

# Dieni Coniugati

Capitolo 14  
Chimica Organica, *8<sup>a</sup> Edizione*  
John E. McMurry

# Dieni

Molecole contenenti due doppi legami

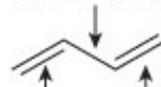
- Propadiene (allene): è un **diene cumulato**
- 1,3-Butadiene: è un **diene coniugato**.
- 1,4-Pentadiene: è un **diene isolato**.

**Allene –  
Un diene cumulato**



**1,3-Butadiene  
Un diene coniugato**

one  $\sigma$  bond



**Elettroni  $\pi$   
delocalizzati**

**1,4-Pentadiene  
Un diene isolato**

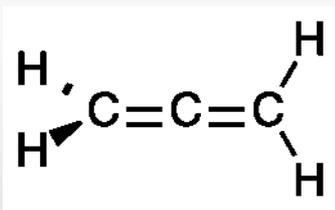
two  $\sigma$  bonds



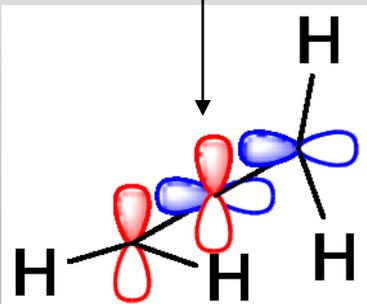
**Elettroni  $\pi$  localizzati**

# Alleni

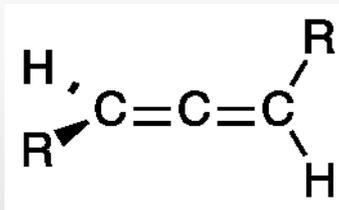
## Legame



sp



## Stereochimica



- Chirale
- alleni 1,3- disostituiti non hanno un piano di simmetria
- Chiralità assiale

## Energie

$\Delta H_f^\circ$   
(Kcal/mol)

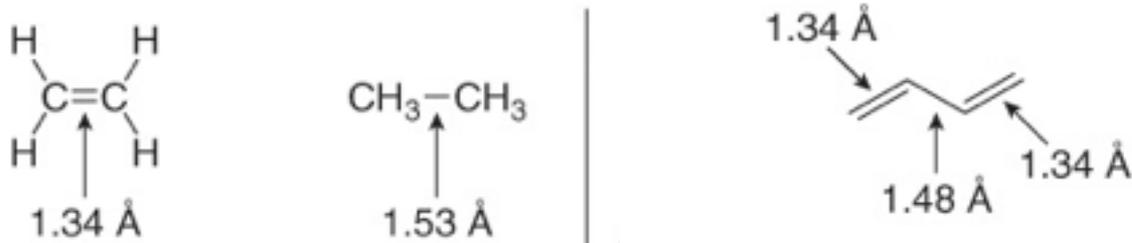


[modelli 3D](#)

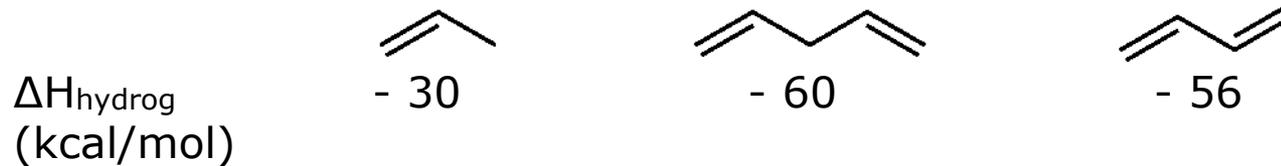
# Dieni Coniugati

Osservazioni:

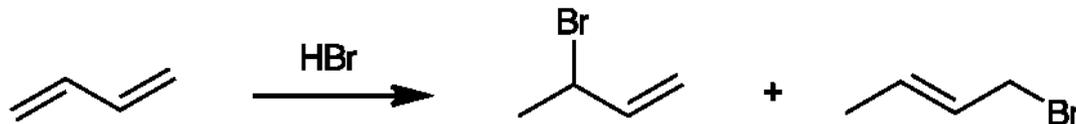
- Il legame singolo C—C fra i due C  $sp^2$  è inusualmente corto.



- I dieni coniugati sono più stabili di quelli isolati.

