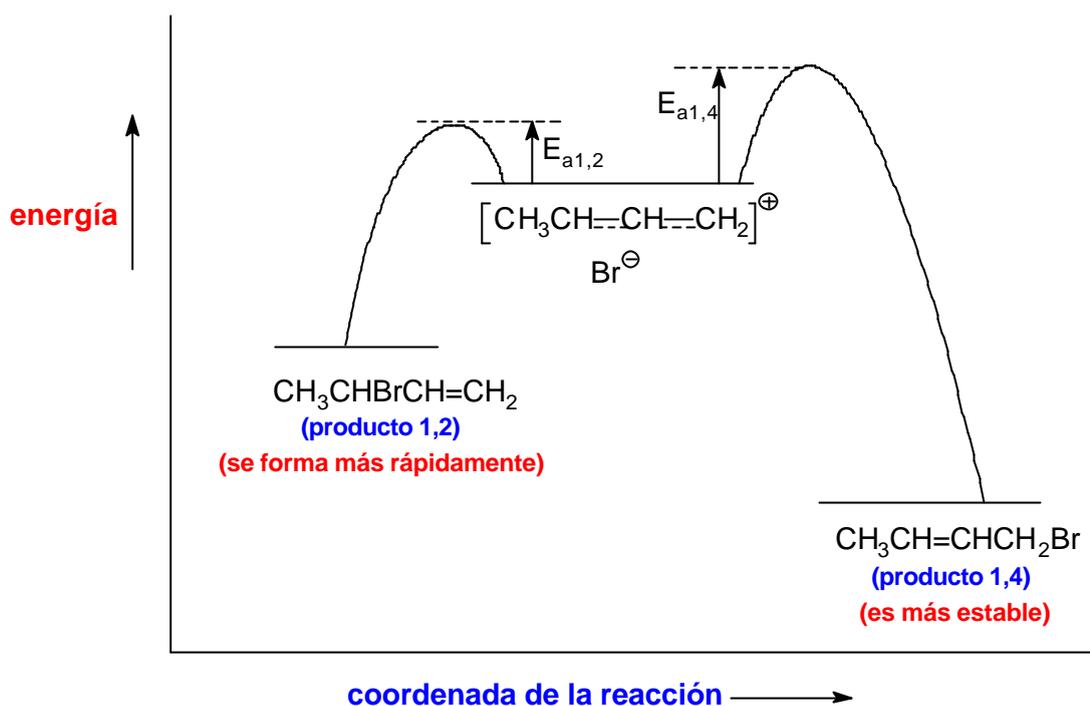
Control cinético y control termodinámico en la adición de HBr al 1,3-butadieno.

Cuando el HBr se adiciona al 1,3-butadieno a -80°C se obtiene mayoritariamente el producto de adición 1,2. Si posteriormente la mezcla de reacción se calienta a 40°C , o la reacción se lleva a cabo directamente a 40°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°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°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°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**.

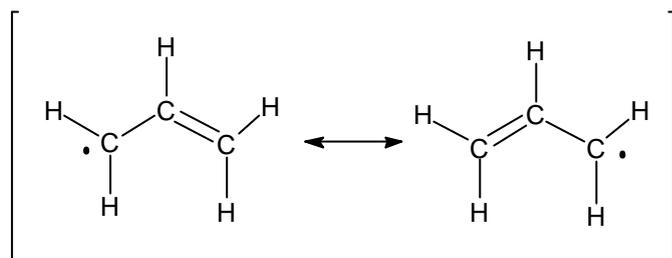
Control termodinámico a 40°C .

A 40°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°C se establece un equilibrio y la concentración de las especies se determina por sus estabilidades relativas. El

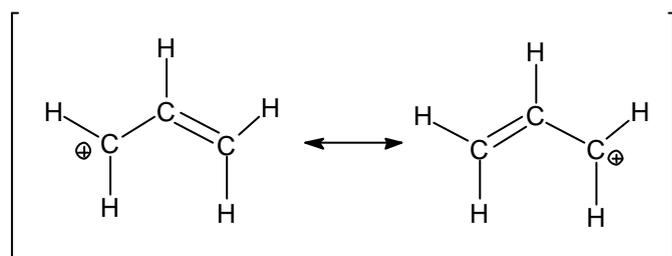
producto 1,4 es el más estable y es el que predomina. Como la termodinámica de la reacción determina los resultados a esta situación se le llama **control termodinámico** de la reacción y al producto 1,4, favorecido en estas condiciones, se le llama **producto de control termodinámico**.

Reacciones de desplazamiento S_N2 de halogenuros y tosilatos de alilo.

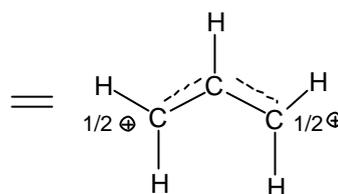
A continuación se indican las estructuras resonantes de un radical alilo, de un carbocatión alilo y de un anión alilo.



