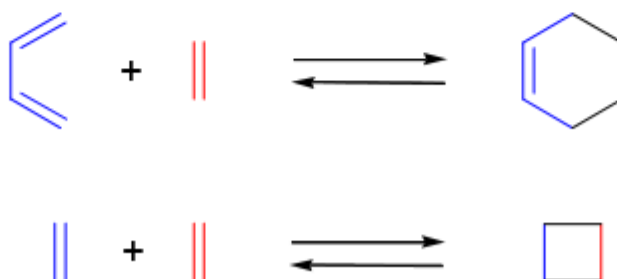


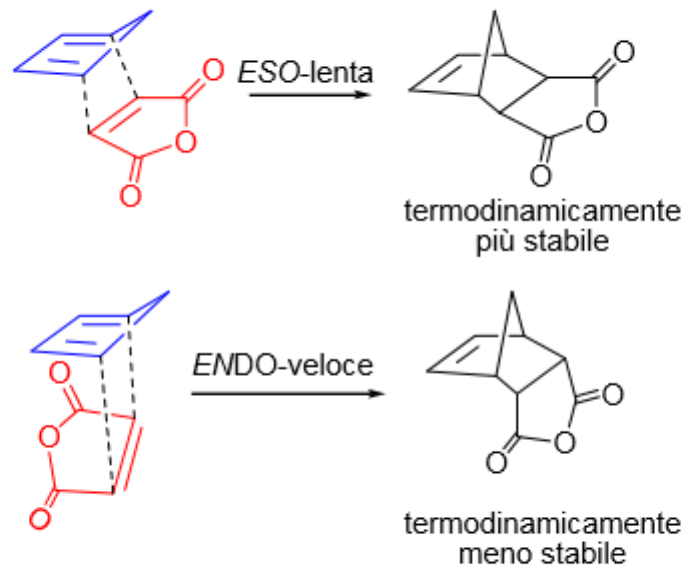
## REAZIONI PERICICLICHE

- Reazioni concertate che prevedono la formazione e la rottura simultanea di due o più legami mediante uno **stato di transizione ciclico**.
- Il prodotto di queste reazioni può essere un **sistema ciclico o aperto**
- Le reazioni pericicliche sono reversibili
- Le principali reazioni pericicliche sono:

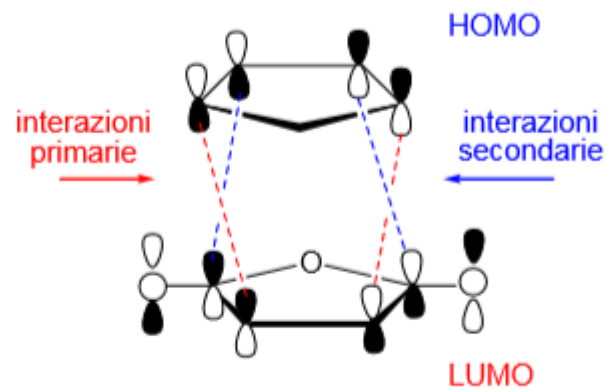
### REAZIONI DI CICLOADDIZIONE (CICLOREVERSIONE)



- Dienofili **sostituiti** possono dare prodotti *ESO* o *ENDO*. Il prodotto *ENDO* è più ingombrato però è favorito. (**REGOLA DI ALDER**)



- Le **interazioni secondarie** sono probabilmente responsabili della selettività



## Diels-Alder (DA)

vs.

## Dipolar Cycloaddition (DC)

Diene (push-HOMO)

Dipolo (dipende)

Dienofilo (pull-LUMO)

Dipolarofilo (dipende)

Concertata

Poco «solvent effect»

Ancora meno «solvent effect»

Segue regole Woodward-Hoffman

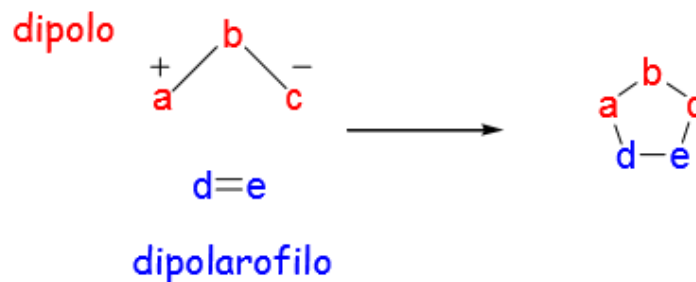
Spiegabile con teoria Frontier Molecular Orbitals (FMO)

## Cicloaddizione 1,3-dipolari

Sono reazioni:

$[3 + 2] = 5$  (numero di atomi che formano il nuovo anello)

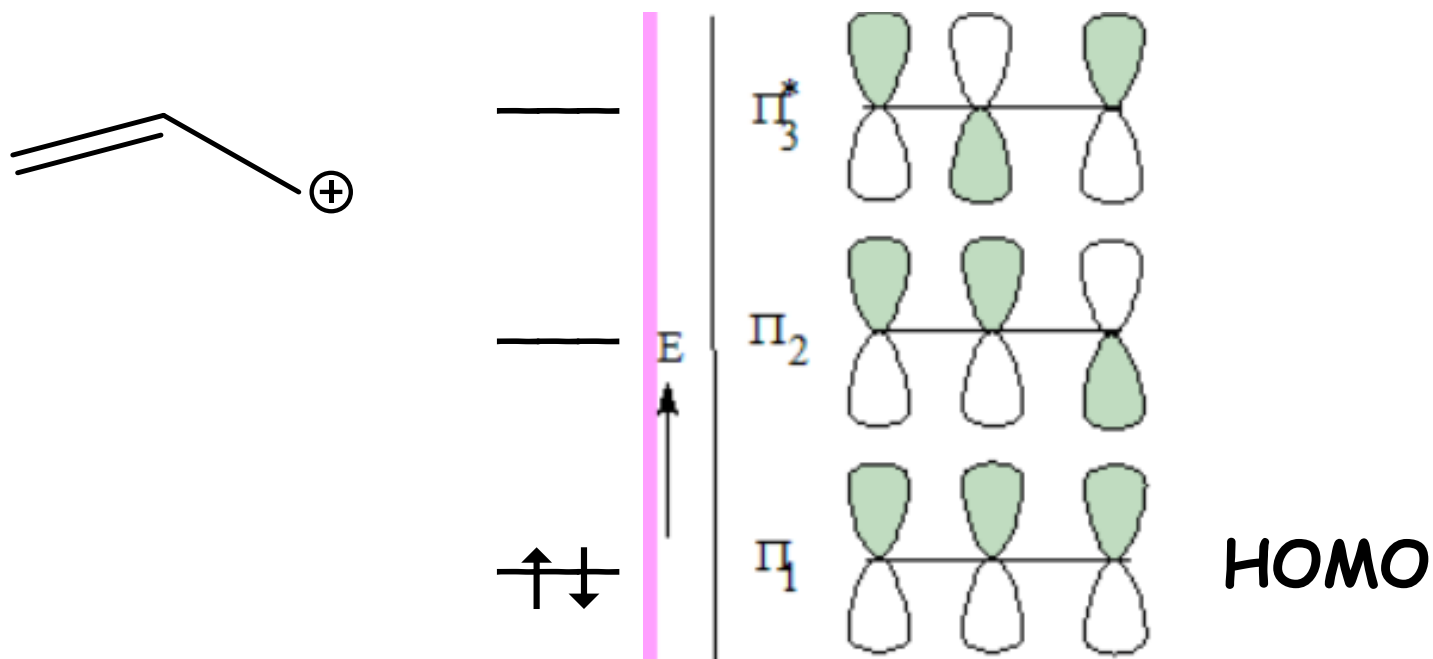
$\pi 4s + \pi 2s$  (num. di elettroni p dei reagenti. s = suprafacciale)