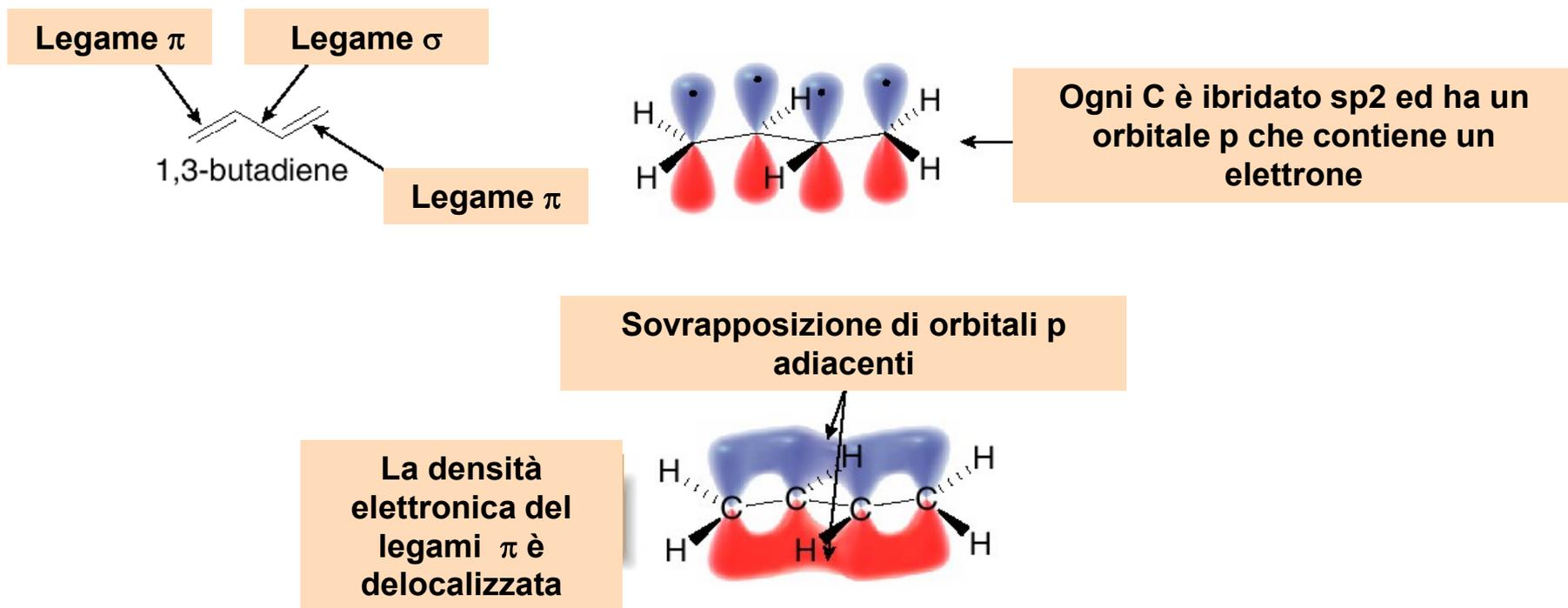


- Alcune reazioni dei dieni coniugati sono diverse da quelle dei dieni isolati.



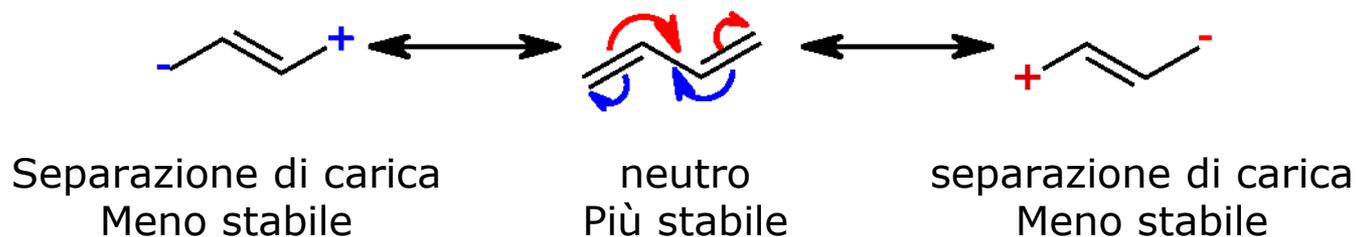
# Delocalizzazione e risonanza nei dieni coniugati

Si ha **delocalizzazione** ogni volta che orbitali  $p$  su tre o più atomi adiacenti possono sovrapporre.