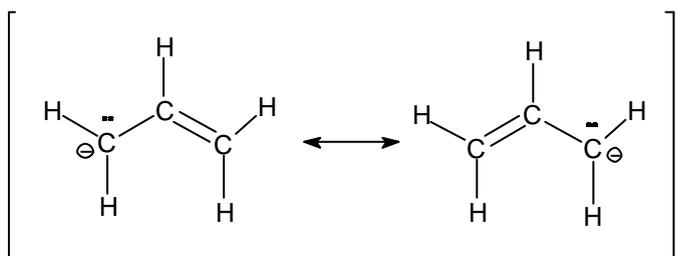
estructuras resonantes del radical alilo



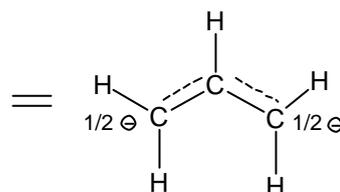
estructuras resonantes del carbocatión alilo



representación combinada



estructuras resonantes del carbanión alilo

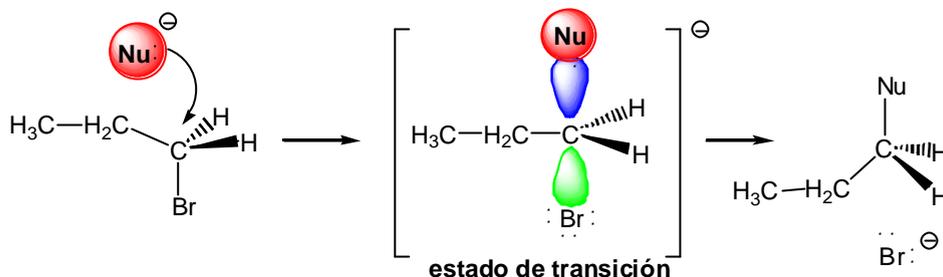


representación combinada

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 se ha explicado en el Tema 2, 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

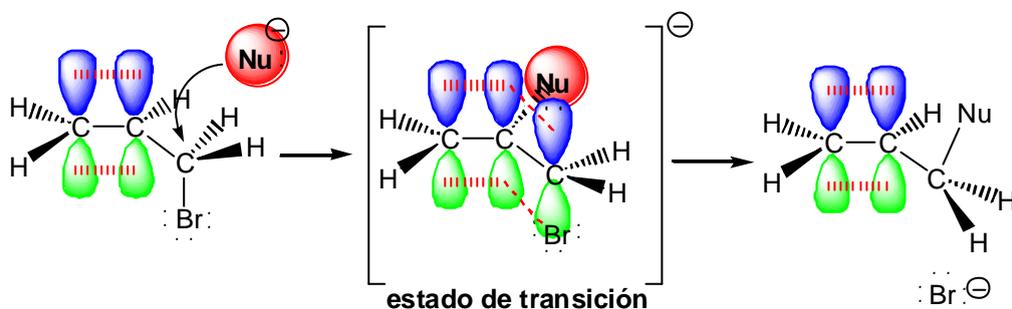
están empezando a llenar uno de los lóbulos del orbital p , perpendicular a los tres híbridos sp^2 , mientras que los electrones del grupo saliente se alejan por el otro lóbulo del orbital p .

Reacción S_N2 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 π . 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_N2 sobre el bromuro de alilo

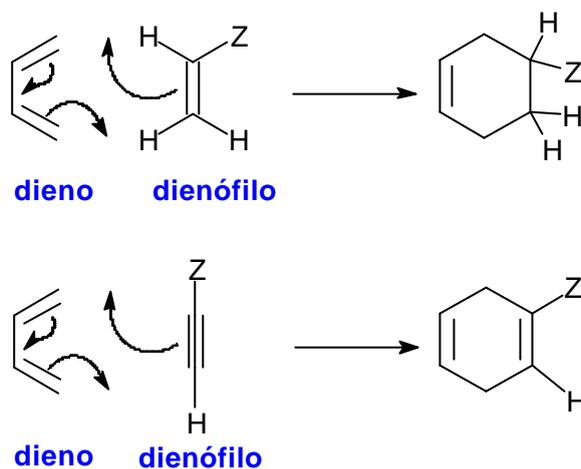


Reacciones de cicloadición: la reacción de Diels-Alder.

Los químicos alemanes Otto Diels y Kurt Alder descubrieron, en 1928, que los alquenos y alquinos, conjugados con grupos electrón-atrayentes, reaccionaban 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 la conoce como cicloadición [4 + 2] porque en ella se forma un anillo de seis eslabones por interacción de cuatro electrones π , que se encuentran en el dieno, con dos electrones π , situados en el dienófilo, usualmente un alqueno o un alquino.

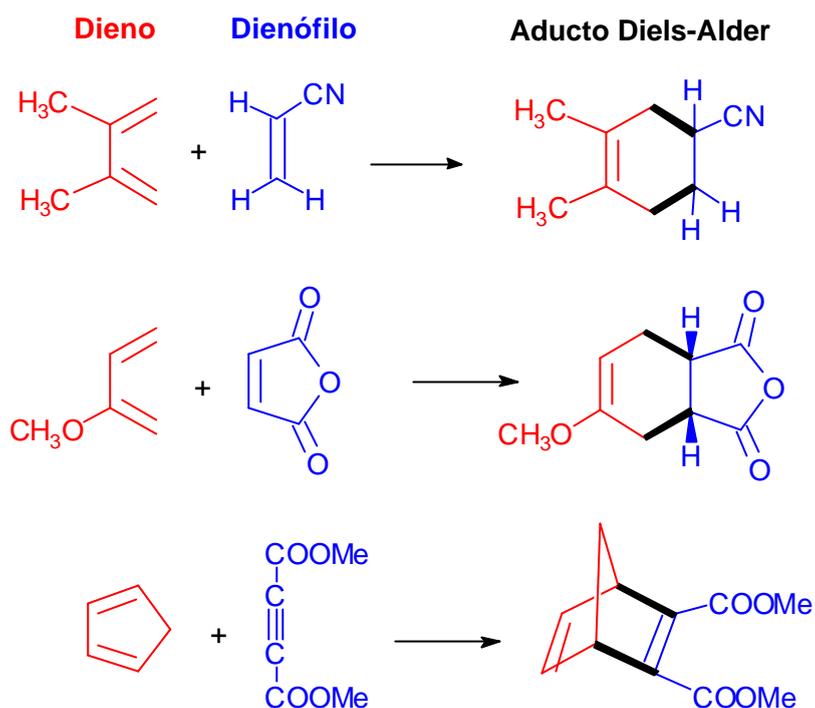
La reacción se representa empleando flechas para indicar el movimiento de tres pares de electrones.