I dipoli 1,3 sono isoelettronici con l'anione allile

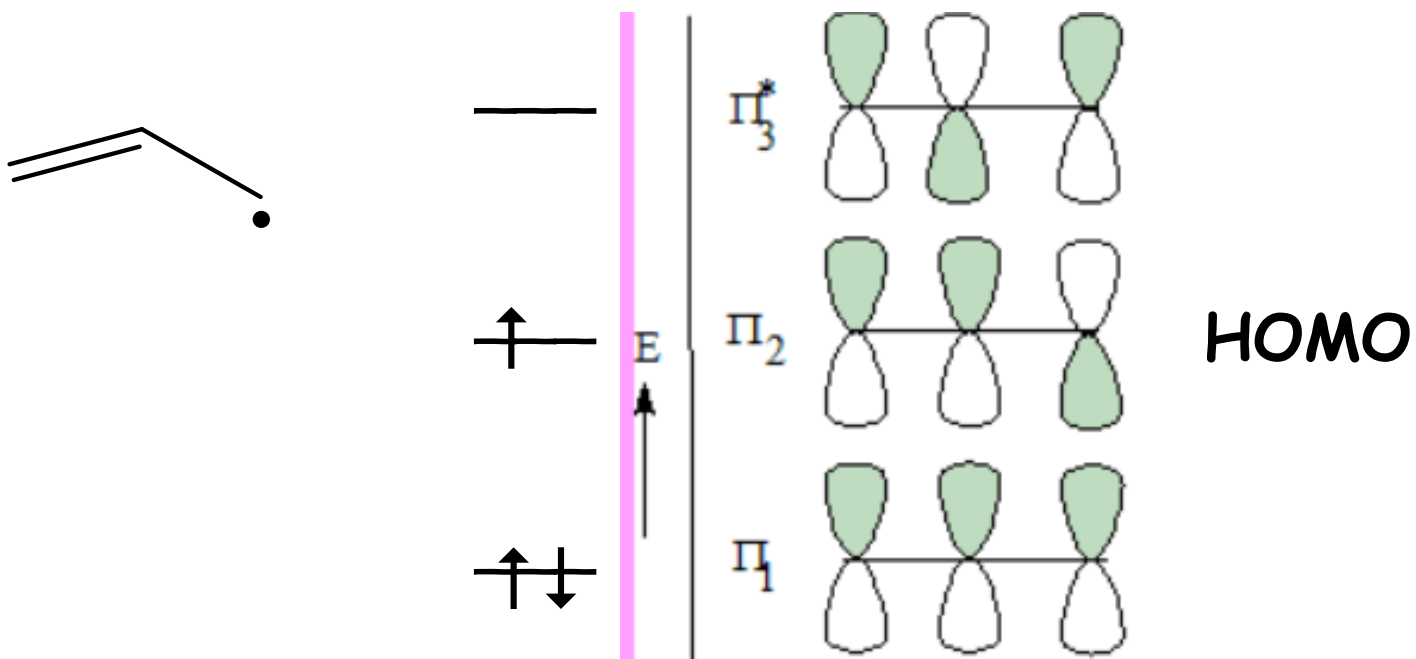
# CATIONE ALLILE

## Occupazione orbitali



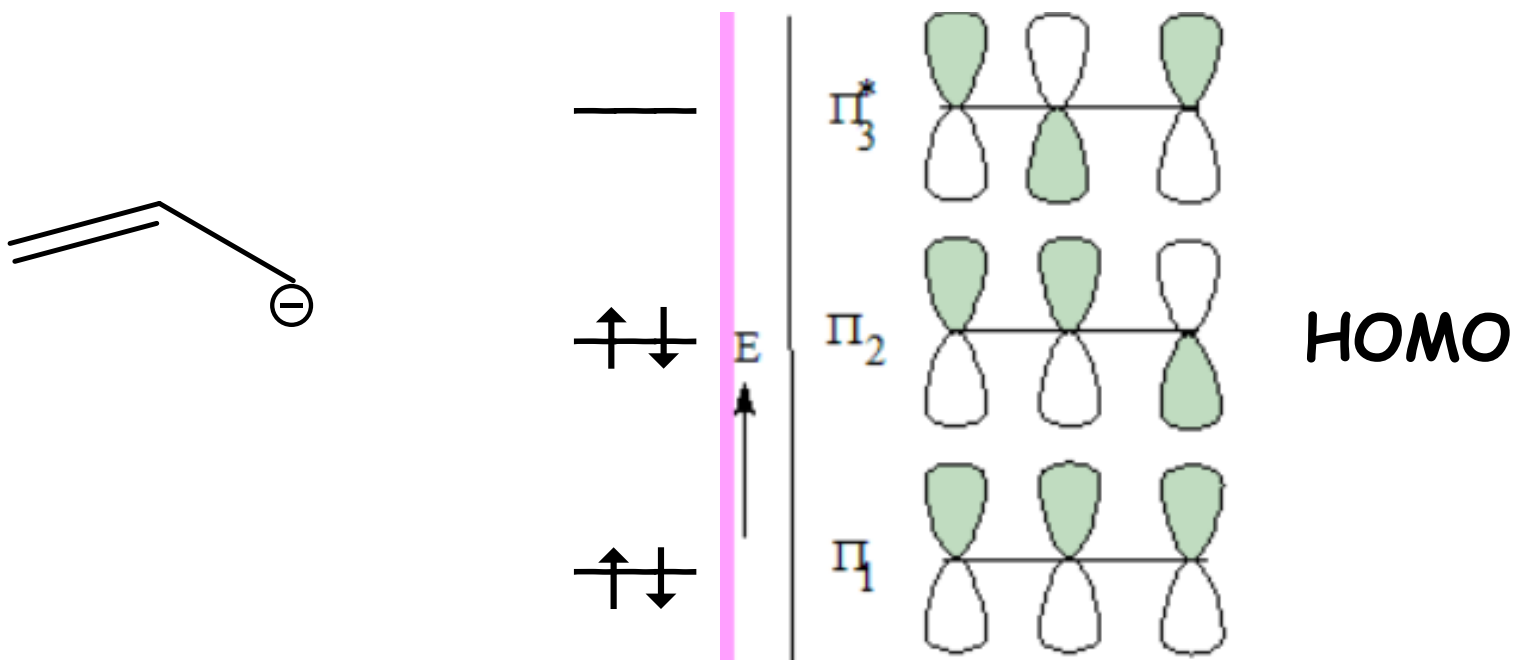
# RADICALE ALLILE

## Occupazione orbitali



# ANIONE ALLILE

## Occupazione orbitali