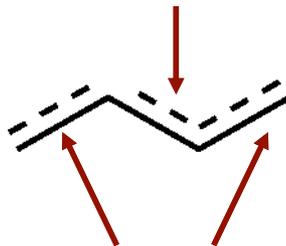


# Delocalizzazione e risonanza nei dieni coniugati

Il 1,3-butadiene è un ibrido delle seguenti forme limite di risonanza

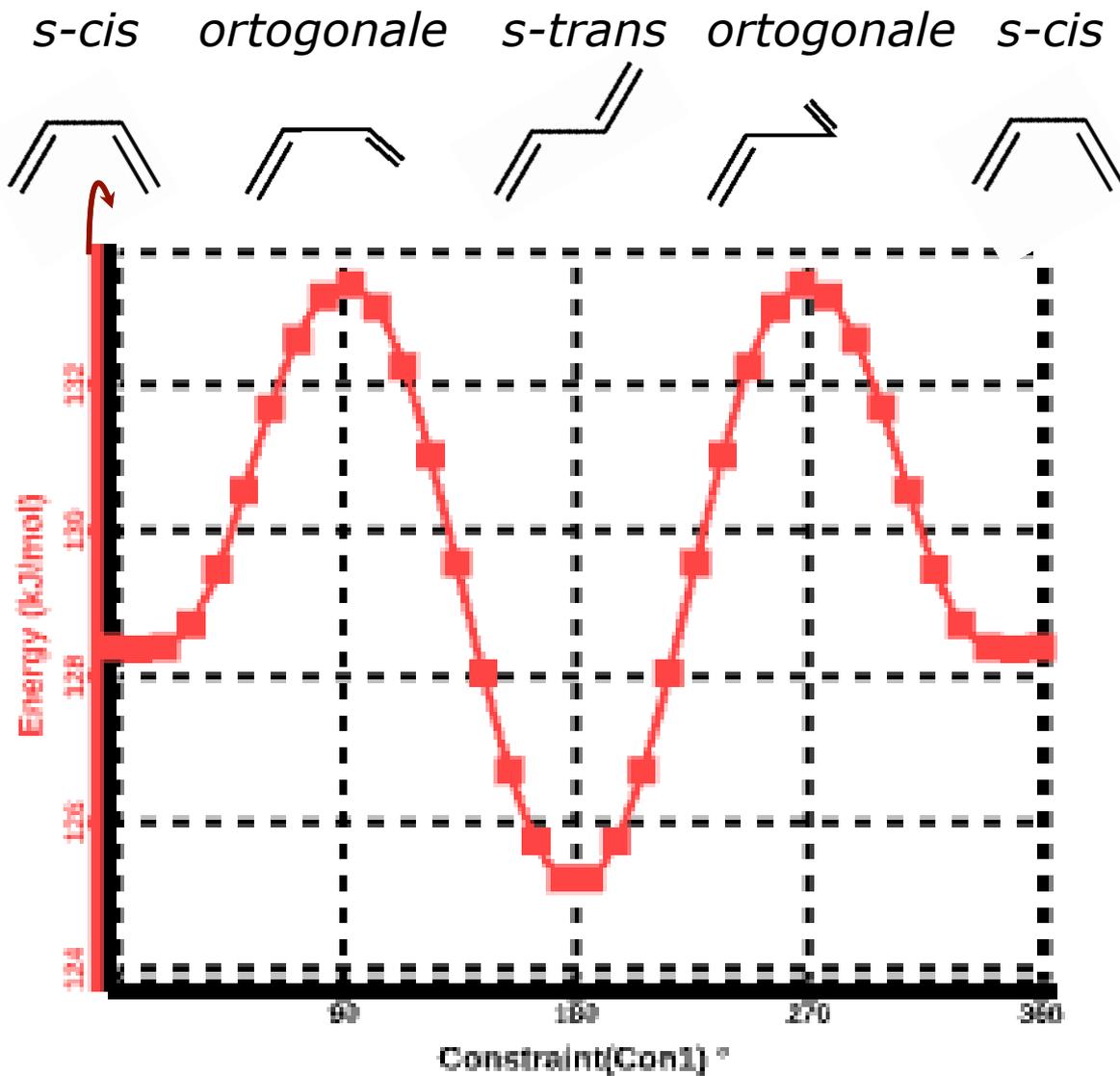


Più bassa densità elettronica  $\pi$



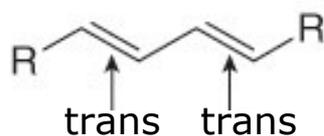
Più alta densità elettronica  $\pi$

# Analisi Conformazionale dell' 1,3-Butadiene

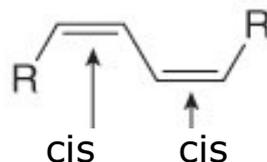


# Struttura

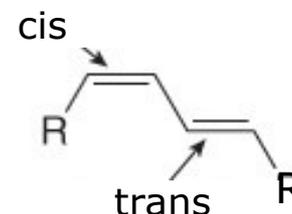
- Per 1,3-dieni con gruppi alchilici a entrambi i terminali sono possibili tre stereoisomeri .



*trans, trans*-1,3-diene  
or  
*(E,E)*-1,3-diene



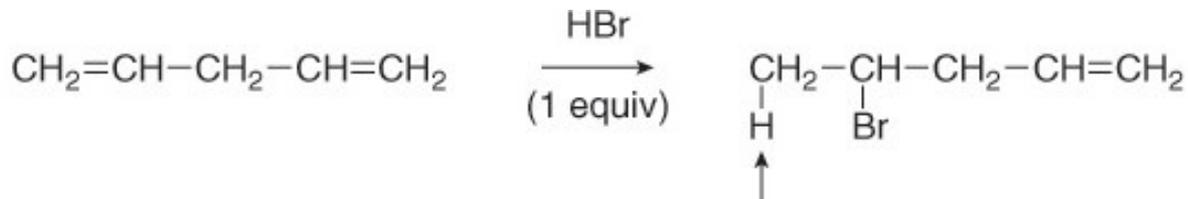
*cis, cis*-1,3-diene  
or  
*(Z,Z)*-1,3-diene



*cis, trans*-1,3-diene  
or  
*(Z,E)*-1,3-diene

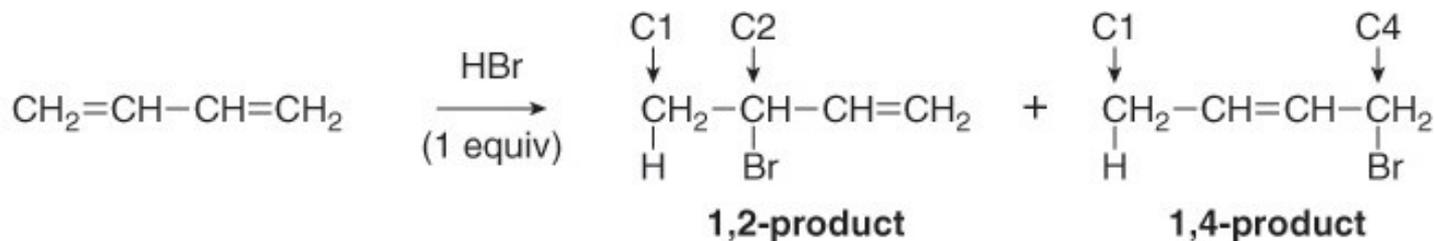
# Addizione Elettrofila: addizione 1,2- e 1,4

**1,4-pentadiene  
diene isolato**



**L'H si lega al C meno sostituito**

**1,3-butadiene  
diene coniugato**

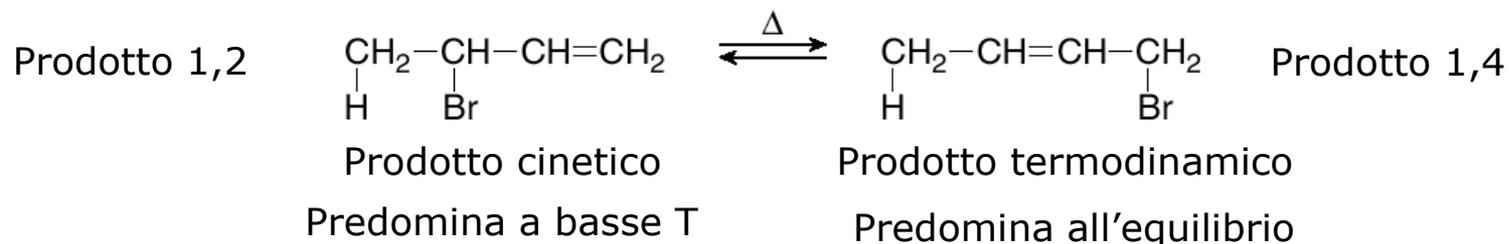


La percentuale di prodotti di addizione 1,2 e 1,4 dipende dalle condizioni di reazione.