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 π . 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_2) o grupos carbonilo ($\text{C}=\text{O}$).

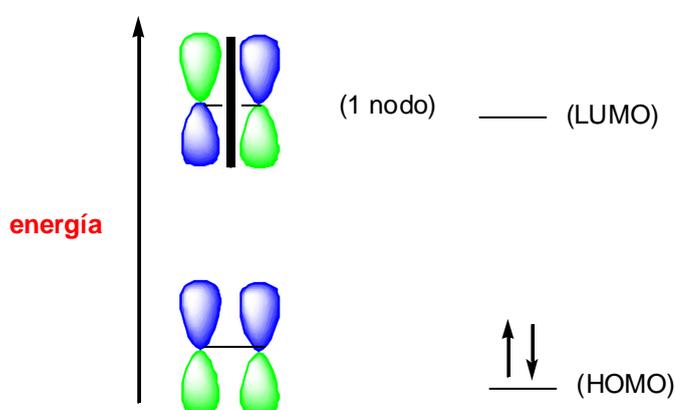
A continuación, se muestran algunos ejemplos de la reacción de Diels-Alder.



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

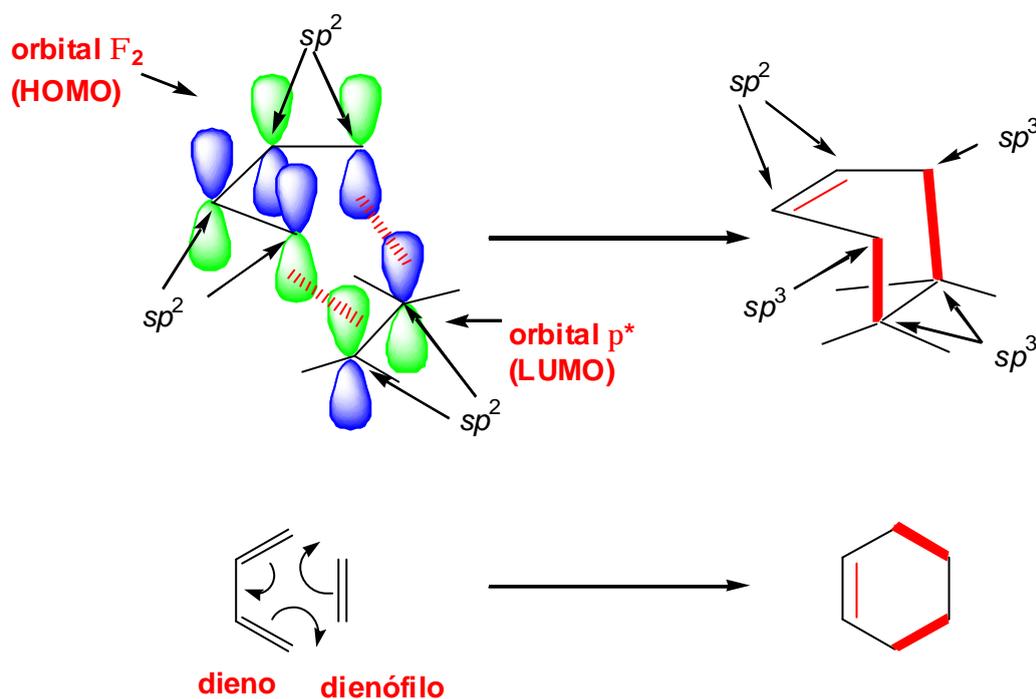
El mecanismo de la reacción de Diels-Alder se inicia con el solapamiento de los orbitales moleculares frontera del dieno y del dienófilo. Como el dienófilo presenta un doble enlace unido a un grupo electrón-atrayente juega el papel de electrófilo de la reacción y por tanto es su orbital vacío de menor energía (el LUMO) el que participa en el proceso. Como ya se ha visto en el tema 6, el sistema π de un alqueno está constituido por un orbital π enlazante, al que van a parar los dos electrones del enlace π , y un orbital antienlazante (π^*) que está vacío. Este es el orbital LUMO del doble enlace.

Sistema de orbitales moleculares p de un alqueno



Por otra parte, en la página 5 de este tema se ha representado el sistema de orbitales moleculares π de un dieno. El orbital de más alta energía ocupado (el HOMO) es el Φ_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.

