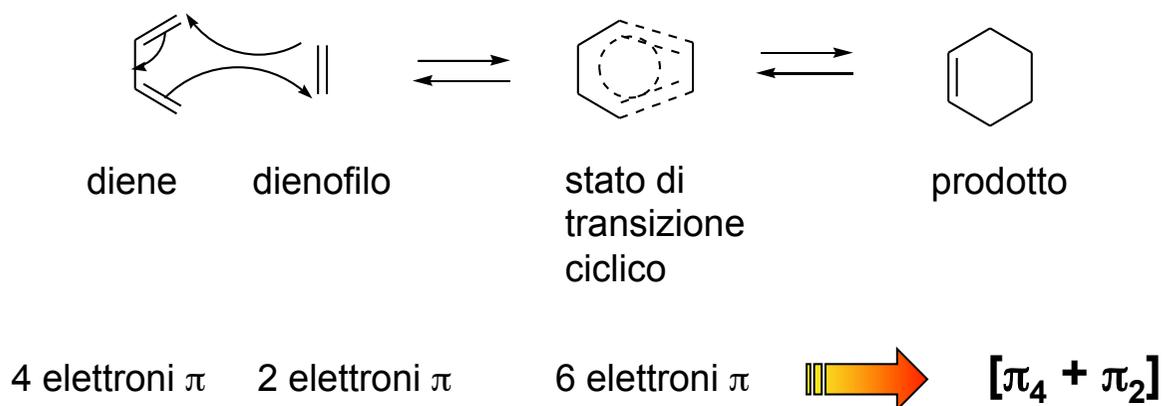


# REAZIONI CONCERTATE

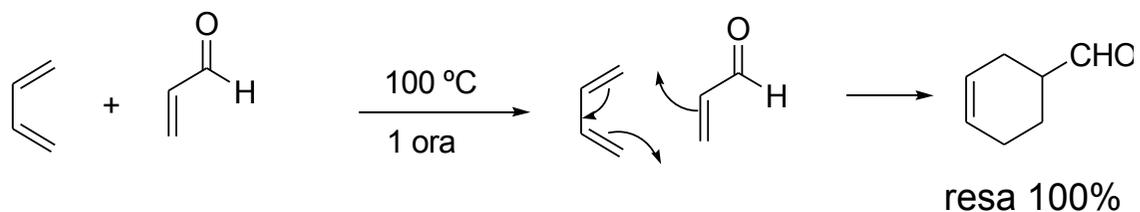
non ci sono INTERMEDI DI REAZIONE  
ma i reagenti evolvono a prodotti attraverso un solo STATO DI TRANSIZIONE

## REAZIONI PERICICLICHE

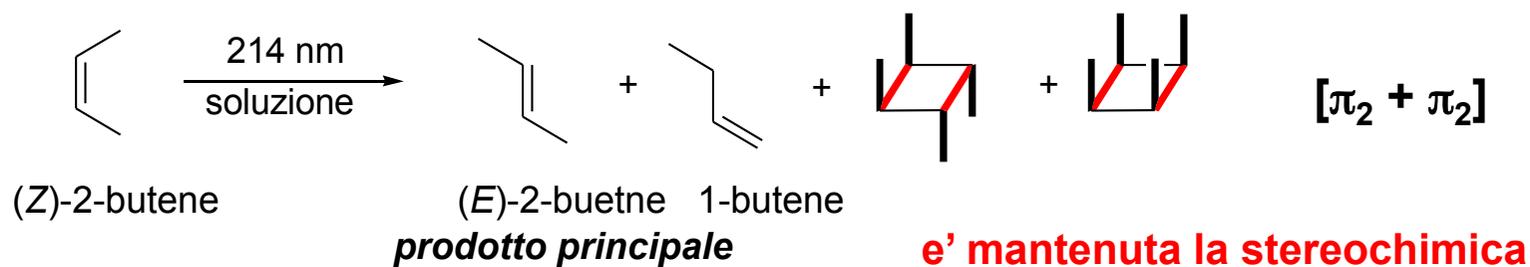
### REAZIONI DI CICLOADDIZIONE



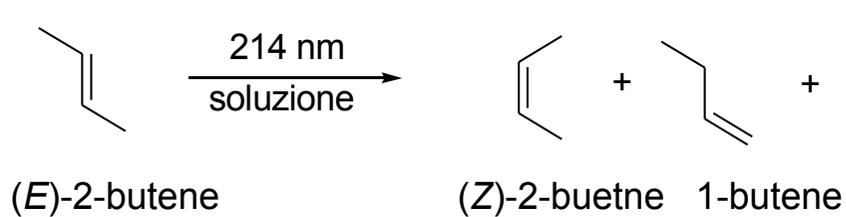
## Esempio di reazione permessa termicamente



## Esempio di reazione permessa fotochimicamente



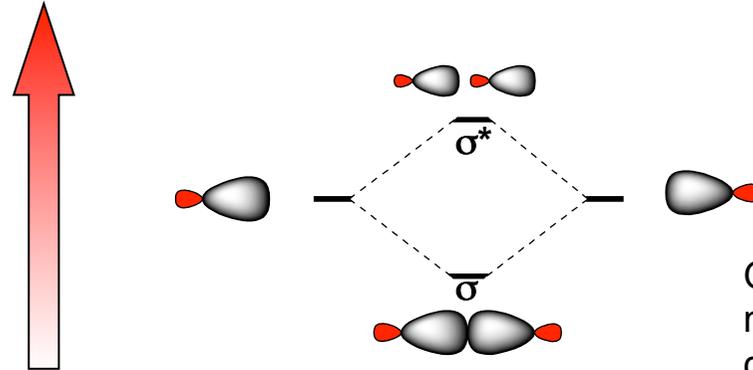
**e' mantenuta la stereochimica presente nei reagenti**



# Costruzione di orbitali molecolari da orbitali atomici

orbitali molecolari  $\sigma$

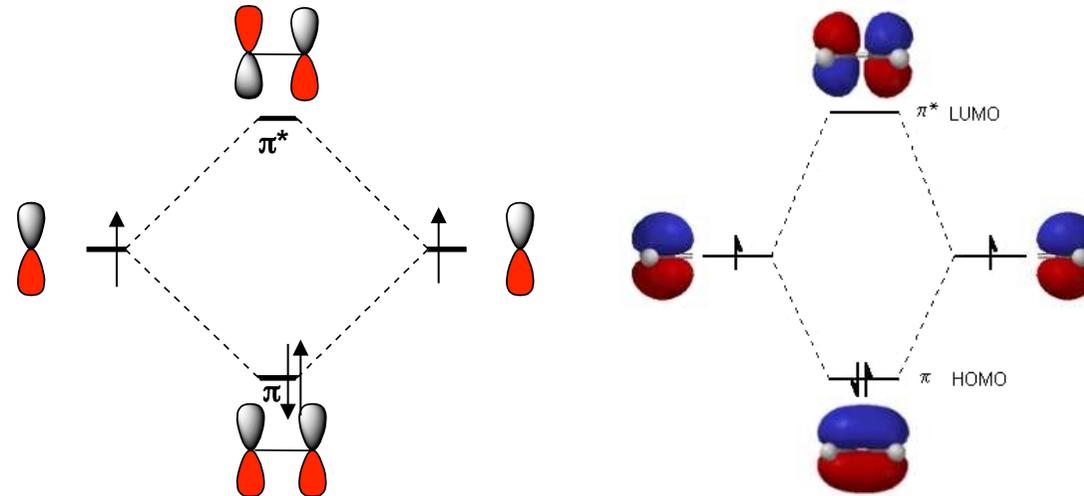
ENERGIA



Ogni orbitale molecolare di energia maggiore di quella degli orbitali atomici di partenza e' antilegante; quelli di energia piu' bassa di quella degli orbitali atomici di partenza, sono orbitali molecolari leganti.