0 °C	71%	29%
40 °C	15%	85%

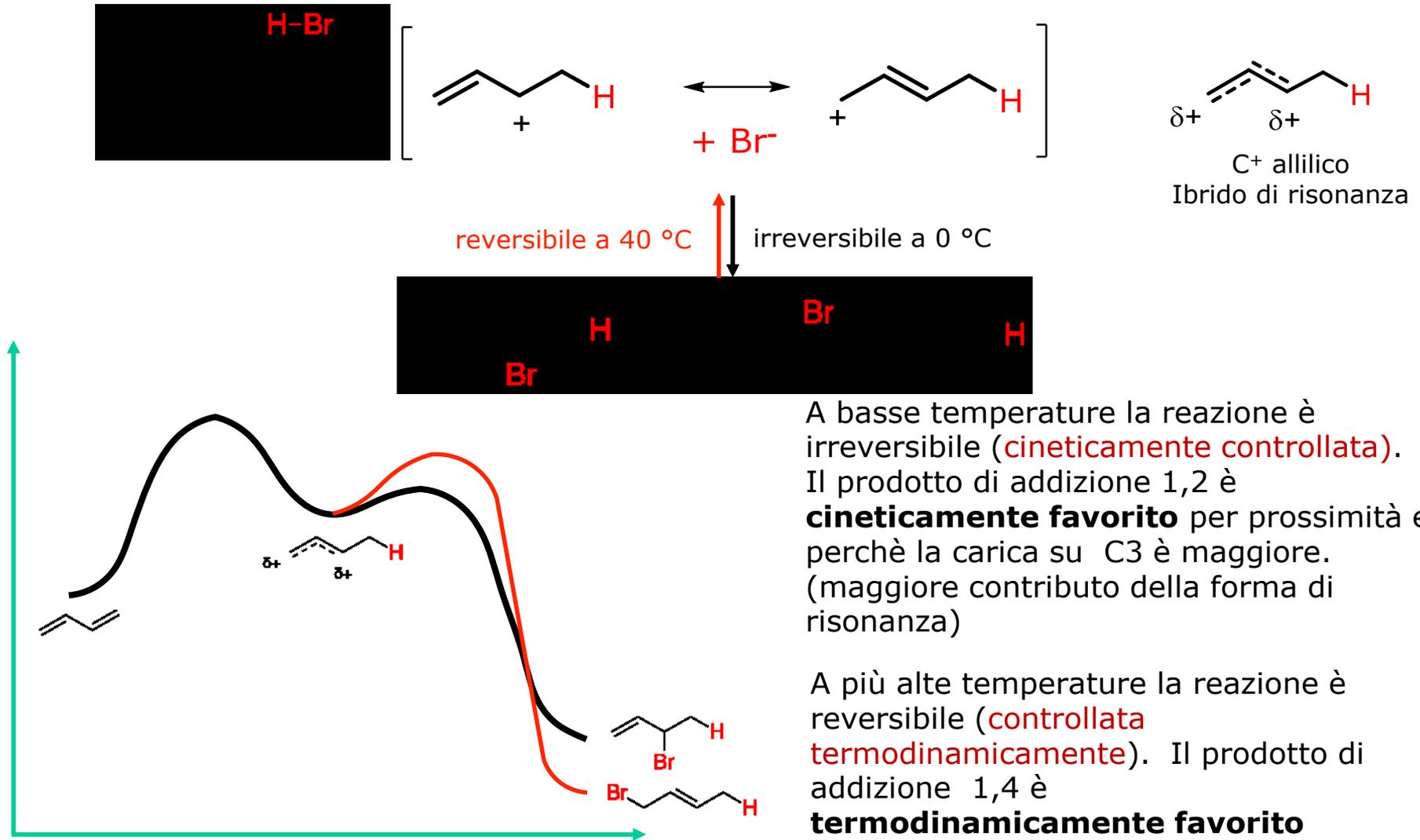
# Prodotti Cinetici vs Termodinamici

Portando il prodotto di addizione 1,2 ad alta T, il prodotto di addizione 1,4 diventa quello prevalente all'equilibrio.



- Il prodotto 1,2 predomina a bassa T perchè si forma più velocemente, ed è chiamato *prodotto cinetico*
- Il prodotto 1,4 predomina all'equilibrio perchè è il più stabile, ed è chiamato *prodotto termodinamico*.

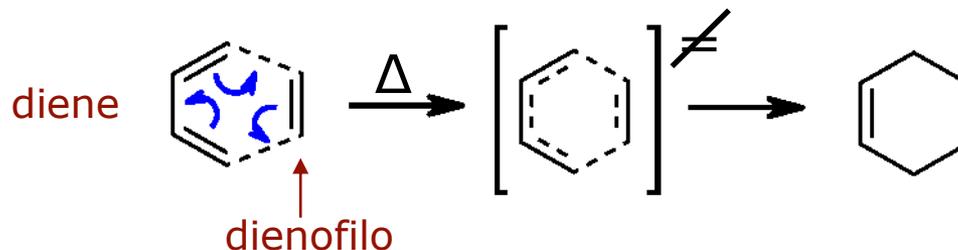
# Addizione Elettrofila ai dieni coniugati: Confronto fra addizione 1,2 e addizione 1,4



A basse temperature la reazione è irreversibile (**cineticamente controllata**). Il prodotto di addizione 1,2 è **cineticamente favorito** per prossimità e perchè la carica su C3 è maggiore. (maggiore contributo della forma di risonanza)

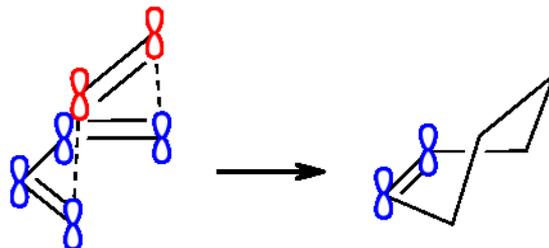
A più alte temperature la reazione è reversibile (**controllata termodinamicamente**). Il prodotto di addizione 1,4 è **termodinamicamente favorito** perchè il doppio legame è più sostituito.

# La reazione di Diels-Alder



La reazione di Diels Alder è una cicloaddizione fra un diene e un dienofilo (un alchene).

Si formano simultaneamente 2 nuovi legami  $\sigma$  per interazione fra gli orbitali  $\pi$  del diene e del dienofilo.



Non sono coinvolti intermedi, nè ionici nè radicalici; lo stato di transizione è ciclico con 6 elettroni delocalizzati.