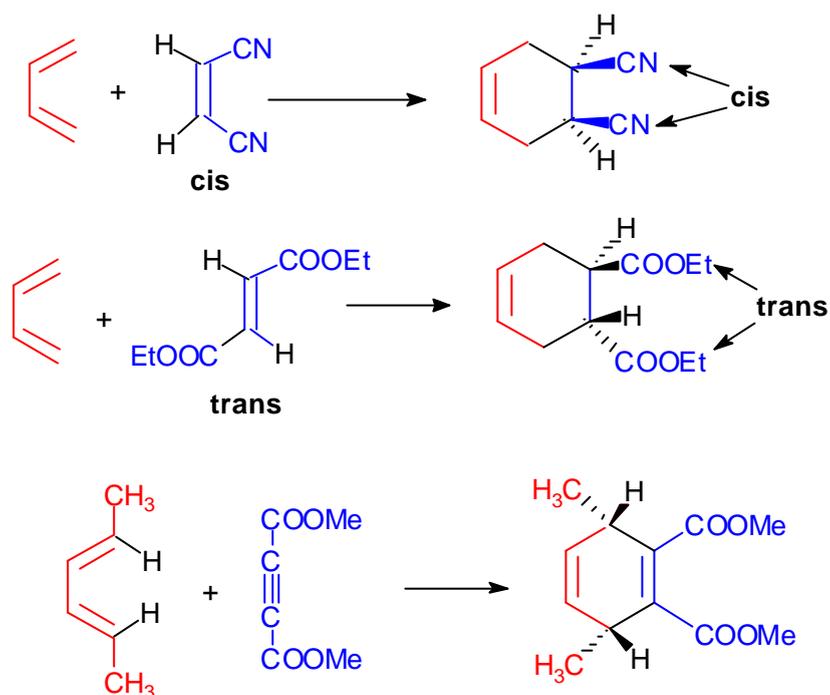
Aproximación del dieno y del dienófilo en una reacción de Diels-Alder



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.

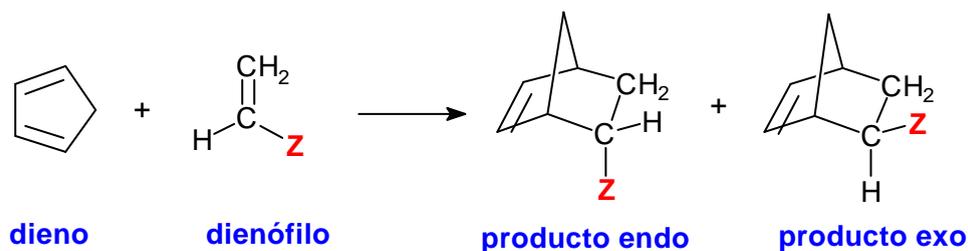


Selectividad *endo*.

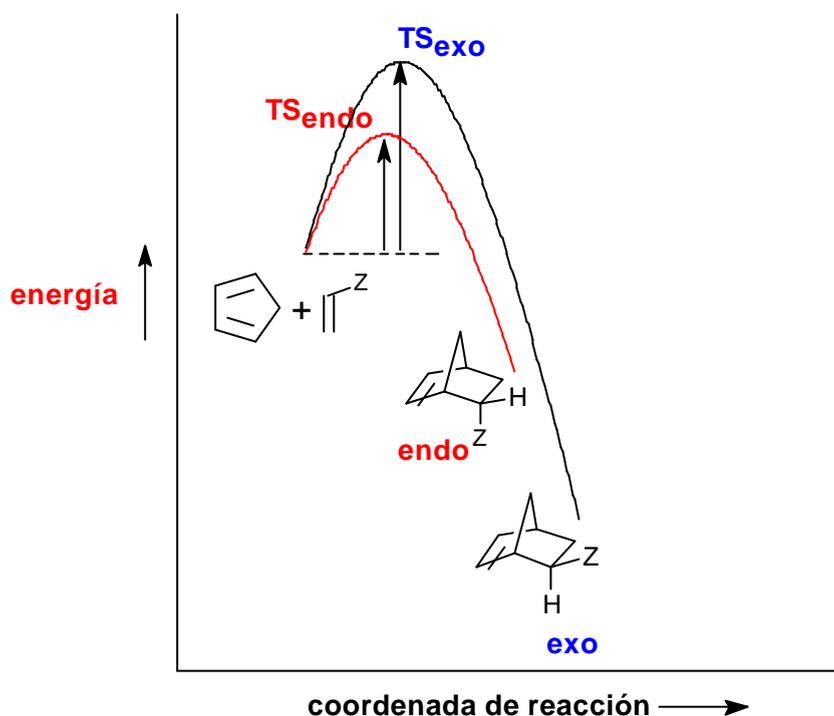
Cuando un dieno reacciona con un dienófilo se pueden formar dos productos Diels-Alder isoméricos denominados aducto *endo* y aducto *exo*.