In realtà noi sappiamo che il sistema dell'anione allilico, che ha 4 elettroni p e 3 atomi di C, può essere rappresentato come derivante dall'unione di un diene e di un orbitale  $p_z$

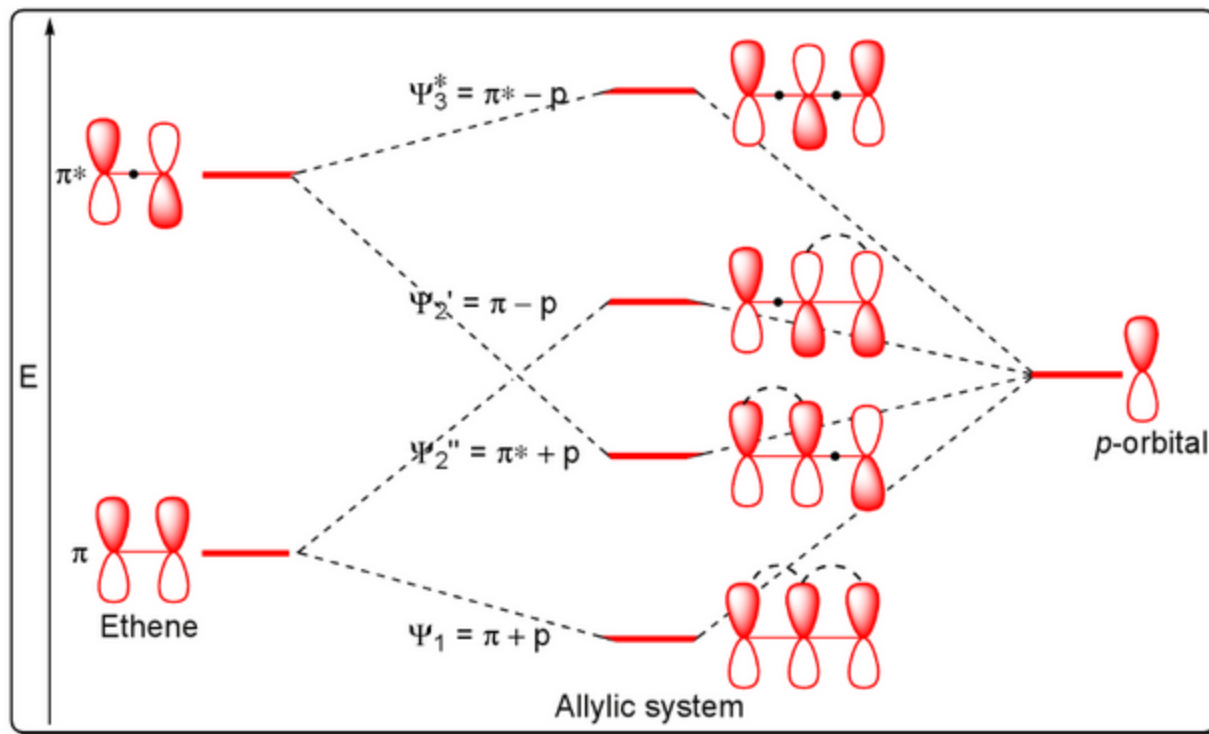
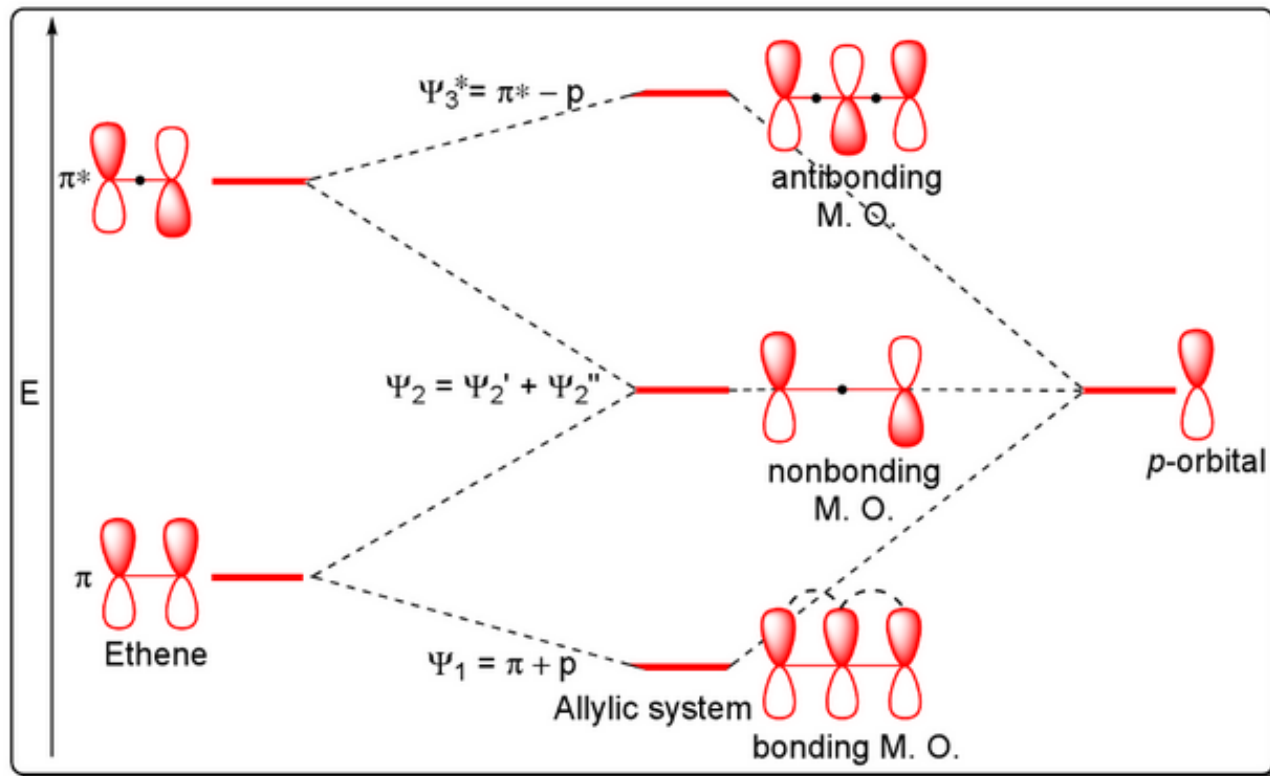


FIGURE 1.5 Mixing of  $p$ -orbital with molecular orbitals of ethene in an allylic system.

dove  $\Psi_2'$  e  $\Psi_2''$  sono analoghi e dalla loro combinazione lineare



si ottiene  $\Psi_2$



**FIGURE 1.6** Mixing of  $p$ -orbital with molecular orbitals of ethene in an allylic system continued.

Infatti dalla combinazione di 3 orbitali atomici risultano 3 orbitali molecolari (non potevano essere 4!)

NB: il NODO in corrispondenza del C centrale, in cui la combinazione di  $\Psi_2'$  e  $\Psi_2''$  fa annullare i rispettivi contributi (uno + e uno -)

## PMO

La teoria della perturbazione degli orbitali molecolari (PMO) deriva dalla teoria degli orbitali molecolari di frontiera (FMO). La PMO sfrutta i concetti già visti di FMO e si basa sul principio per cui **man mano che i reagenti si avvicinano** e vanno a formare prima lo stato di transizione (non c'è intermedio nelle pericicliche!!!) e poi il prodotto, **anche i loro orbitali si avvicineranno e risentiranno l'uno della presenza dell'altro andando a perturbarsi reciprocamente sempre più**. Gli orbitali più importanti sono sempre gli HOMO e i LUMO più vicini energeticamente e tra cui l'interazione sarà favorita. Importante è anche la simmetria degli orbitali e le possibili sovrapposizioni in fase.

Per le molecole più complesse, conviene «scomporle» in componenti più semplici e combinarne i MO (ad es. come abbiamo fatto per l'anione allilico composto da diene e C).

## Cicloaddizioni 1,3-dipolari (DC)

Torniamo alle DC. Meccanismo concertato dimostrato da HUISGEN. Abbiamo visto che nella Diels Alder è favorita l'interazione tra HOMO del diene e LUMO del dienofilo, e quindi è facilitata da gruppi elettron-donatori sul diene (PUSH) ed elettron-attrattori sul dienofilo (PULL).

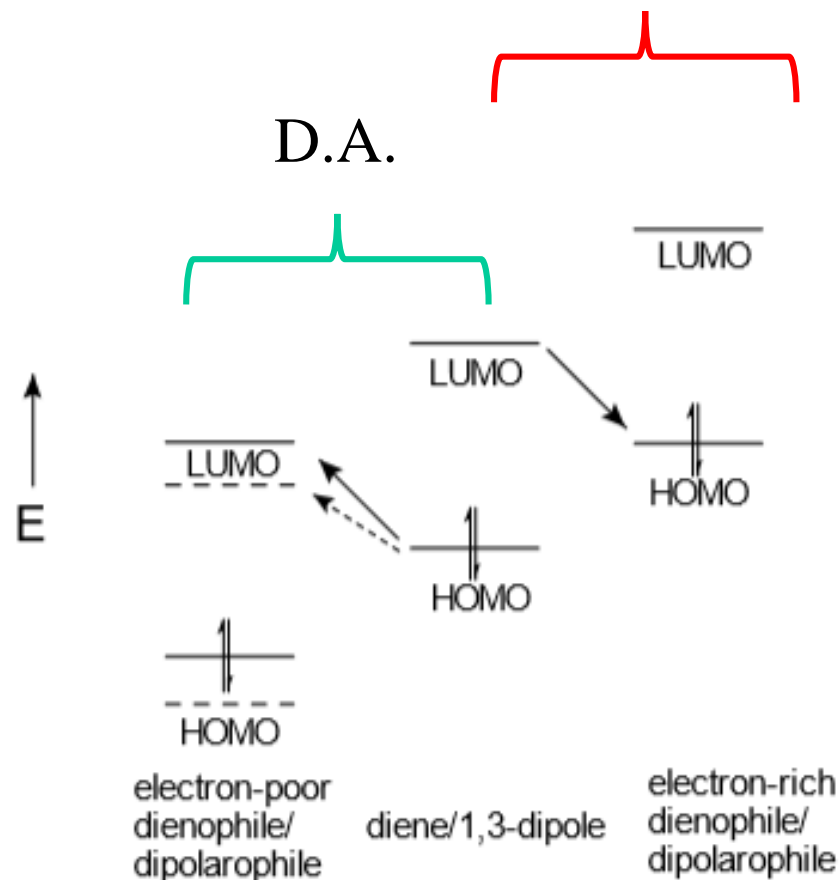
Nella DC, grazie alla natura ambivalente del DIPOLO, possiamo avere sia il meccanismo analogo alla Diels-Alder, sia il meccanismo INVERSO (LUMO del dipolo e HOMO del dipolarofilo), a seconda della natura elettronica dei sostituenti.

DIENE elettron-ricco	~	DIPOLO elettron-ricco
DIENOFILO elettron-povero	~	DIPOLAROFILO elettron-povero

=> HOMO (diene o dipolo) - LUMO (dienofilo o dipolarofilo)

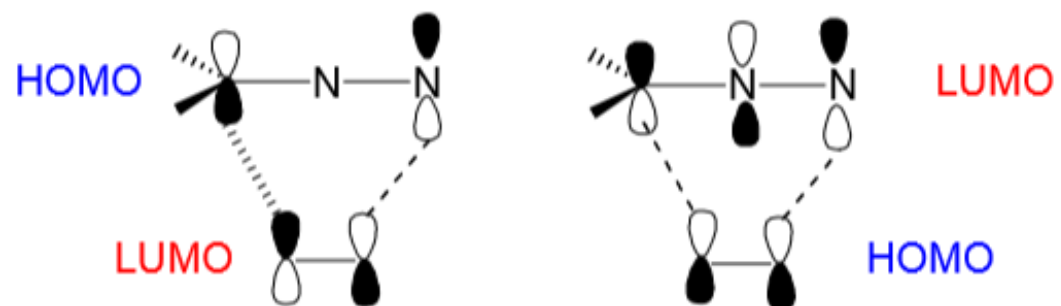
Se invece il dipolo è elettron-povero e il dipolarofilo elettron-ricco  
Avremo HOMO (dipolarofilo) - LUMO (dipolo)

# meccanismo «inverso»



**FIGURE 2.1:** Schematic representation of the dominant MO interactions in a cycloaddition reaction. *Left:* Normal electron demand cycloaddition. The dashed lines indicate the situation where the dienophile/dipolarophile is activated by a Lewis acid. *Right:* Inverse electron demand cycloaddition.

Considerando le interazioni HOMO-LUMO:



# IL DIPOLO

Il dipolo 1,3 è un sistema con **4 e-** in **3 orbitali atomici p paralleli**, in cui l'atomo centrale ha una carica formale positive che compensa per la carica negative distribuita tra i due termini.

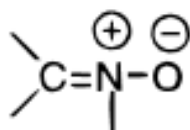
Il dipolo esiste in 2 forme principali:

1. **propargyl-allenyl** type (lineare)
2. the **allyl**-type (bent)

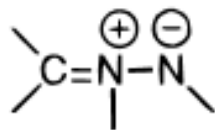
**Table 1. Classification of the Parent 1,3-Dipoles**

**Allyl anion type**

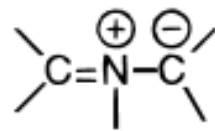
Nitrogen in the middle



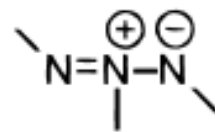
Nitrones



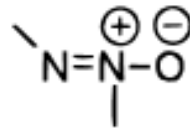
Azomethine Imines



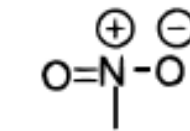
Azomethine Ylides



Azimines

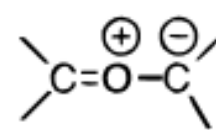


Azoxy Compounds

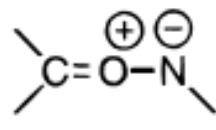


Nitro Compounds

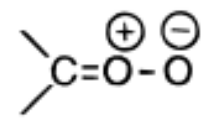
Oxygen in the middle



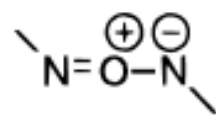
Carbonyl Ylides



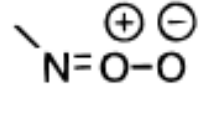
Carbonyl Imines



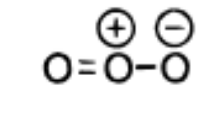
Carbonyl Oxides



Nitrosimines



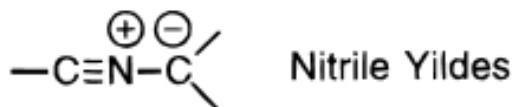
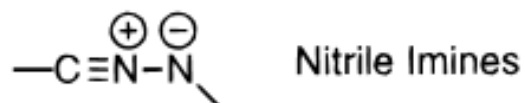
Nitrosoxides



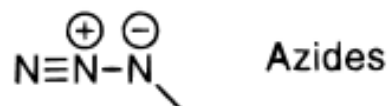
Ozone

## Propargyl/allenyl anion type

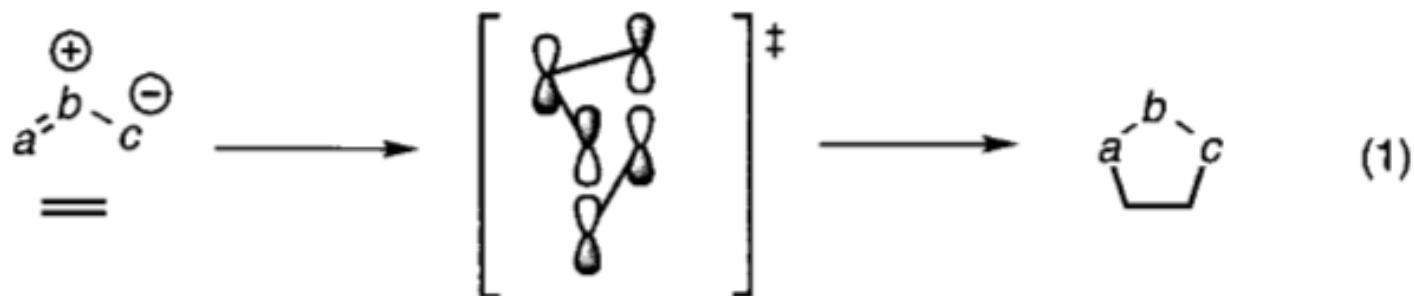
Nitrillium Betaines



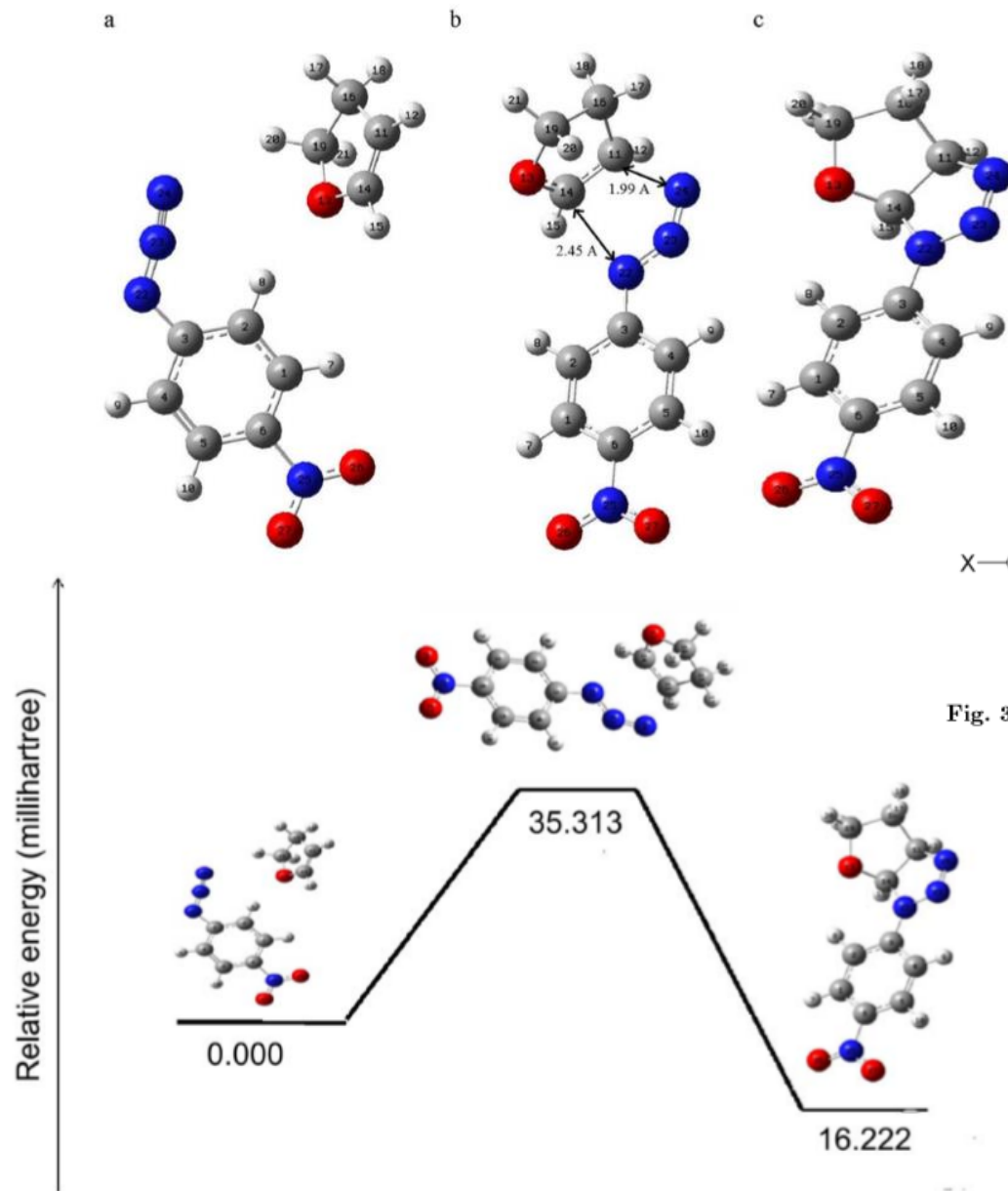
Diazonium Betaines



### Scheme 1







Esempio.  
 Notate gli angoli  
 dell'azide (3  
 sfere blu)  
 nelle  
 due forme

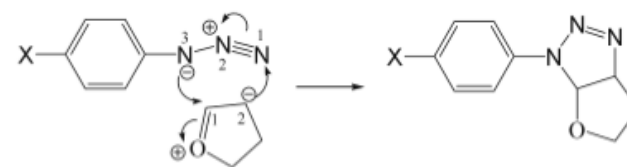
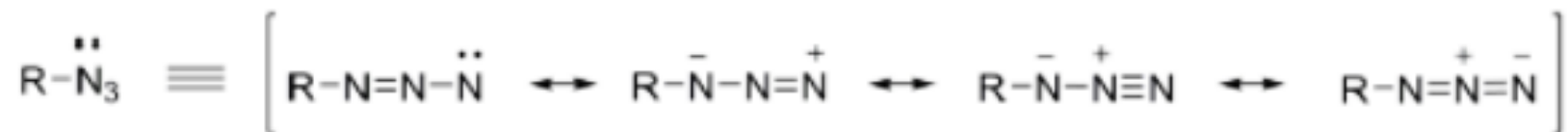


Fig. 3. Proposed mechanism of 1,3-dipolar cycloaddition for substituted phenyl azide and dihydrofuran where X = nitroso, nitro, nitrile, amide, fluoro, hydro, ethyne, or methyl.

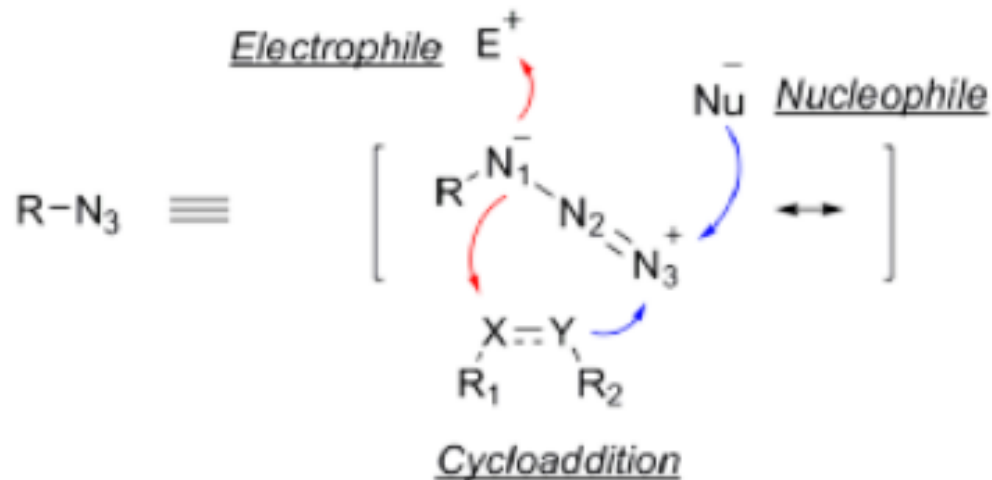
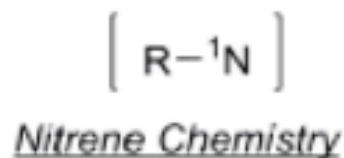
Fig. 1. Relative energies for optimised geometries of reactants (a), TS (b) and product (c) for the reaction studied at the B3LYP/6-311++G(d,p) level at 298.15 K for  $-\text{NO}_2$  substituent.

Provate a disegnare le strutture di risonanza dell'azide

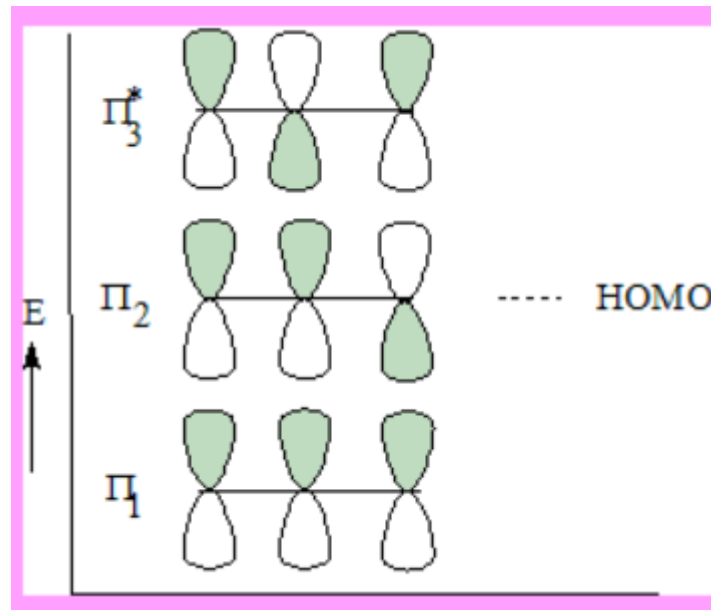
a.



b.



Disegnate i MO dell'azide  
(isoelettronico con l'allile)



L'orbitale di non-legame corrisponde ai 2 orbitali atomici non ibridizzati quindi non è stabilizzato energeticamente (come invece è il caso degli orbitali di legame, a minor energia). Il nodo nell'atomo al centro indica che la densità elettronica HOMO è ai termini (infatti la cicloaddizione è 1,3)

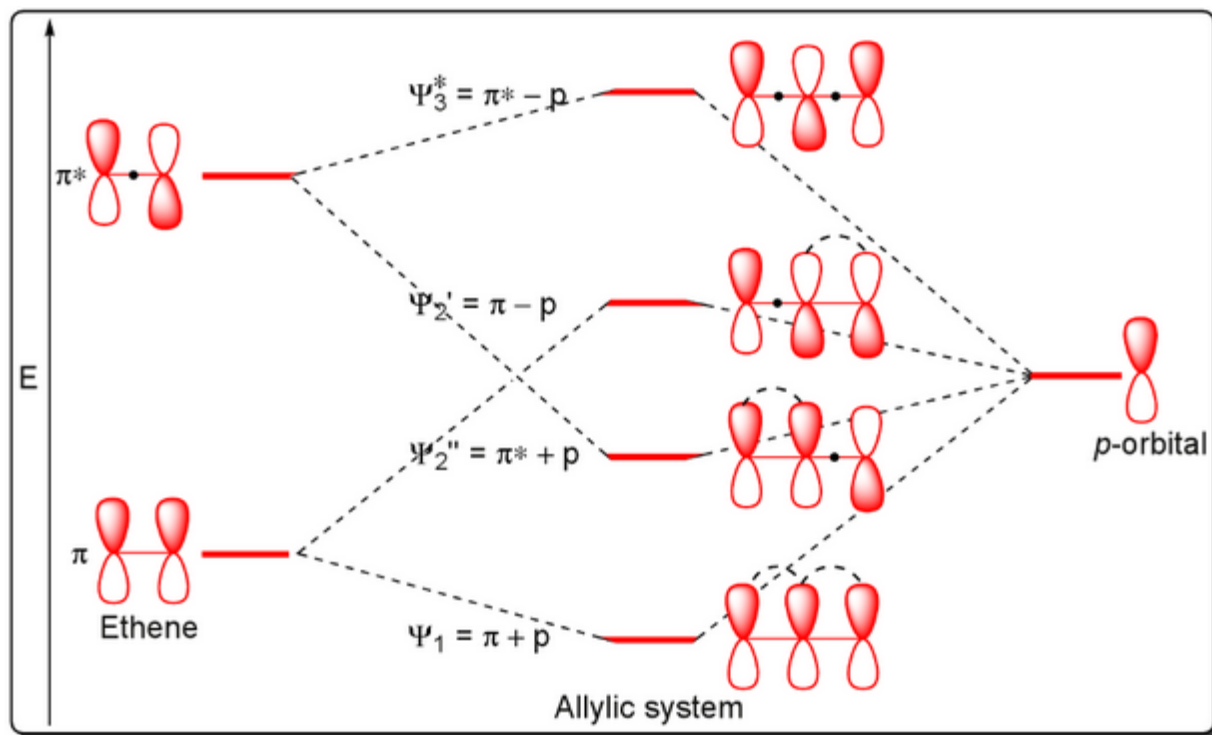
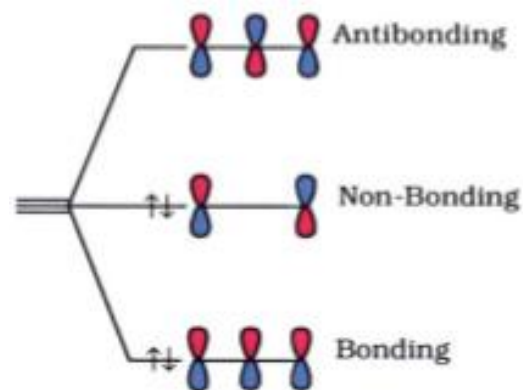


FIGURE 1.5 Mixing of  $p$ -orbital with molecular orbitals of ethene in an allylic system.

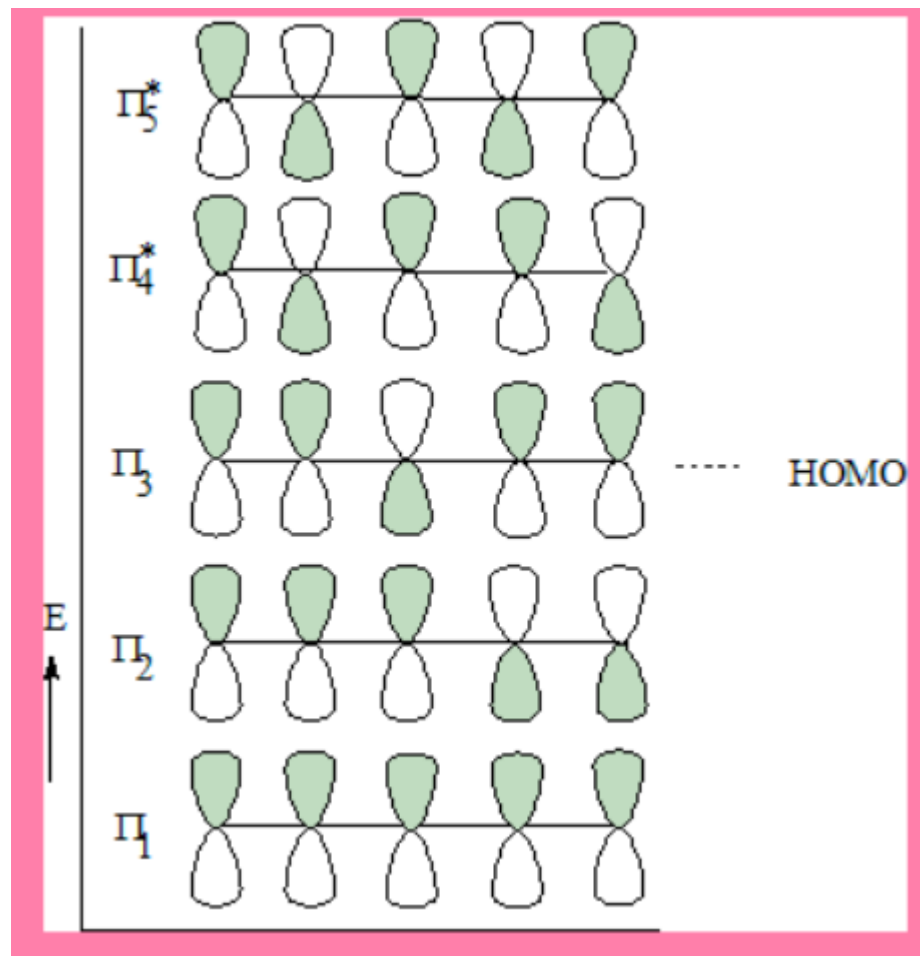
## Per i sistemi elettronici più complessi esistono delle regole che aiutano nella descrizione dei MO:

As illustrated in [Figure 1.6](#), the following points need to be considered while constructing the molecular orbital diagram of a conjugated open-chain system having an odd number of carbon atoms.

1. In case of conjugated  $\pi$ -systems having an odd number of  $n$  carbon atoms,  $n$  number of molecular orbitals are present.
2. The system will have  $(n - 1)/2$  bonding,  $(n - 1)/2$  antibonding, and one nonbonding molecular orbital.
3. The nonbonding molecular orbital will be  $(n + 1)/2$ nd orbital and always lies between the bonding and antibonding molecular orbitals.
4. All nodal planes  $(n - 1)$  pass through the carbon atom(s) of the nonbonding molecular orbitals ( $\Psi_n$ ).
5. All nodal planes pass between two carbon nuclei in case of odd  $\Psi_n$  ( $\Psi_1$ ,  $\Psi_3$ ,  $\Psi_5$ , so on) while one nodal plane passes through the central carbon atom and remaining nodal planes pass between two carbon atoms in case of even  $\Psi_n$  ( $\Psi_2$ ,  $\Psi_4$ ,  $\Psi_6$ , so on).

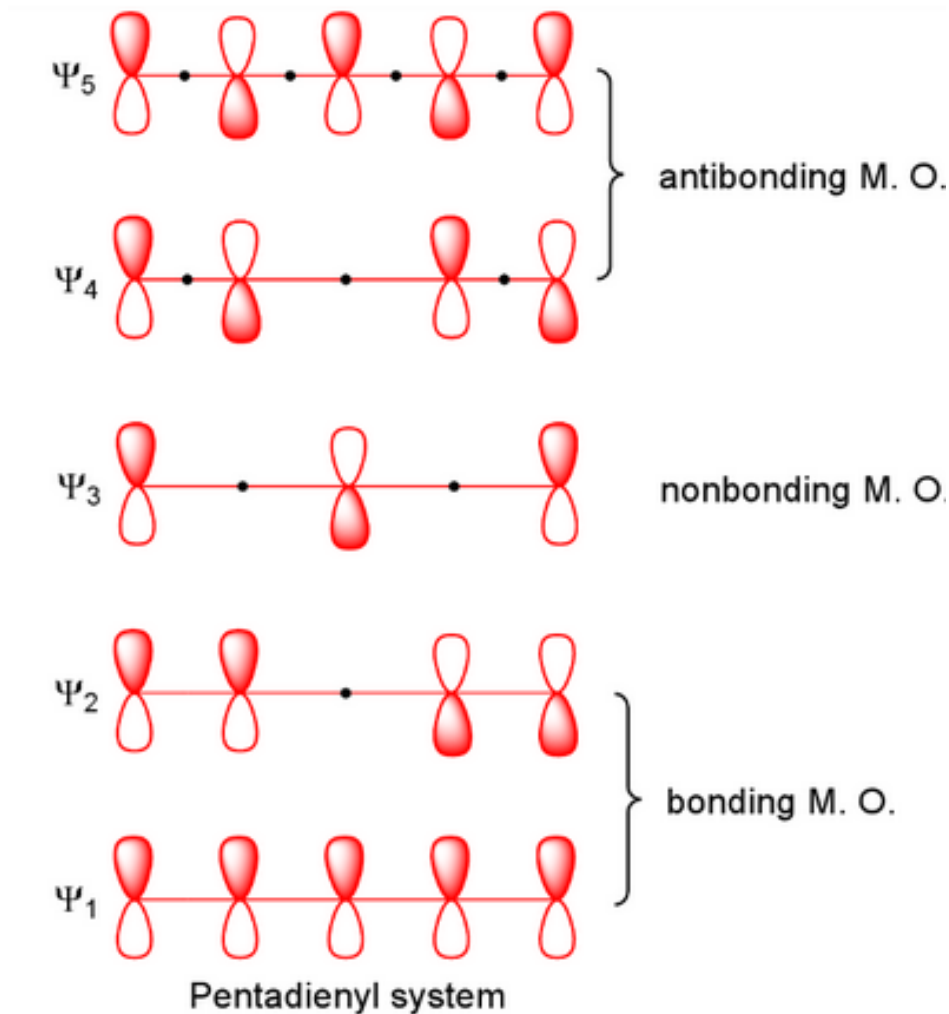
**Book: Pericyclic Reactions: A Mechanistic and Problem-Solving Approach**  
By Sunil Kumar, Vinod Kumar, S.P. Singh

# SISTEMA M.O. DEL CICLOPENTADIENILE

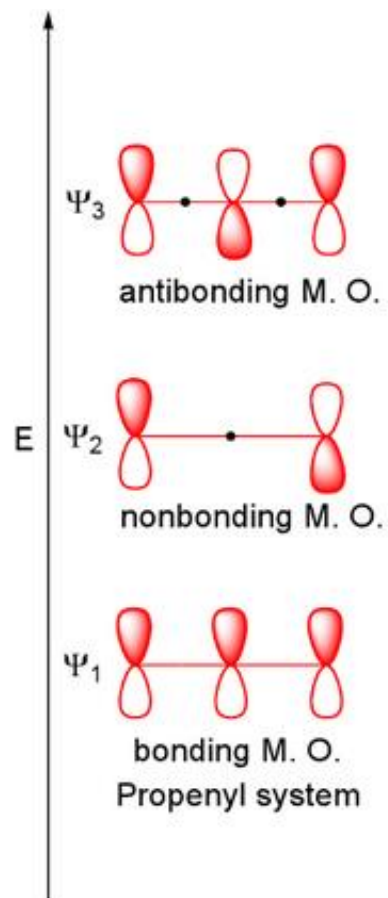




Se, come abbiamo fatto nel caso dell'allile (o azide) rappresentate tutte le possibili combinazioni di M.O. nel diagramma polare per  $\pi_2$  e per  $\pi_4^*$ , ottenete:



# SISTEMA M.O. DEL PROPENILE



... non vi ricorda nulla? È isoelettronico con...?