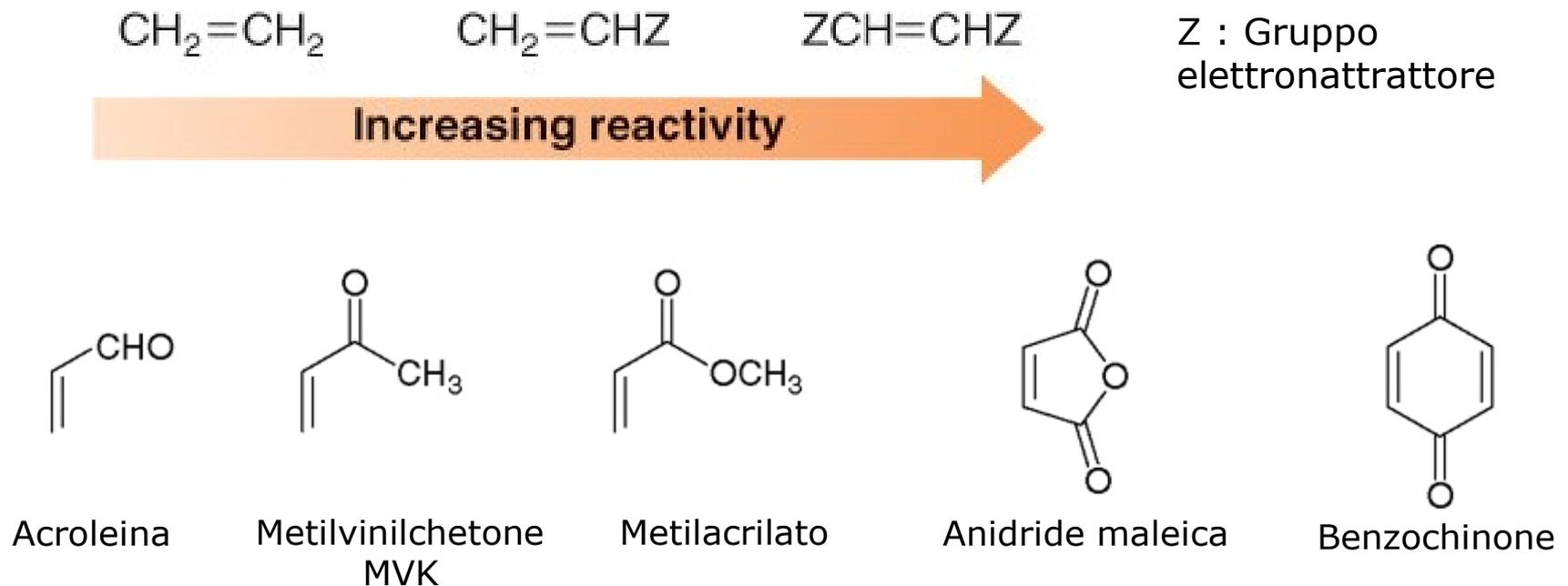
La cicloaddizione D.A. è una reazione **periciclica**.

Siccome ogni legame  $\sigma$  è più forte del legame  $\pi$  che si rompe, una tipica reazione di Diels-Alder è esotermica (favorita entalpicamente).

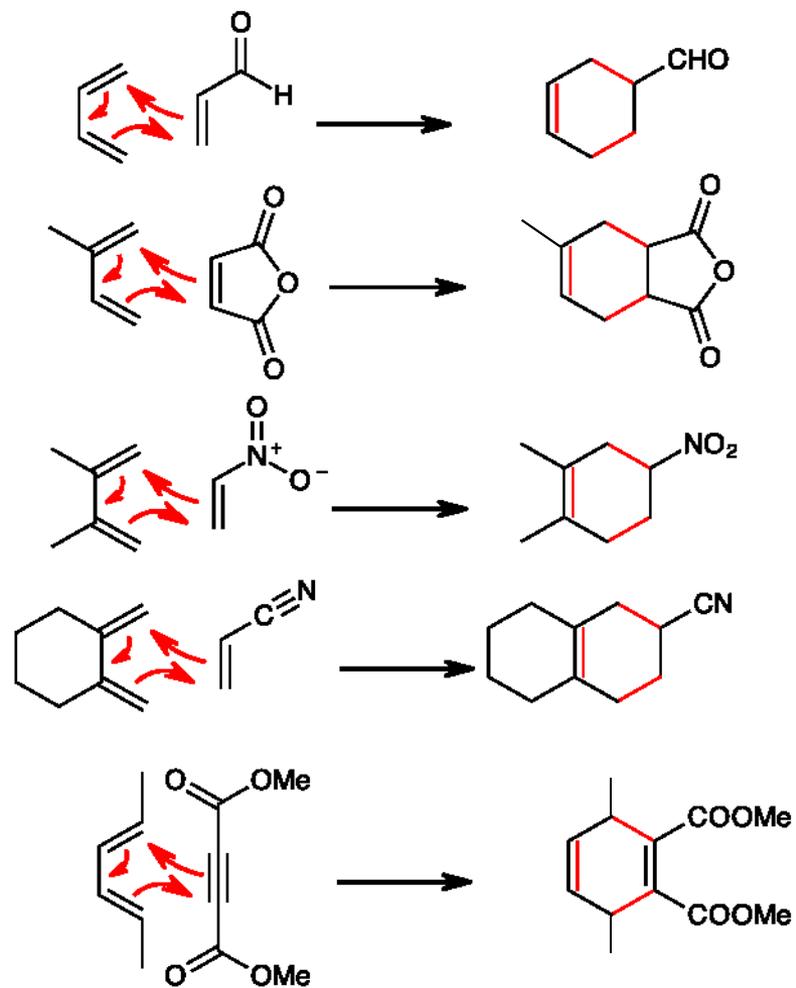
# Regole per la reazione di Diels-Alder

1. Sostituenti elettronattrattori nel dienofilo aumentano la velocità di reazione.

- Il diene si comporta da nucleofilo e il dienofilo da elettrofilo.
- Gruppi elettronattrattori rendono il dienofilo più elettrofilo.