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

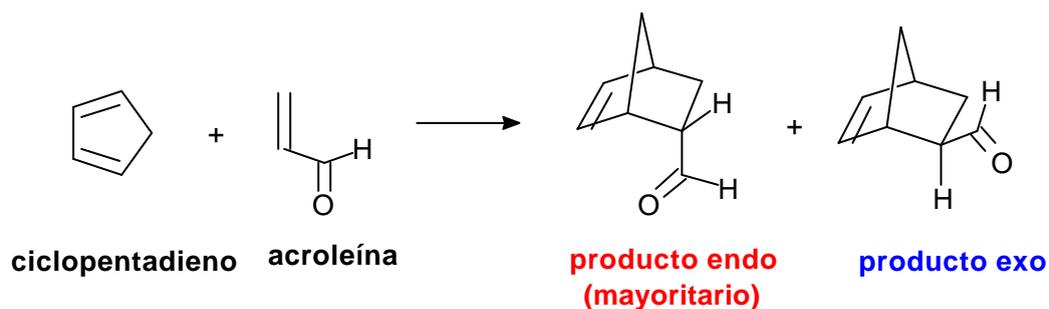
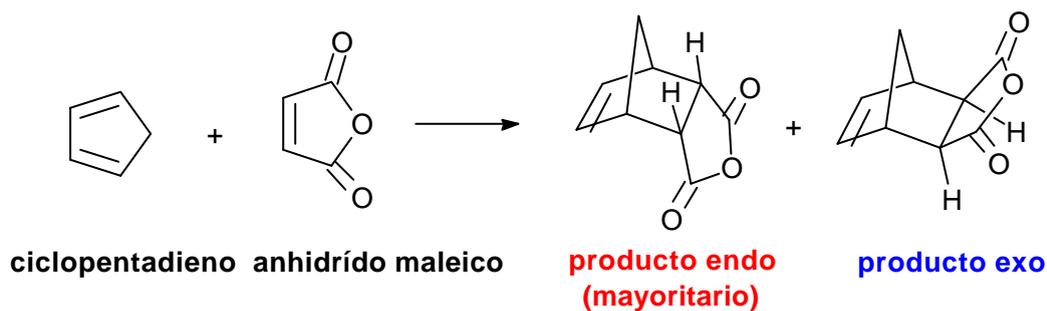
Cuando el grupo electrón-atrayente del dienófilo se encuentra lejos del nuevo enlace doble formado el compuesto se denomina producto ***exo***.



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.

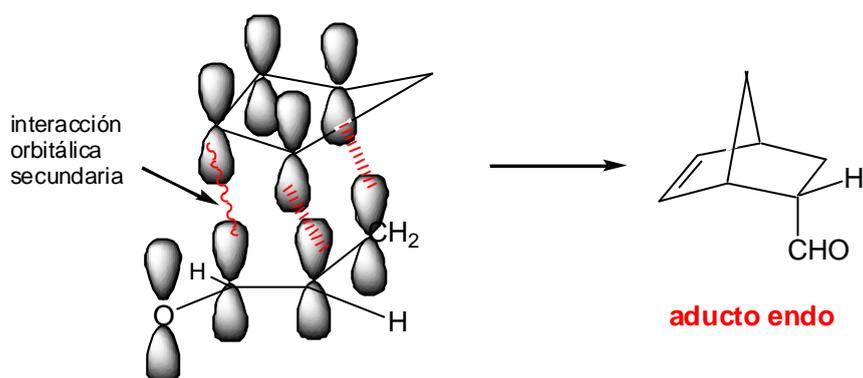


Por ejemplo, las reacciones de Diels-Alder entre el ciclopentadieno y el anhídrido maleico, o entre el ciclopentadieno y la acroleína forman mezcla de los aductos **endo** y **exo** en las que predomina el aducto **endo**.



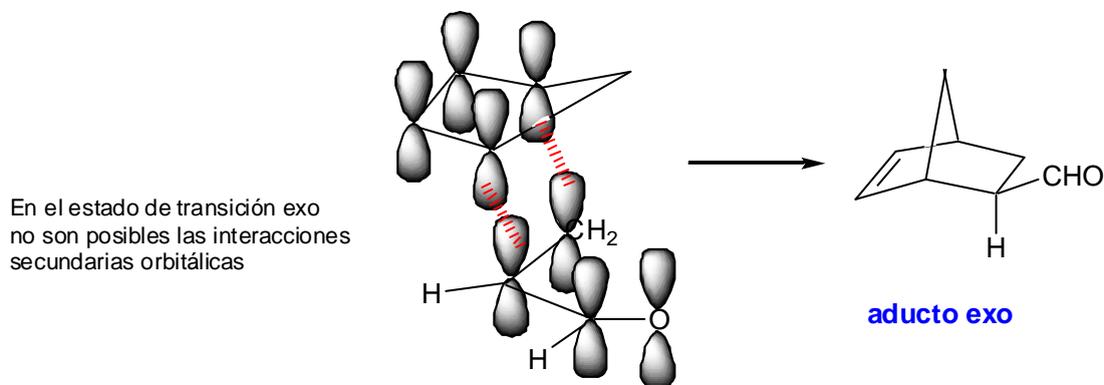
¿Cómo se explica la formación de estos dos isómeros en la reacción Diels-Alder? Cuando el dieno y el dienófilo se aproximan en planos paralelos se pueden orientar de dos formas alternativas. En una de ellas el dienófilo, que tiene un enlace π en el grupo electrón-atrayente (grupo CN, NO₂, CO, etc), se sitúa de forma que los orbitales p de este grupo se acercan a los átomos centrales del dieno (C₂ y C₃). 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



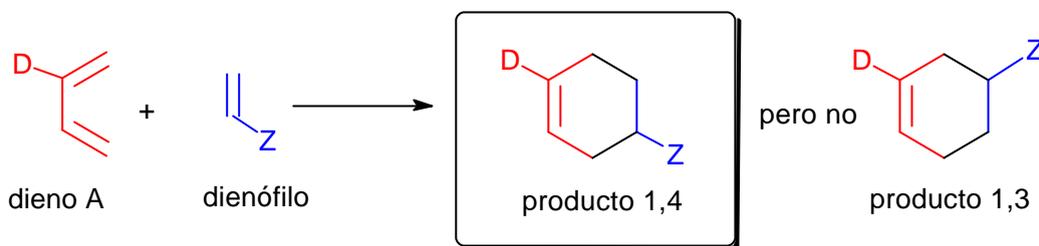
El solapamiento orbitalico secundario estabilizante no se puede dar en la aproximación **exo** y por tanto el estado de transición asociado a esta aproximación no está tan estabilizado como el estado de transición **endo**. En condiciones de control cinético la reacción sigue el camino que implica una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

Estado de transición exo

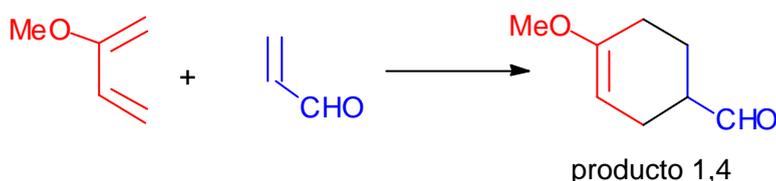


Selectividad 1,2 y 1,4 en la reacción de Diels-Alder.