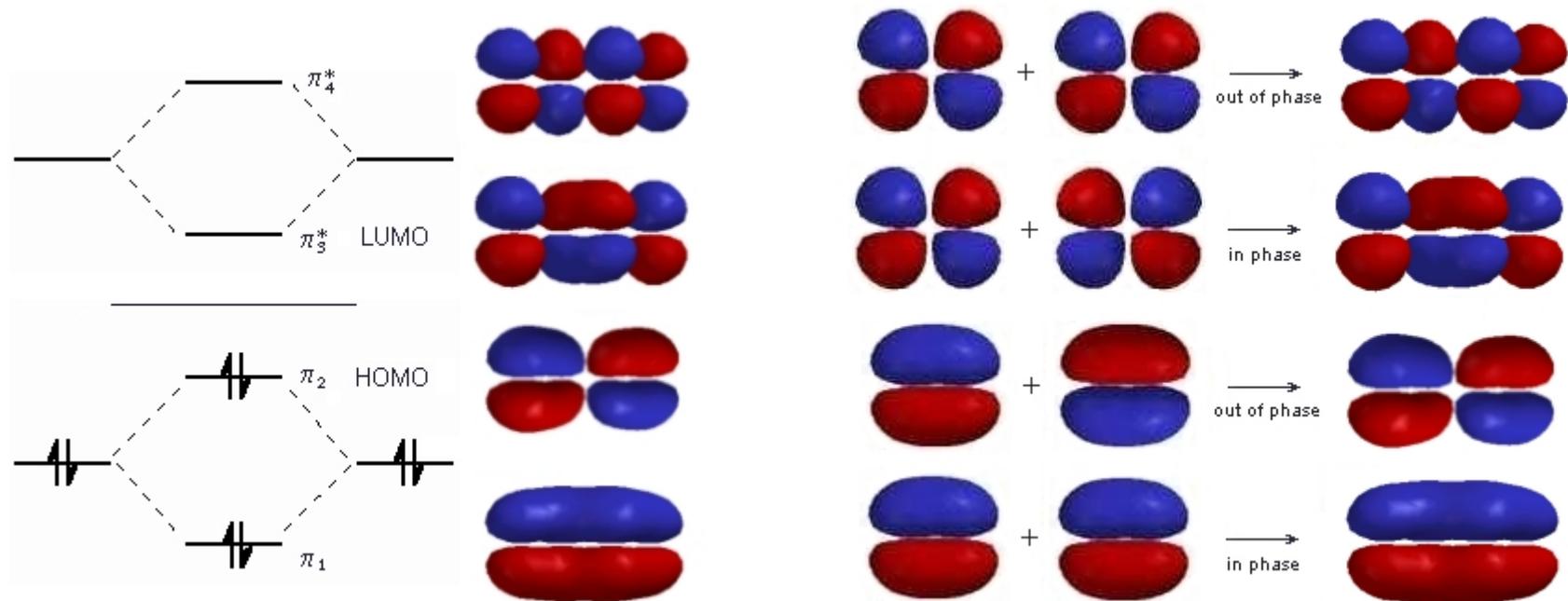
orbitali molecolari  $\pi$

ENERGIA

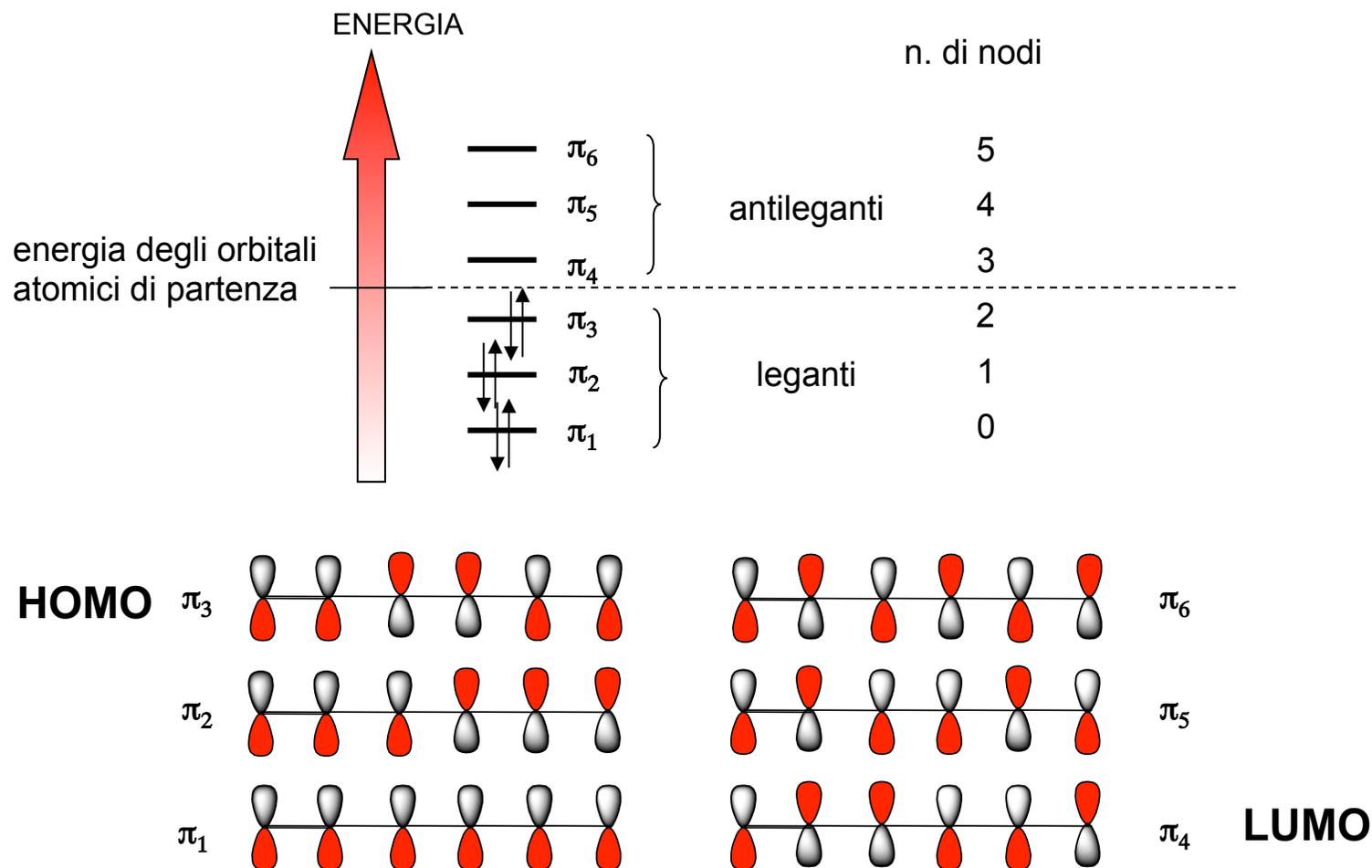


# Costruzione di orbitali molecolari

orbitali  $\pi$  dell' 1,3-butadiene costruiti a partire dagli orbitali  $\pi$  dell' etilene



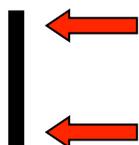
## Energie relative e caratteristiche nodali di orbitali molecolari di un sistema esatrienico



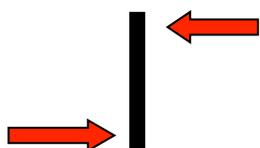
L' energia degli orbitali molecolari cresce all'aumentare del numero di nodi verticali. Gli orbitali molecolari sono simmetrici nella loro distribuzione di energia rispetto all'energia degli orbitali atomici di partenza.

# ORBITALI DI FRONTIERA

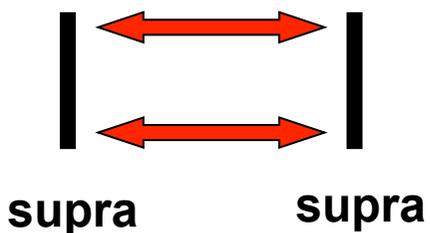
## Modi di addizione



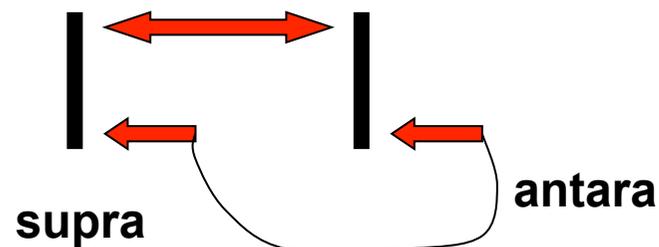
addizione **suprafacciale** a un reagente



addizione **antarafacciale** a un reagente



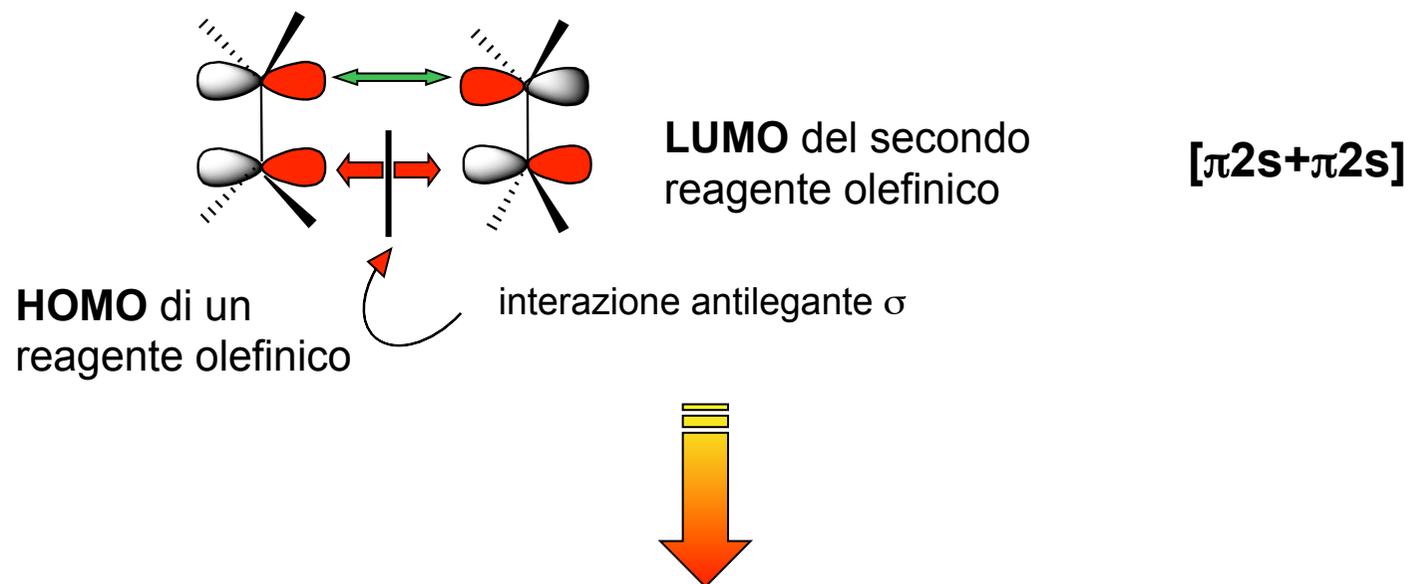
In questa cicloaddizione suprafacciale-suprafacciale entrambi i reagenti interagiscono in maniera suprafacciale.



In questa cicloaddizione suprafacciale-antarafacciale solo un reagente interagisce in modo suprafacciale mentre l'altro interagisce in modo antarafacciale.

## attivazione termica

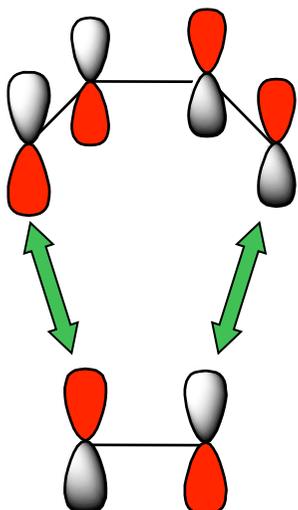
Analisi degli orbitali molecolari di frontiera per un avvicinamento suprafacciale-suprafacciale di un alchene (2 e) e di un dienofilo (2e) in condizione di attivazione termica



la reazione termica  $[\pi 2s + \pi 2s]$  e' proibita per simmetria

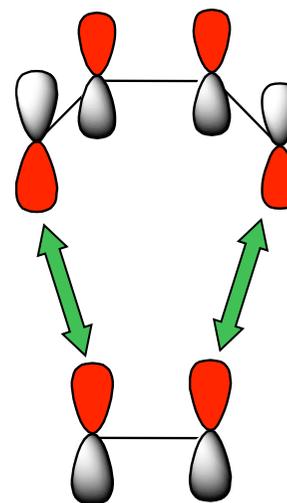
**Analisi degli orbitali molecolari di frontiera per un avvicinamento suprafacciale-suprafacciale di un diene (4 e) e di un dienofilo (2e) in condizione di attivazione termica**

**HOMO del diene**

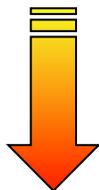


**LUMO del dienofilo**

**LUMO del diene**



**HOMO del dienofilo**



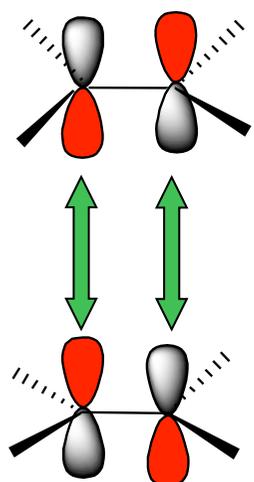
reazione **DIELS-ALDER**

Otto Paul Hermann Diels, Kurt Alder  
Nobel Prize in 1950

**la reazione termica  $[\pi 4s + \pi 2s]$  e' permessa per simmetria**

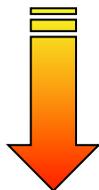
## attivazione fotochimica

Analisi degli orbitali molecolari di frontiera per la cicloaddizione di un alchene ( $2e^-$ ), nello stato fondamentale con una molecola di alchene ( $2e^-$ ) nello stato eccitato



**HOMO** della molecola nello stato eccitato

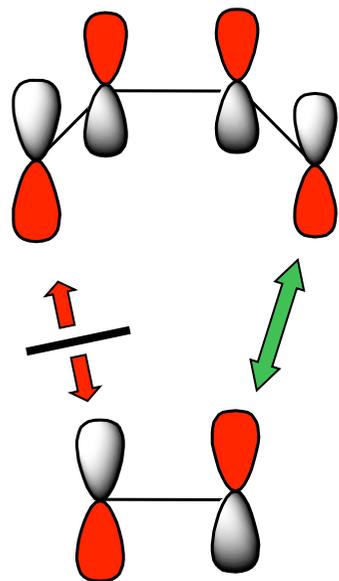
**LUMO** della molecola nello stato fondamentale



la reazione fotochimica  $[\pi 2s + \pi 2s]$  è permessa per simmetria

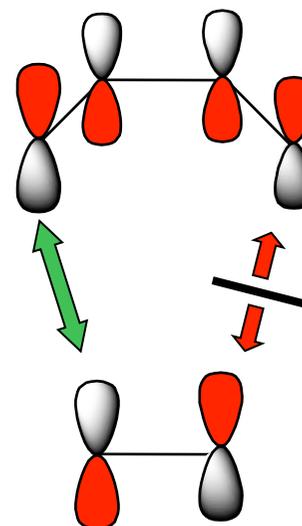
## Analisi degli orbitali molecolari di frontiera per una reazione tipo Diels-Alder promossa per via fotochimica

HOMO del diene (nello stato eccitato)

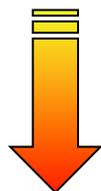


LUMO del dienofilo

LUMO del diene



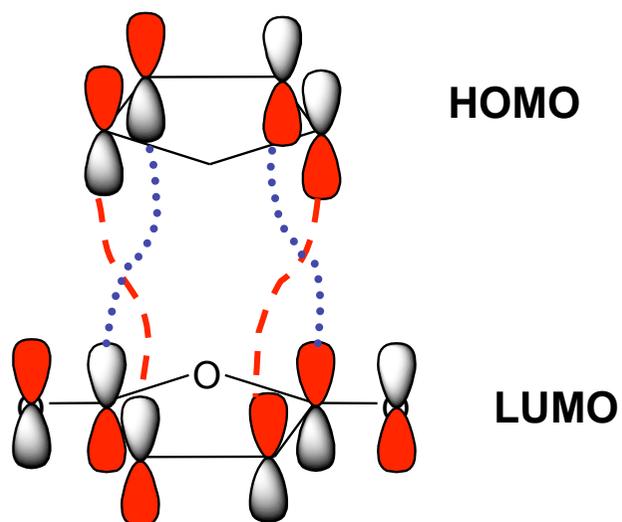
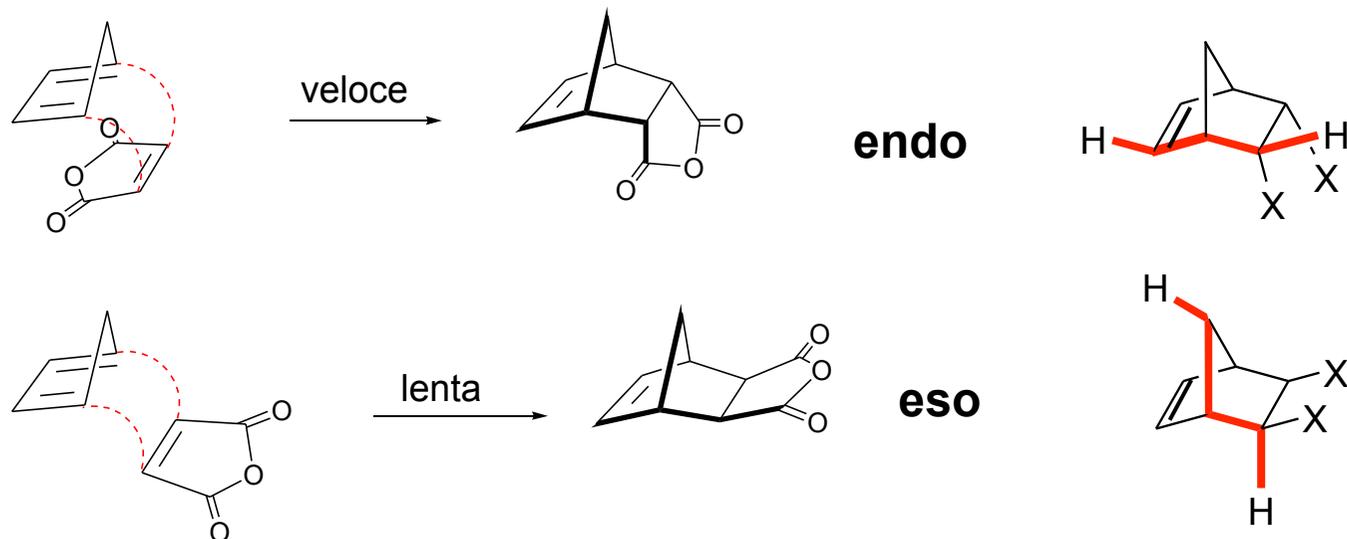
HOMO del dienofilo (nello stato eccitato)



reazione **DIELS-ALDER**

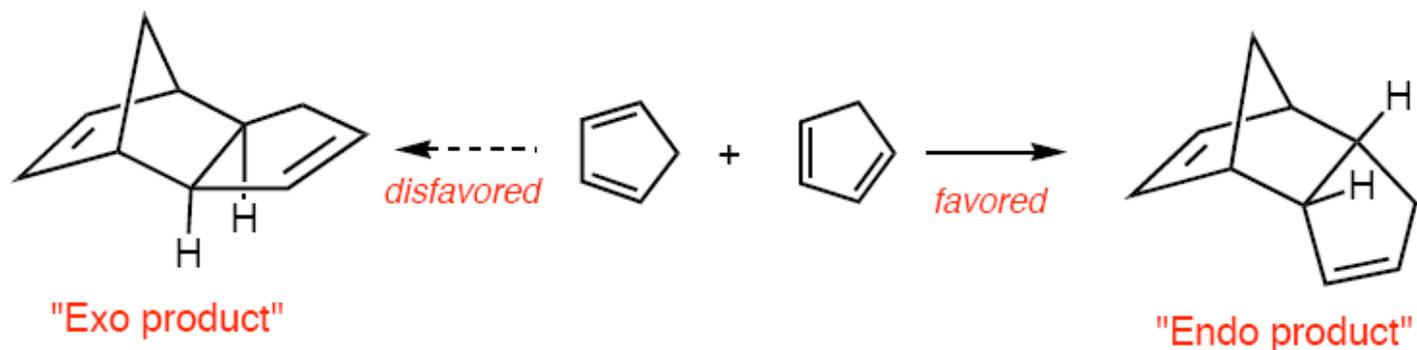
la reazione fotochimica  $[\pi 4s + \pi 2s]$  è proibita per simmetria

## INTERAZIONI DI TIPO SECONDARIO: EFFETTI STEREOCHIMICI

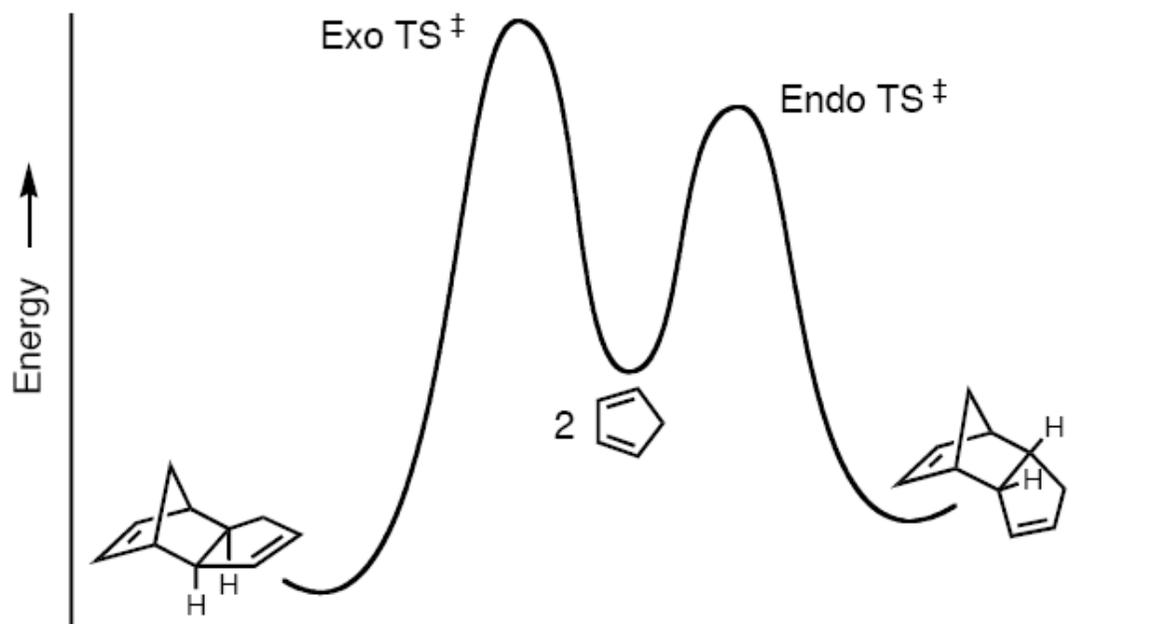


Le interazioni di tipo secondario stabilizzano lo stato di transizione di tipo **endo**

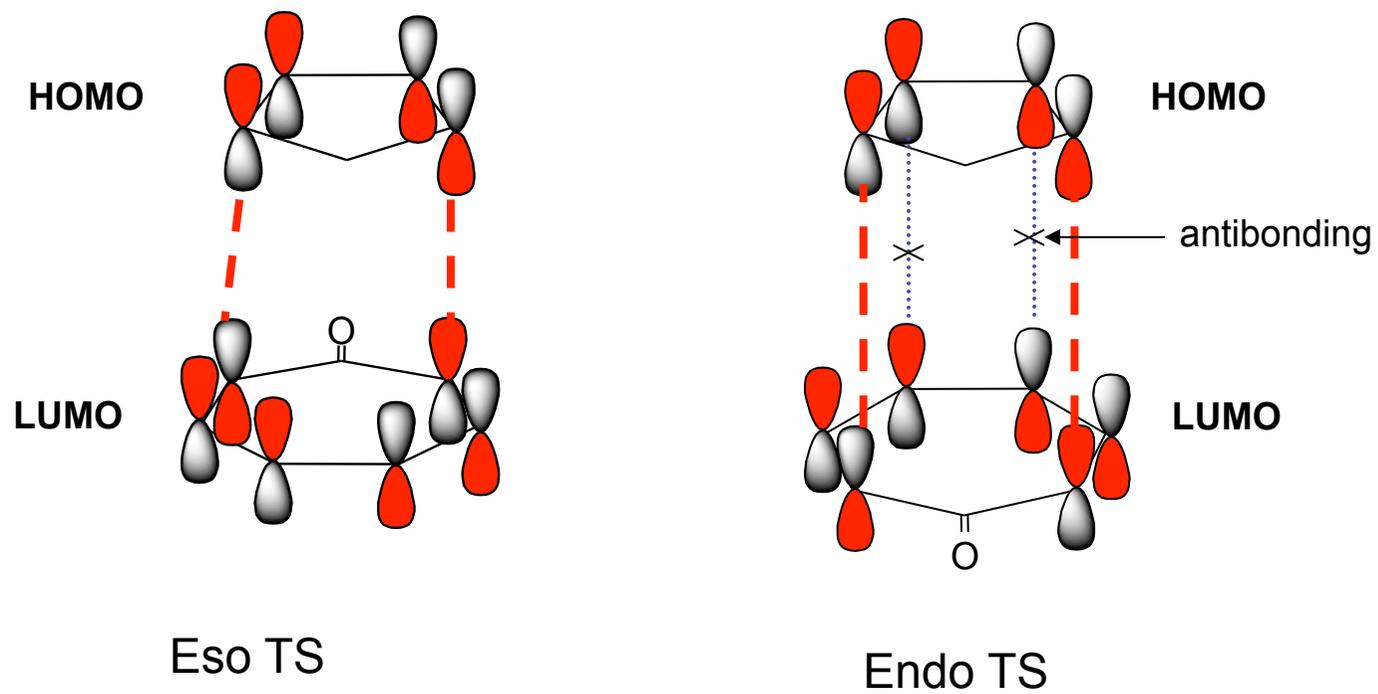
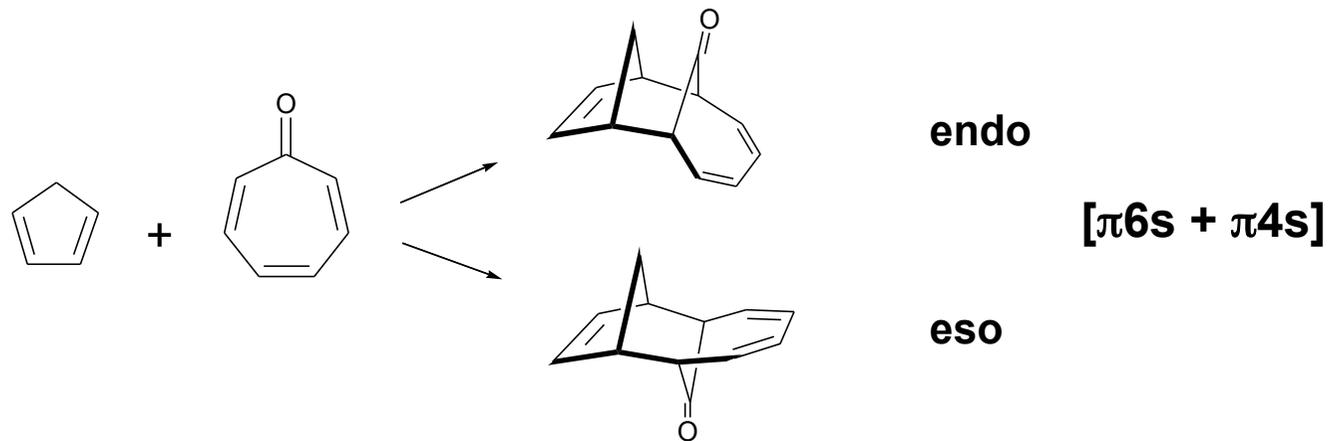
## the Alder endo rule



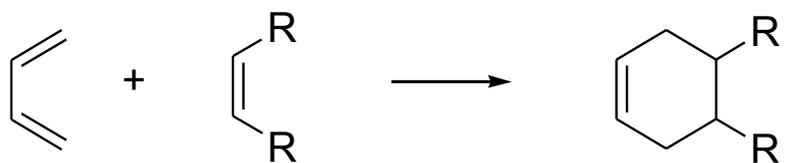
**Observation:** The endo Diels-Alder adduct is formed faster even though the exo product is more stable. There is thus some special stabilization in the transition state leading to the endo product which is lacking the exo transition state.



# cicloaddizione del tropone al ciclopentadiene



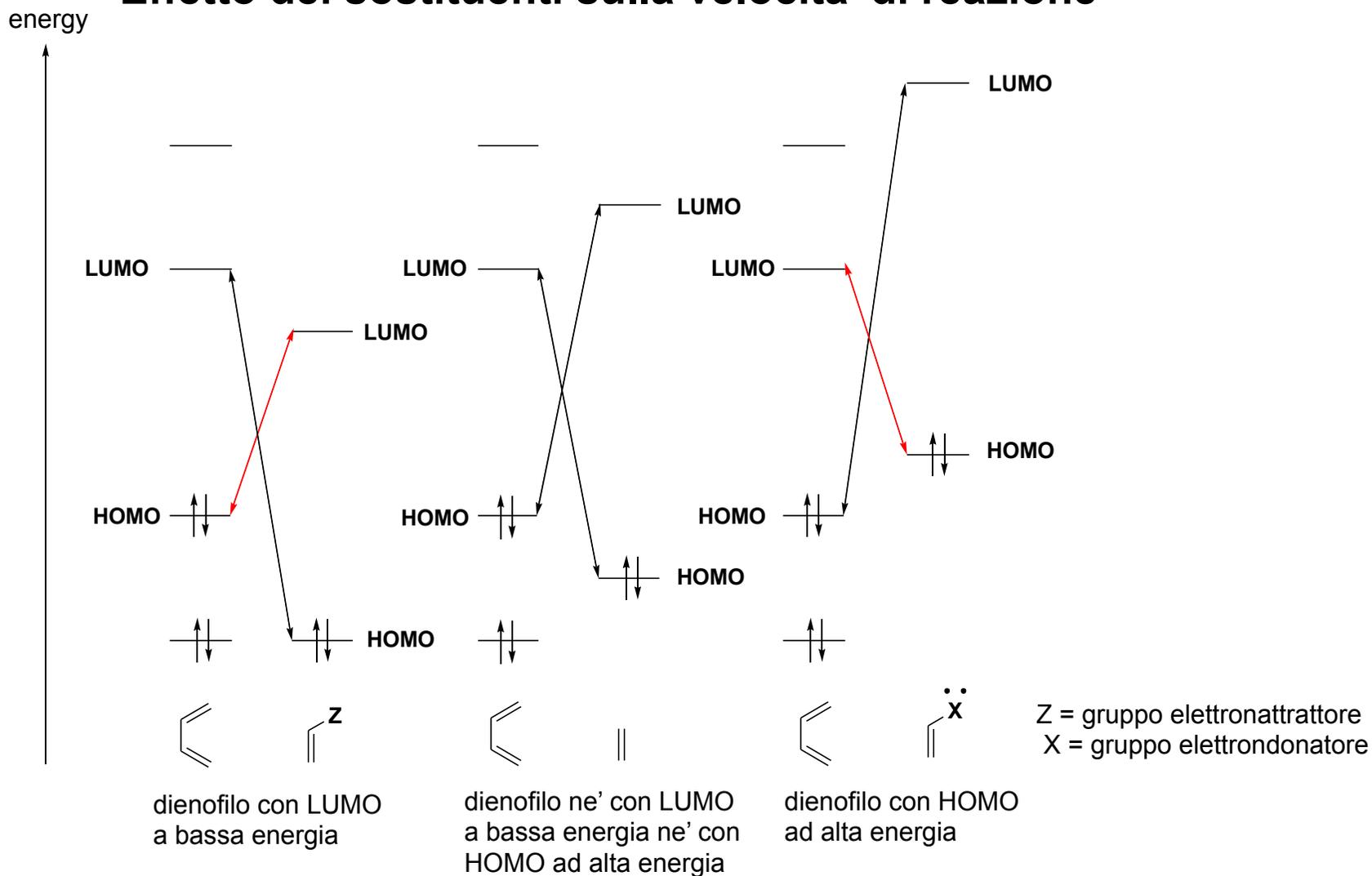
## In che condizioni avvengono le reazioni di Cicloaddizione?



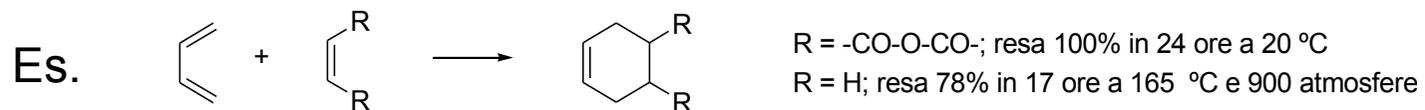
R = -CO-O-CO-; resa 100% in 24 ore a 20 °C

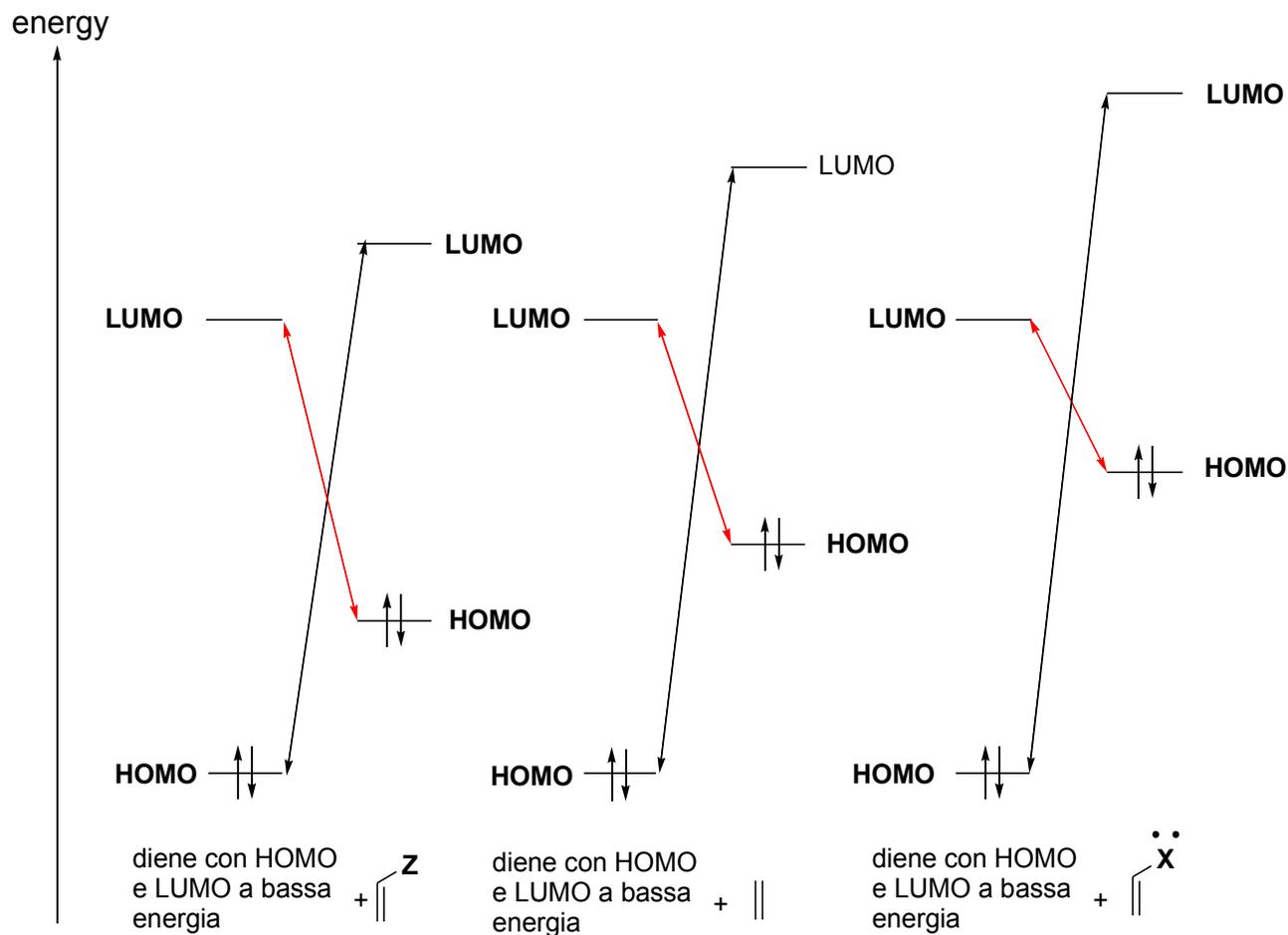
R = H; resa 78% in 17 ore a 165 °C e 900 atmosfere

# Effetto dei sostituenti sulla velocità di reazione



## Interazioni degli orbitali di frontiera per reazioni Diels-Alder





**Interazioni degli orbitali di frontiera per reazioni Diels-Alder di un Diene con HOMO e LUMO a bassa energia**

**In conclusione:**

**C=C**

**una extra coniugazione**

aumenta l'energia dell' HOMO  
abbassa l'energia del LUMO

**-Z**

**un gruppo elettronattrattore**

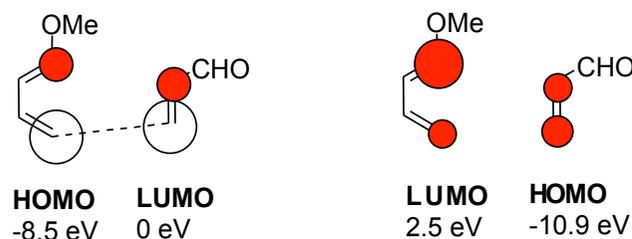
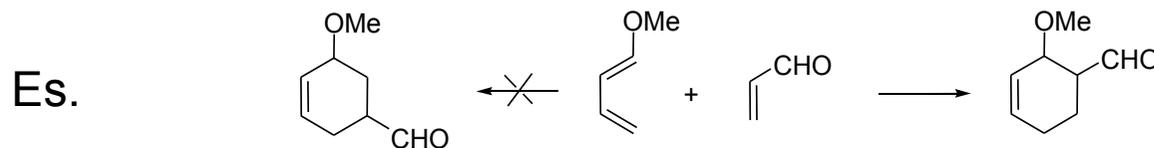
abbassa l'energia dell'HOMO  
abbassa l'energia del LUMO

**-X**

**un gruppo elettrondonatore**

aumenta l'energia dell'HOMO  
aumenta l'energia del LUMO

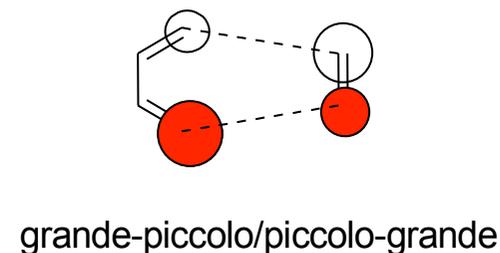
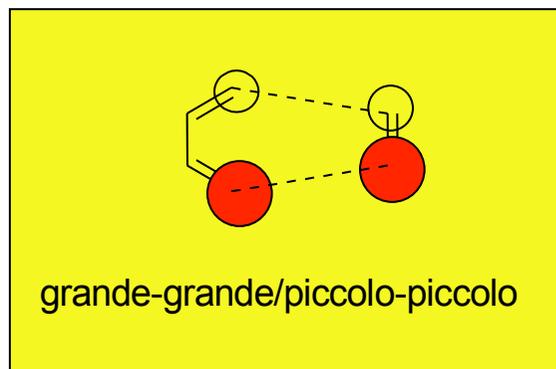
# I coefficienti degli orbitali di frontiera: effetti sulla regioselettività



1 eV = 23 kcal = 96.5 kJ

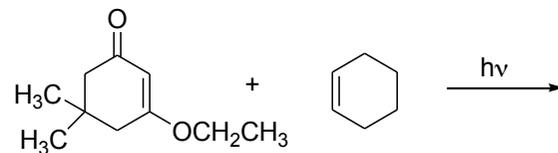
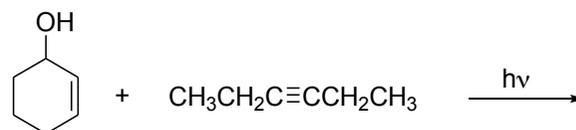
Coefficienti degli orbitali di frontiera del metossibutadiene e dell'acroleina

situazione in cui si ha una sovrapposizione degli orbitali piu' efficace (area Sovrapposta piu' grande)

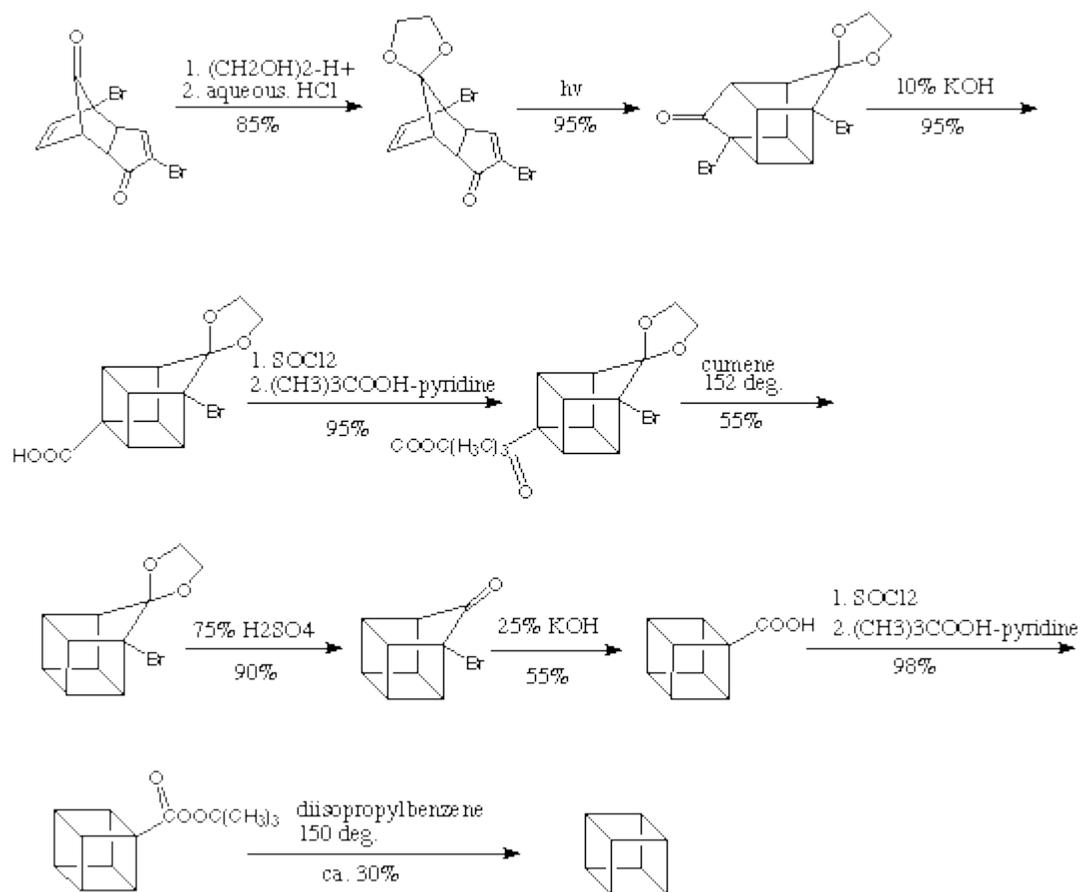


Il segno dell'orbitale e' il fattore piu' importante, la dimensione e' rilevante ai fini della regioselettività

Risolvere i seguenti esercizi:

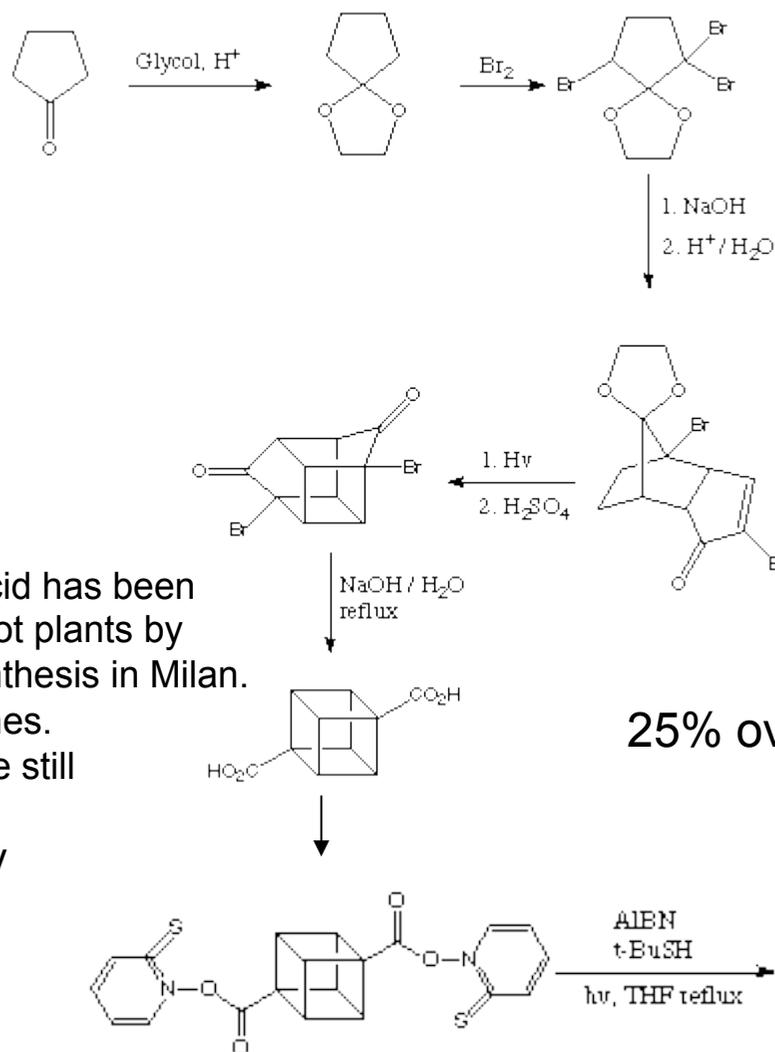


## CUBANE Philip E. Eaton SYNTHESIS



# CUBANE IMPROVED SYNTHESIS

N.B. Chapman



The synthesis of cubane-1,4-dicarboxylic acid has been scaled up and is now conducted in small pilot plants by Fluorochem in California and EniChem Synthesis in Milan. It is now being made in multi-kilogram batches. Nevertheless, cubane and its derivatives are still expensive to purchase.

Cubane the hydrocarbon can be easily obtained by the above improved decarboxylation on a 10-gram scale in very nearly quantitative yield. It is beautifully crystalline; alas, the crystals are rhombohedral, not cubic.