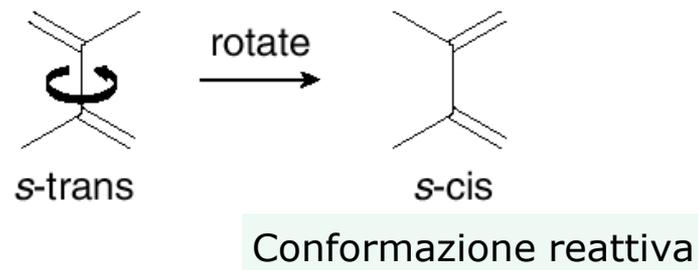
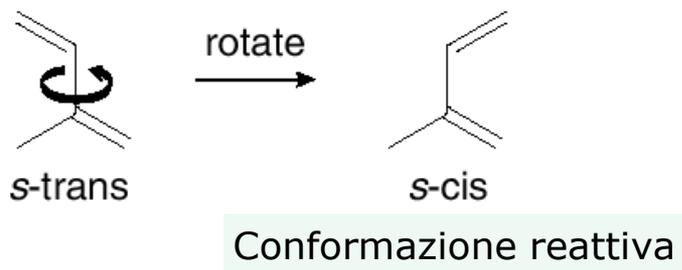
# La reazione di Diels-Alder



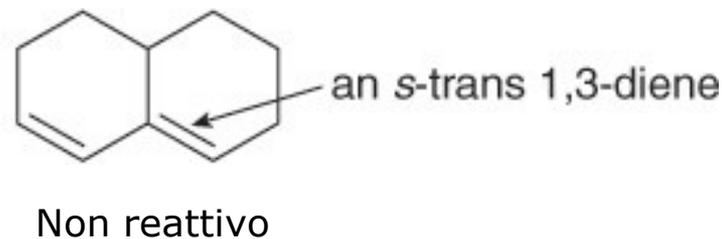
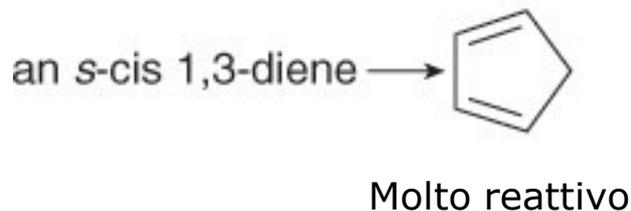
[video](#)

# Regole per la reazione di Diels-Alder

2. Il diene reagisce solo nella conformazione *s-cis*.

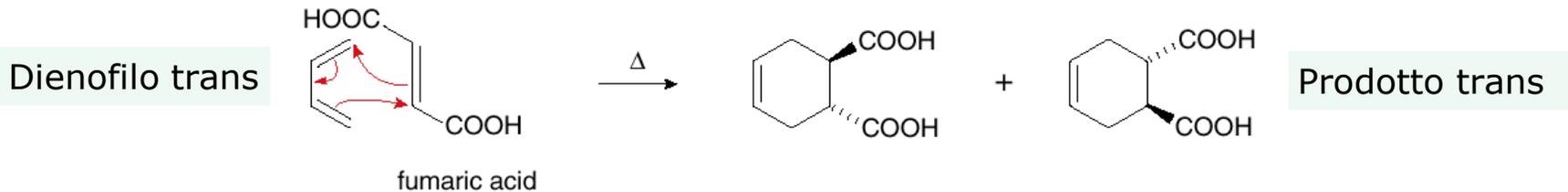
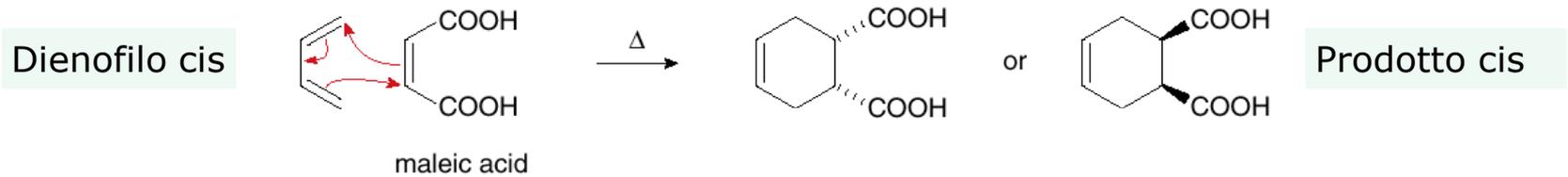


Questa rotazione è impedita negli alcheni ciclici.

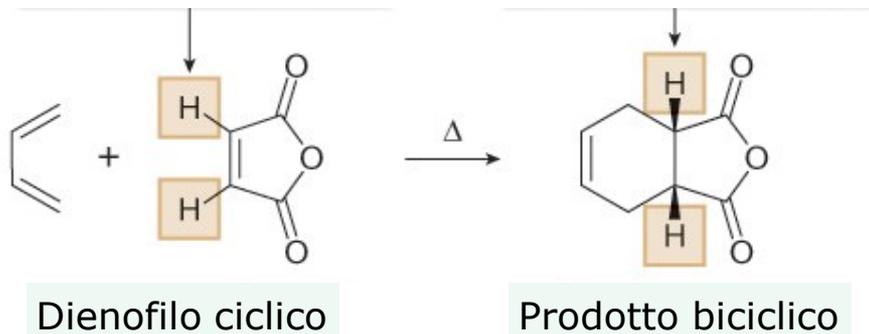


# Regole per la reazione di Diels-Alder

3. Con dienofili disostituiti la stereochimica del dienofilo è mantenuta. (Stereospecificità)



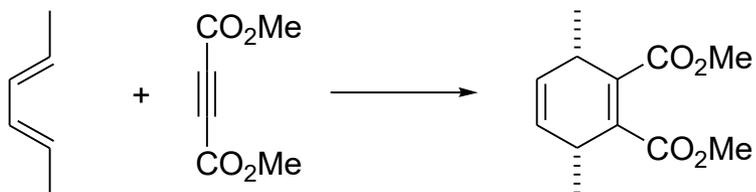
Idrogeni cis nel dienofilo      Idrogeni cis nel prodotto