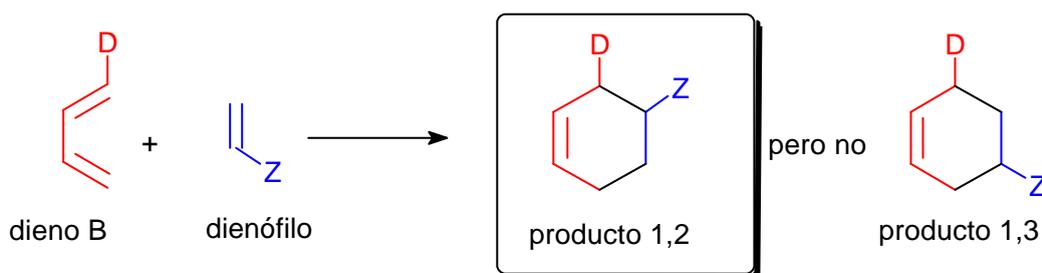
Cuando un dieno representado por la estructura A reacciona con un dienófilo se puede generar una mezcla de cicloaductos denominados producto 1,4 o producto 1,3. La reacción de Diels-Alder es selectiva y proporciona casi de forma exclusiva el producto 1,4:



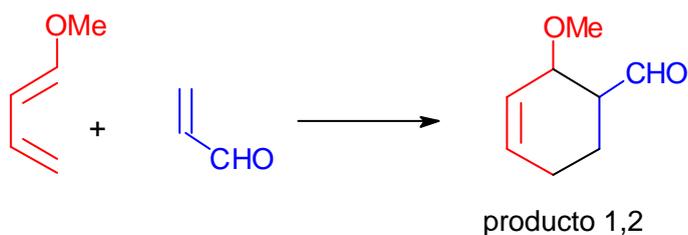
Por ejemplo, en la reacción entre el 2-metoxi-1,3-butadieno y la acroleína se obtiene únicamente el producto 1,4:



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:

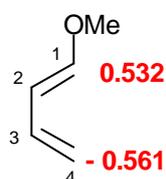


Por ejemplo,

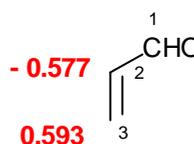


Por comparación con las reacciones de Sustitución Electrofílica Aromática (S_{EAr}) se dice que las reacciones Diels-Alder son *orto* y *para* dirigentes. Esta preferencia de la reacción de Diels-Alder se puede explicar asumiendo que el estado de transición favorecido será el que presente una mayor interacción HOMO-LUMO, que es la que tiene lugar entre los átomos de carbono con los mayores coeficientes orbitálicos (en valor absoluto).

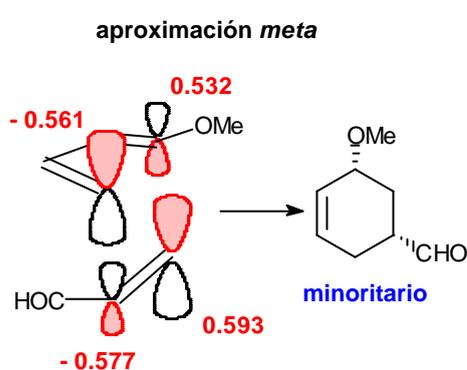
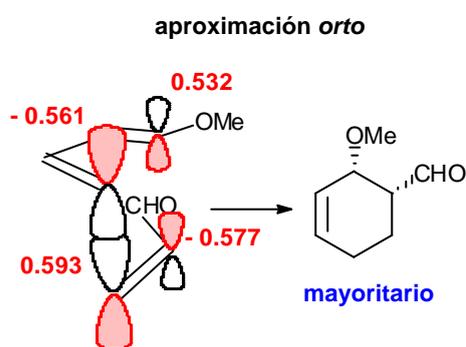
Los coeficientes orbitálicos del orbital molecular HOMO, en el 1-metoxi-1,3-butadieno, son 0.523 y -0.561 en C_1 y C_4 respectivamente. Los coeficientes orbitálicos del LUMO de la acroleína son -0.577 y 0.593 en C_2 y C_3 respectivamente. La orientación favorecida entre el dieno y el dienófilo es la que solapa el C_4 del dieno (0.561 en valor absoluto) con el C_3 del dienófilo (0.593).



1-metoxi-1,3-butadieno

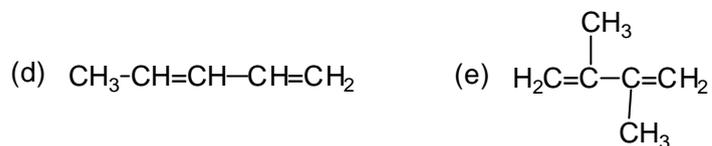
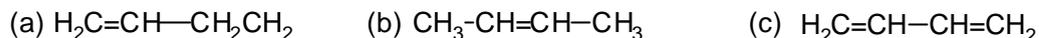


acroleína



Problemas

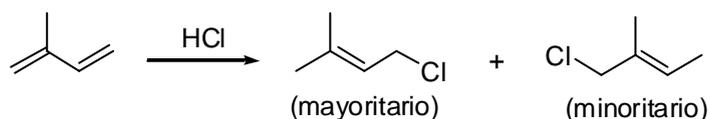
8.1. Ordene los siguientes compuestos en función de su reactividad relativa frente a la adición de HBr.



8.2. Indique todos los posibles productos que se formarán en las siguientes reacciones de adición:

- a) 1,3-butadieno con 1 equivalente de HBr
- b) 1,3-butadieno con 2 equivalentes de HBr
- c) 1,4-pentadieno con 1 equivalente de HBr
- d) 1,4-pentadieno con 2 equivalentes de HBr
- e) 2-metil-1,3-butadieno con 1 equivalente de HI
- f) 1,3-pentadieno con 1 equivalente de HI

8.3. Cuando el 2-metil-1,3-butadieno reacciona con cloruro de hidrógeno el producto mayoritario, en condiciones de control termodinámico, es el 1-cloro-3-metil-2-buteno. Apenas se detecta la formación de 1-cloro-2-metil-2-buteno.



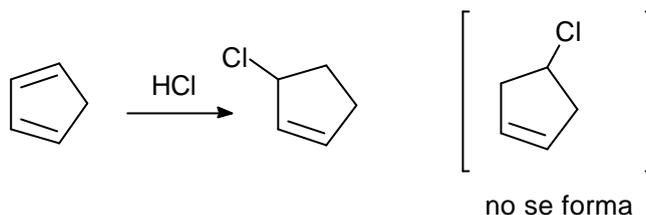
Proponga una explicación para estos hechos.

8.4. Proponga una explicación para el siguientes hechos experimentales

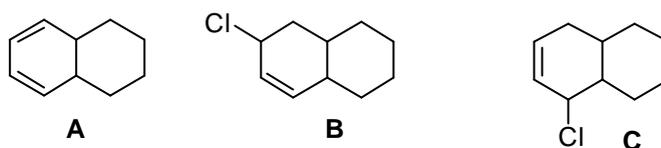
(a) Los átomos de hidrógeno unidos al C3 del 1,4-pentadieno son fácilmente capturados por especies radicalarias.

(b) Los átomos de hidrógeno unidos al C3 del 1,4-pentadieno son mucho más ácidos que los átomos de hidrógeno del grupo metilo en el propeno.

8.5. Explique por qué cuando el 1,3-ciclopentadieno reacciona con HCl se obtiene el 3-clorociclopenteno y no se forma el 4-clorociclopenteno.

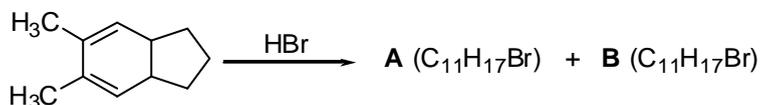


8.6. ¿Qué producto(s) se formará(n) en la reacción del compuesto A con HCl.



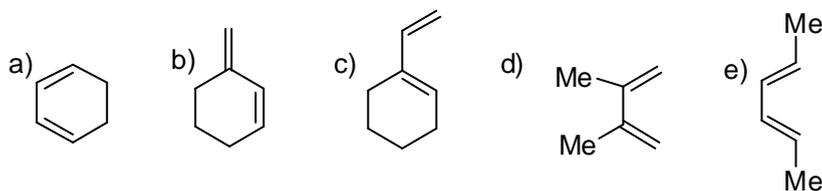
- a) Sólo se formará el compuesto B.
- b) Sólo se formará el compuesto C
- c) Se formarán ambos compuestos

8.7. Deduzca mecanísticamente cuáles serán las estructuras de los productos **A** y **B** que se formarán en la siguiente reacción.

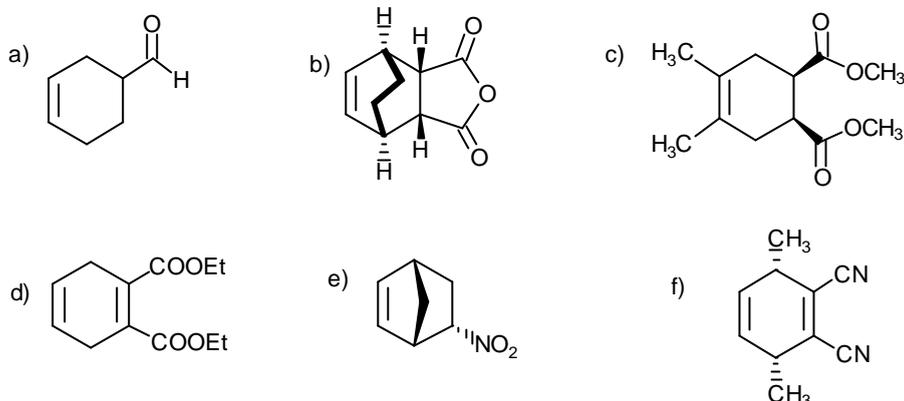


Explique qué producto se formará mayoritariamente si la reacción se lleva a cabo en condiciones de control termodinámico.

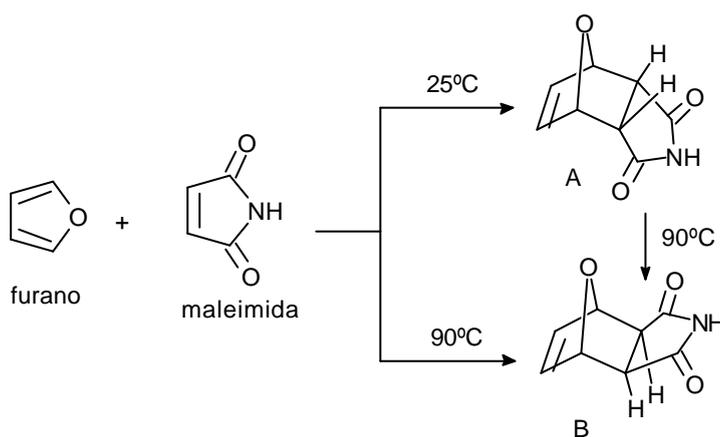
8.8. Indique qué productos se formarán en las reacciones de Diels-Alder (si las hubiere) entre el tetracianoetileno ((CN)₂C=C(CN)₂) y los siguientes dienos:



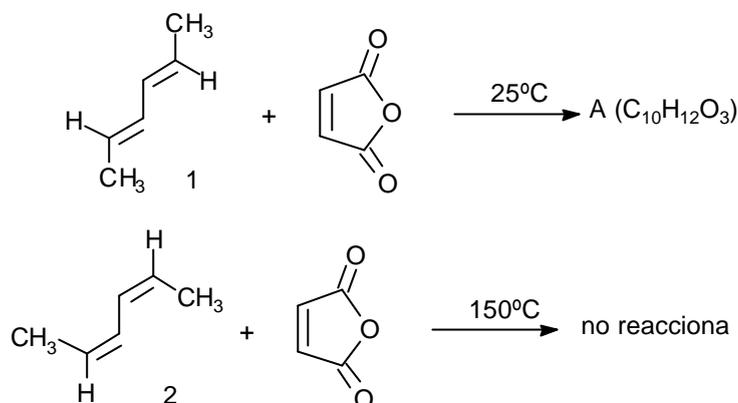
8.9. Qué dieno y qué dienófilo se deberían emplear para obtener cada uno de los siguientes compuestos mediante una reacción de Diels-Alder.



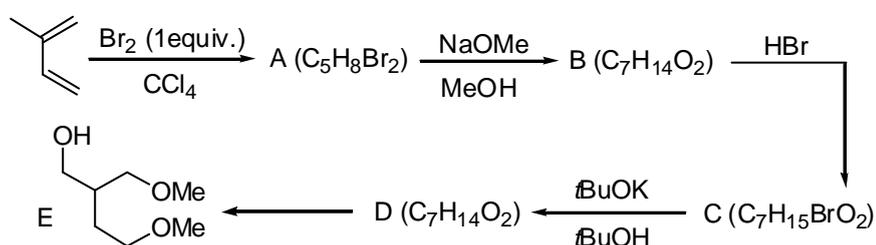
8.10. Cuando la reacción de cicloadición de Diels-Alder entre el furano y la maleimida se lleva a cabo a 25°C se obtiene el compuesto A (aducto endo). Si la reacción se efectúa a 90°C el producto de la reacción es el compuesto B (aducto exo). Por otra parte, cuando el compuesto A se calienta a 90°C se isomeriza al compuesto B. Proponga una explicación para estos resultados.



8.11. Cuando el (*E,E*)-hexa-2,4-dieno (compuesto 1) reacciona con anhídrido maleico a 25°C se obtiene un compuesto A (C₁₀H₁₂O₃). Sin embargo, el (*Z,Z*)-hexa-2,4-dieno (compuesto 2) no reacciona con anhídrido maleico ni siquiera a 150°C. ¿Cuál es la estructura de A? ¿Por qué no reacciona el dieno 2?

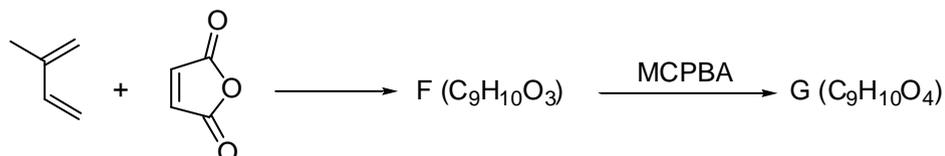


8.12. Cuando el 2-metil-1,3-butadieno reacciona con 1 equivalente de bromo se obtiene un compuesto dibromado A (C₅H₈Br₂) que reacciona con metóxido de sodio en metanol para dar lugar a un producto de sustitución nucleofílica B (C₇H₁₄O₂). La adición de HBr al compuesto B proporciona un producto bromado C (C₇H₁₅BrO₂), que por tratamiento con *t*-butóxido de potasio en *t*-butanol a reflujo experimenta una reacción de eliminación para dar el compuesto D (C₇H₁₄O₂).



Con estos datos deduzca las estructuras de A, B, C y D. ¿Cómo se podría convertir D en el alcohol E?

Por otra parte, cuando el 2-metil-1,3-butadieno se hace reaccionar con anhídrido maleico se obtiene un aducto F (C₉H₁₀O₃), que reacciona con ácido *m*-cloroperoxibenzoico (MCPBA) para dar una mezcla de epóxidos diastereoisoméricos G de fórmula molecular C₉H₁₀O₄.



Deduzca las estructuras de los compuestos F y G. ¿Serán estos compuestos ópticamente activos? ¿Por qué?