# Regole per la reazione di Diels-Alder

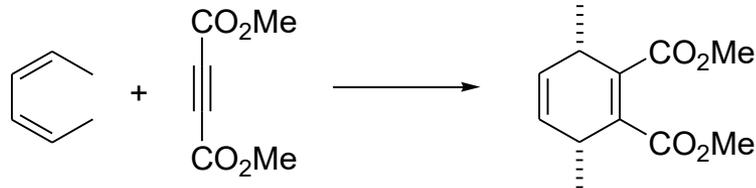
4. Con dieni disostituiti la stereochimica del diene è mantenuta.  
(Stereospecificità)

Diene trans, trans

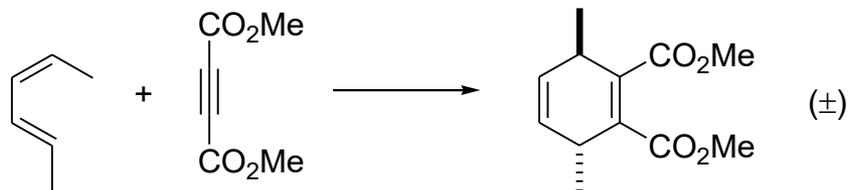


Prodotto cis

Diene cis, cis



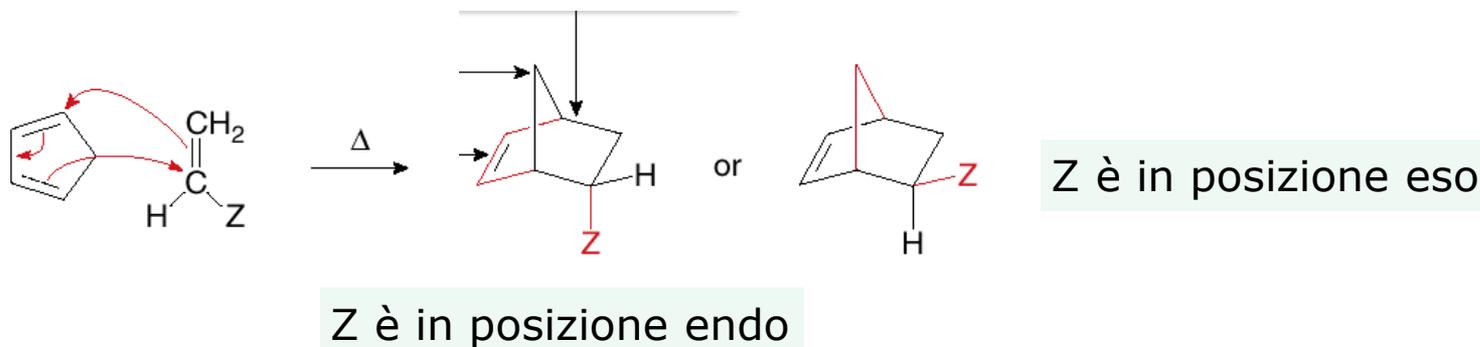
Diene cis, trans



Prodotto trans

# Regole per la reazione di Diels-Alder

5. Quando sono possibili prodotti *endo* ed *eso*, il prodotto *endo* è favorito (Stereoselettività)



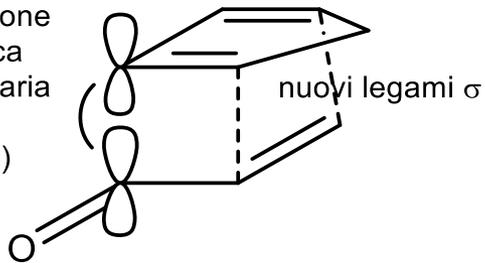
Il sostituito *endo* è quello sotto al doppio legame

Il sostituito *eso* è quello esterno

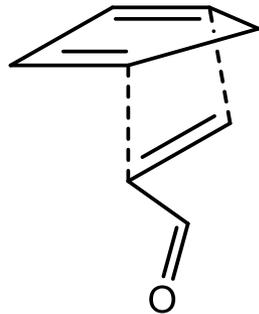
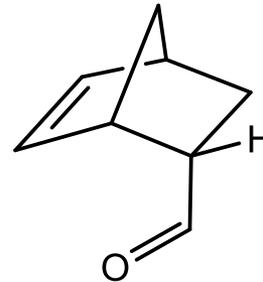
[modelli 3D](#)

# Regole per la reazione di Diels-Alder

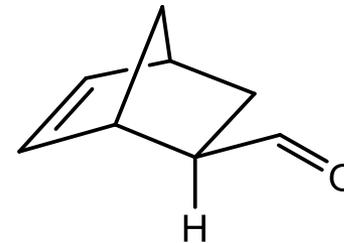
interazione orbitale secondaria (di non legame)



→  
avvicinamento endo

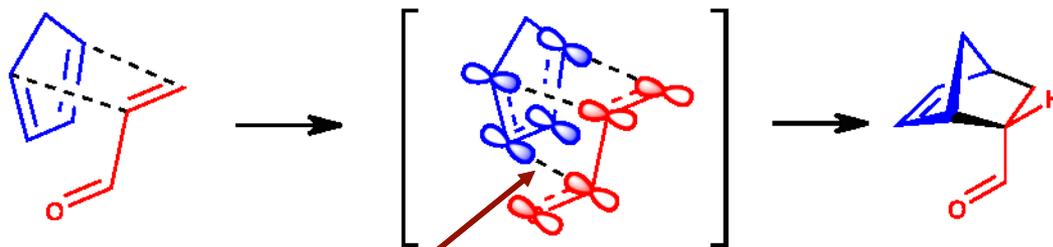


→  
avvicinamento exo



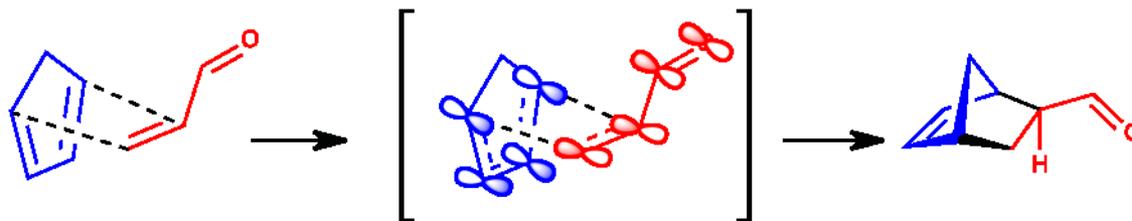
# Regole per la reazione di Diels-Alder

endo

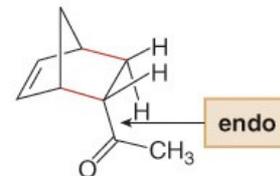
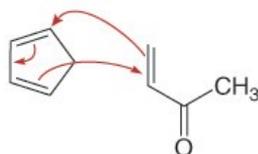


Interazione orbitalica secondaria  
(stabilizza lo SdT ma non porta a formazione di legame)

eso

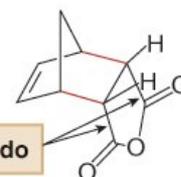
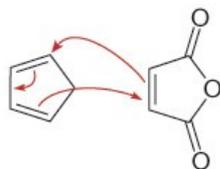


Examples of endo addition



endo

preferred product



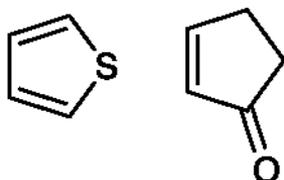
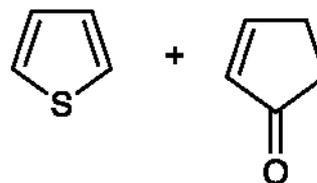
[new  $\sigma$  bonds in red]

two bonds endo

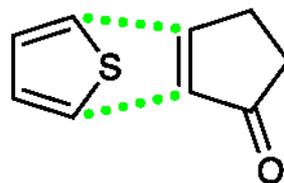
preferred product

# La reazione di Diels-Alder

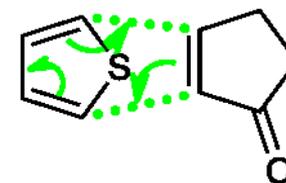
Indicare il prodotto che si forma nella seguente reazione di cicloaddizione di Diels-Alder



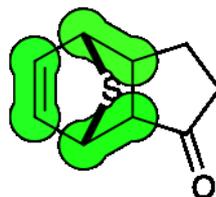
1. Orientare i termini del diene e del dienofilo



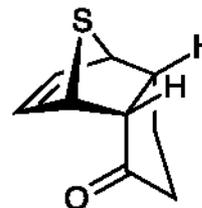
2. Tratteggiare i legami che si formano



3. Applicare il formalismo delle frecce ricurve

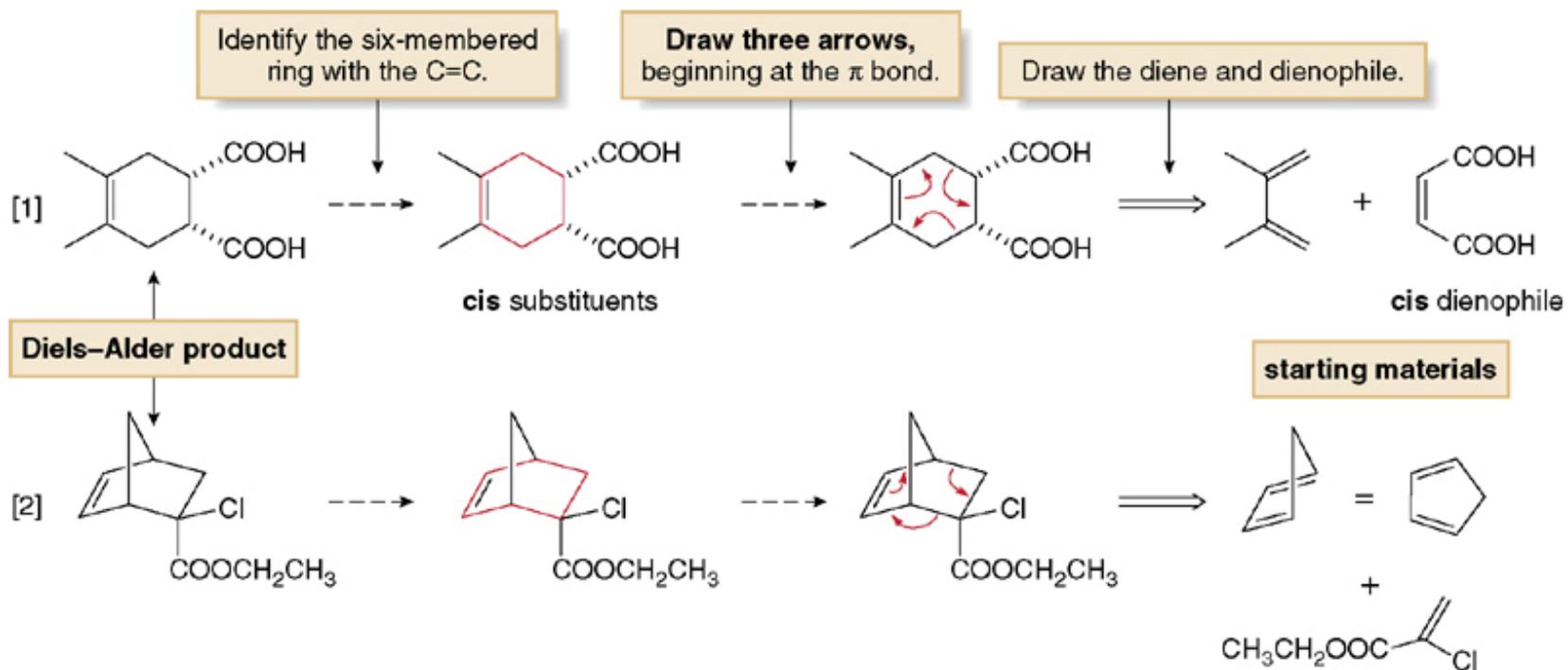


4. Scrivere il prodotto nella proiezione planare (evidenziati i nuovi legami  $\sigma$  e  $\pi$ )



5. Aggiustare la stereochimica (cis-endo)

# La reazione di Diels-Alder in sintesi organica



# La reazione di Diels-Alder in sintesi organica

Sintetizzare i seguenti composti:

