

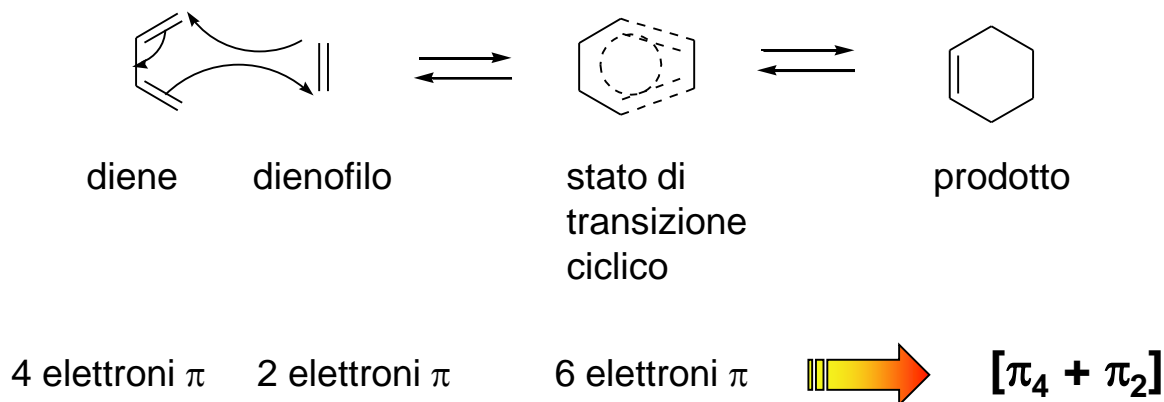
REAZIONI CONCERTATE

non ci sono INTERMEDI DI REAZIONE

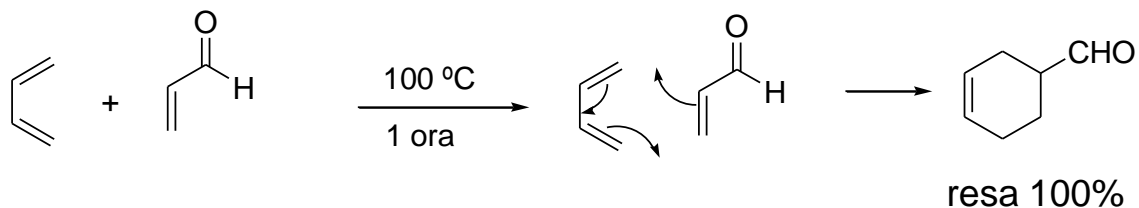
ma i reagenti evolvono a prodotti attraverso un solo STATO DI TRANSIZIONE

REAZIONI PERICICLICHE

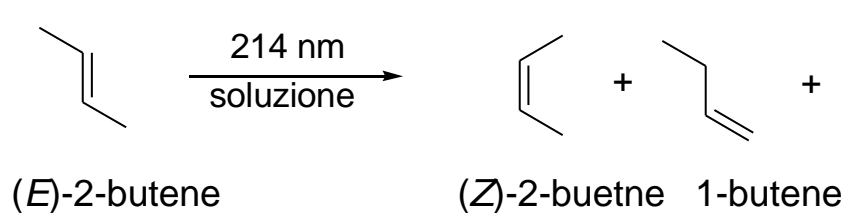
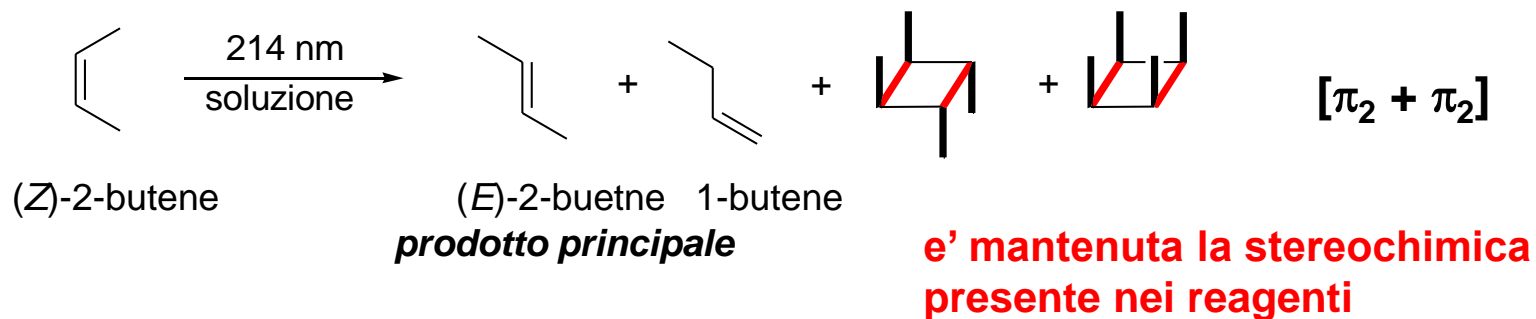
REAZIONI DI CICLOADDIZIONE



Esempio di reazione permessa termicamente



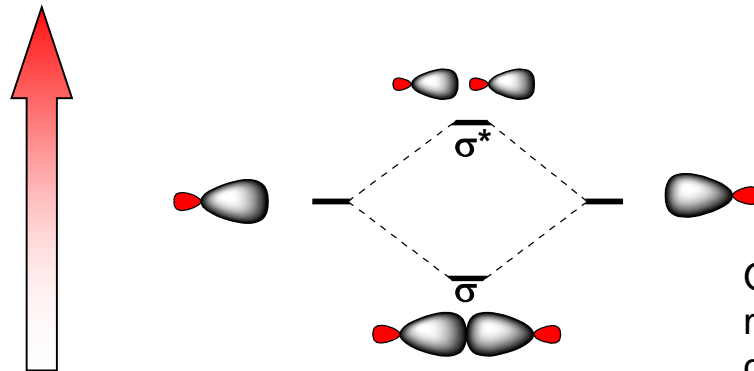
Esempio di reazione permessa fotochimicamente



Costruzione di orbitali molecolari da orbitali atomici

orbitali molecolari σ

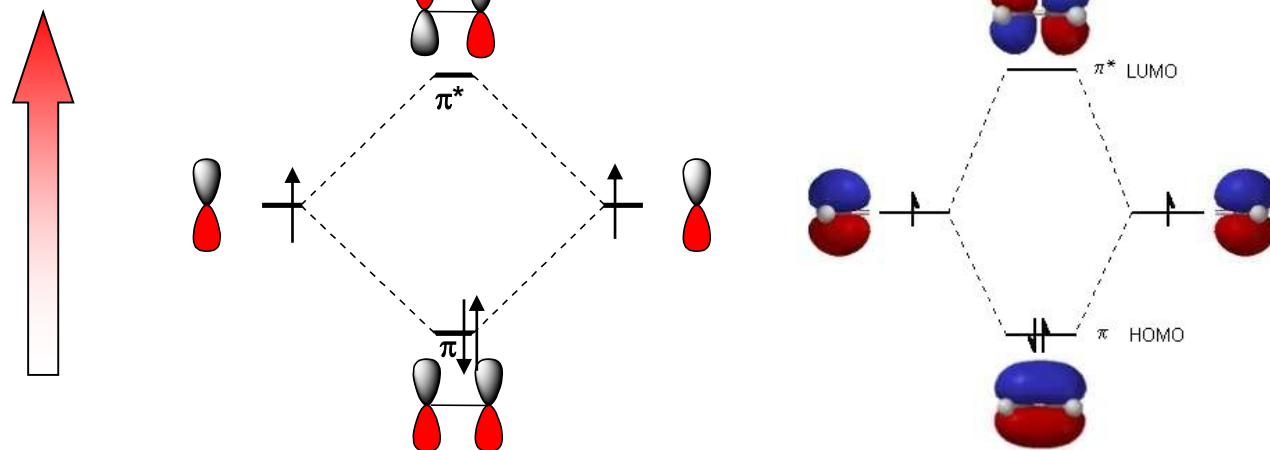
ENERGIA



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.

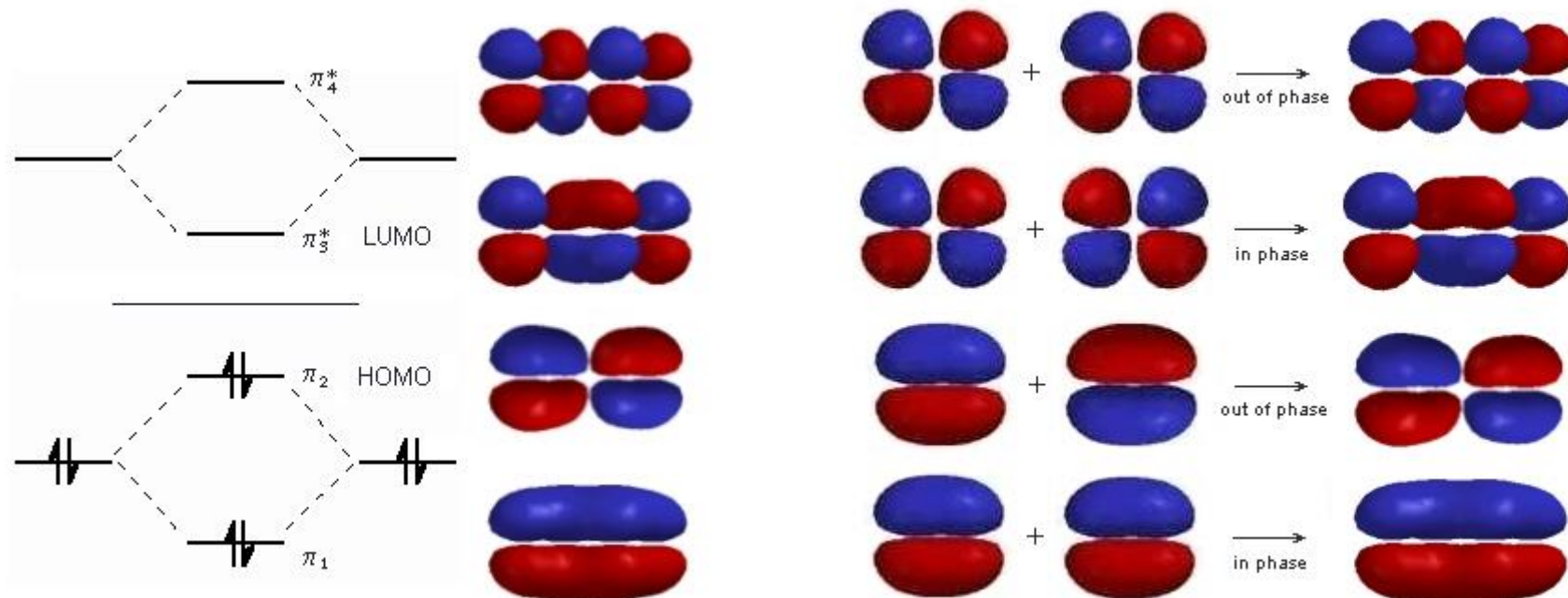
orbitali molecolari π

ENERGIA

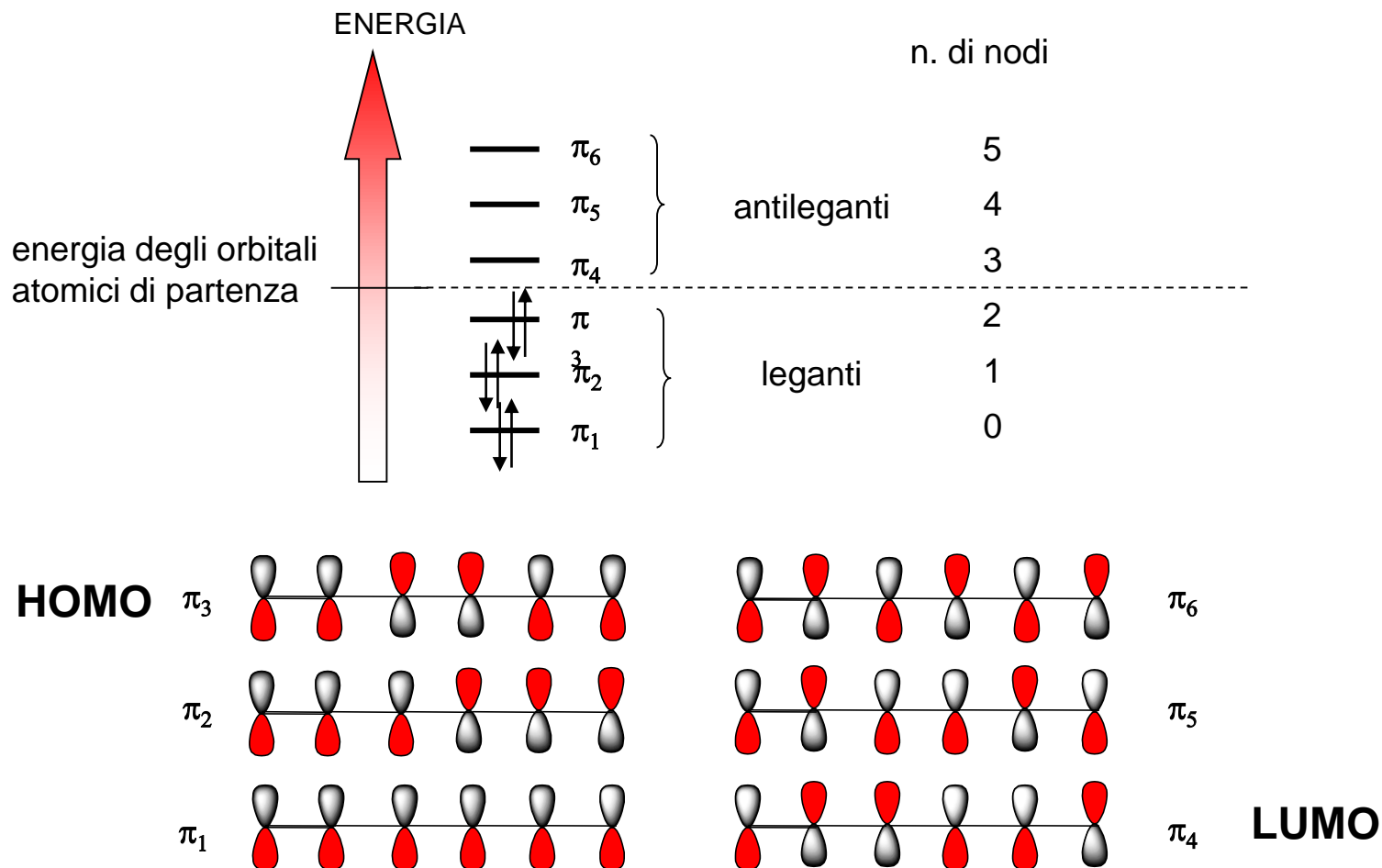


Costruzione di orbitali molecolari

orbitali π dell' 1,3-butadiene costruiti a partire dagli orbitali π dell' etilene



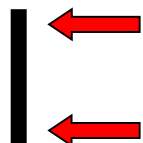
Energie relative e caratteristiche nodali di orbitali molecolari di un sistema esatrienico



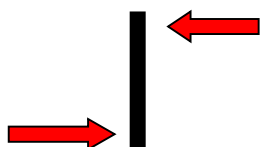
L' energia degli orbitali molecolari cresce all'aumentare del numero di nodi verticali.
 Gli orbitali molecolari sono simmetrici nella loro distribuzione di energia rispetto all'energia degli orbitali atomici di partenza.

PRINCIPIO DELLA CONSERVAZIONE DELLA SIMMETRIA DEGLI ORBITALI

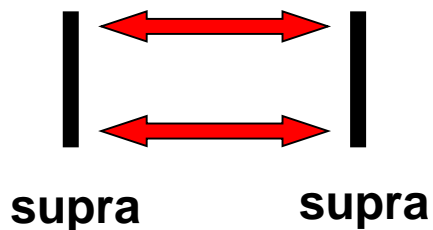
Modi di addizione



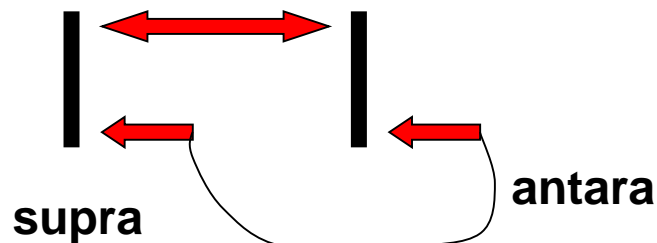
addizione **suprafacciale** a un reagente



addizione **antarafacciale** a un reagente



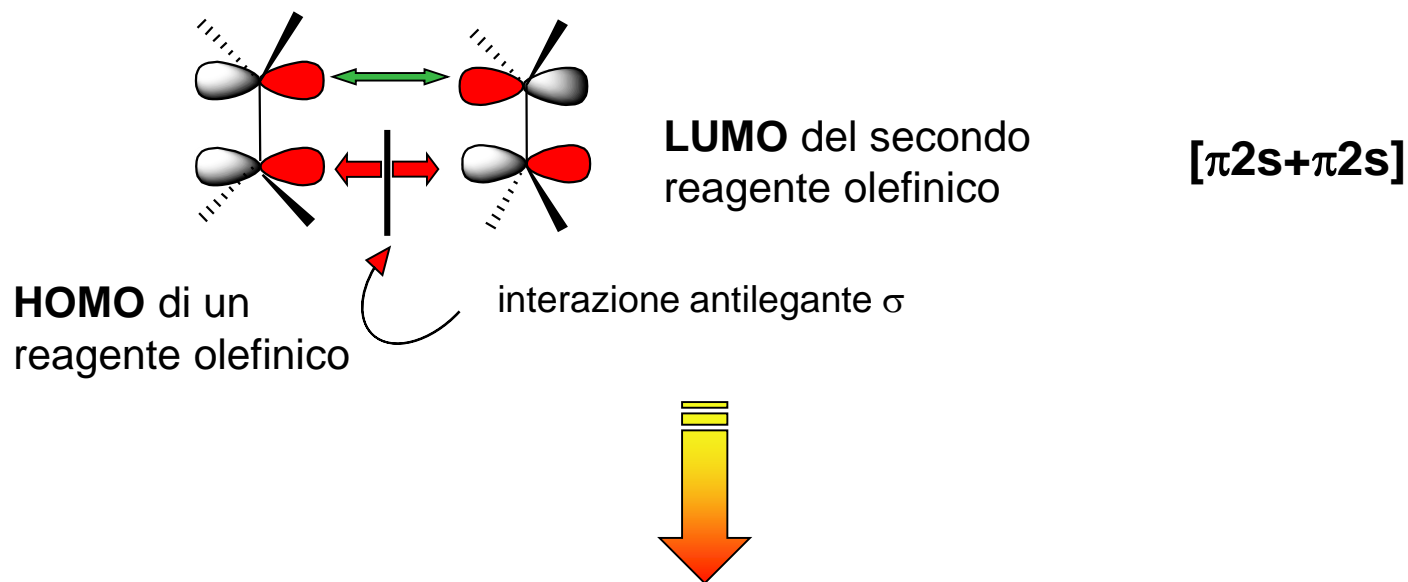
In questa cicloaddizione suprafacciale-suprafacciale entrambi i reagenti interagiscono in maniera suprafacciale.



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

attivazione termica

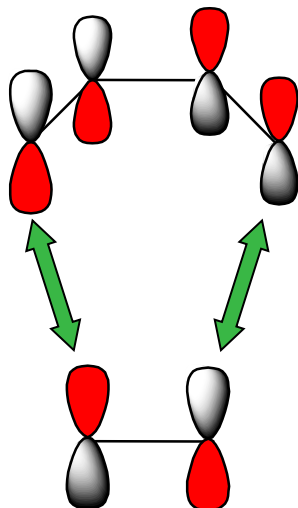
Analisi degli orbitali molecolari di frontiera per un avvicinamento suprafacciale-suprafacciale di un alchene (2 e) e di un dienofilo (2e) in condizione di attivazione termica



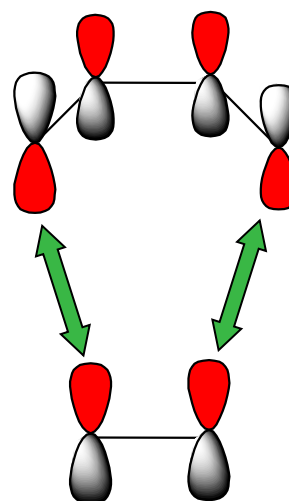
la reazione termica $[\pi 2s + \pi 2s]$ e' proibita per simmetria

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

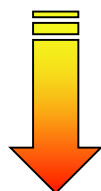


LUMO del diene



LUMO del dienofilo

HOMO del dienofilo



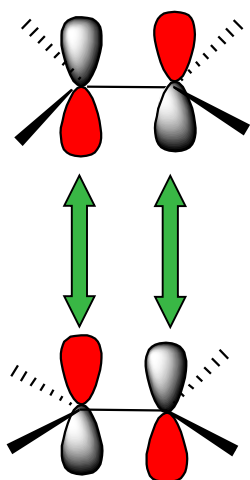
reazione **DIELS-ALDER**

Otto Paul Hermann Diels, Kurt Alder
Nobel Prize in 1950

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

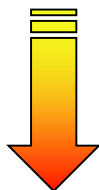
attivazione fotochimica

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



HOMO della molecola nello stato eccitato

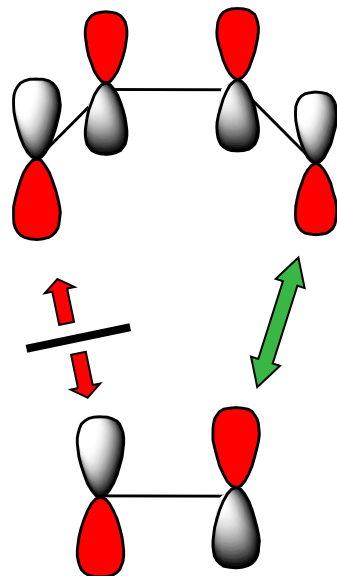
LUMO della molecola nello stato fondamentale



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

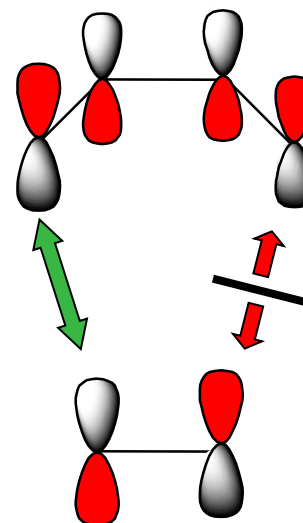
Analisi degli orbitali molecolari di frontiera per una reazione tipo Diels-Alder promossa per via fotochimica

HOMO del diene (nello stato eccitato)

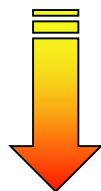


LUMO del dienofilo

LUMO del diene



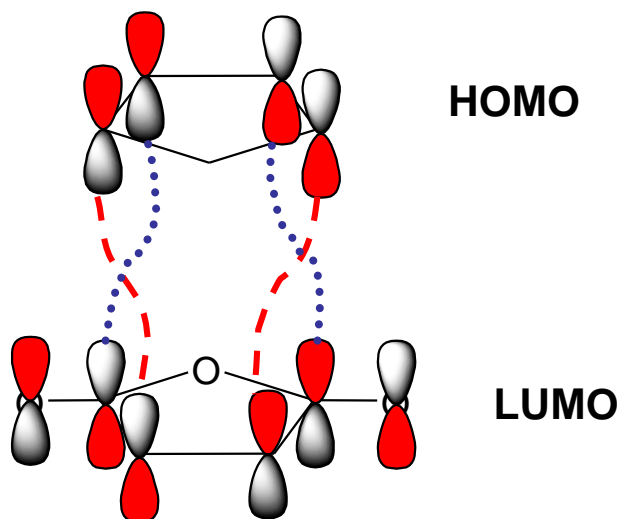
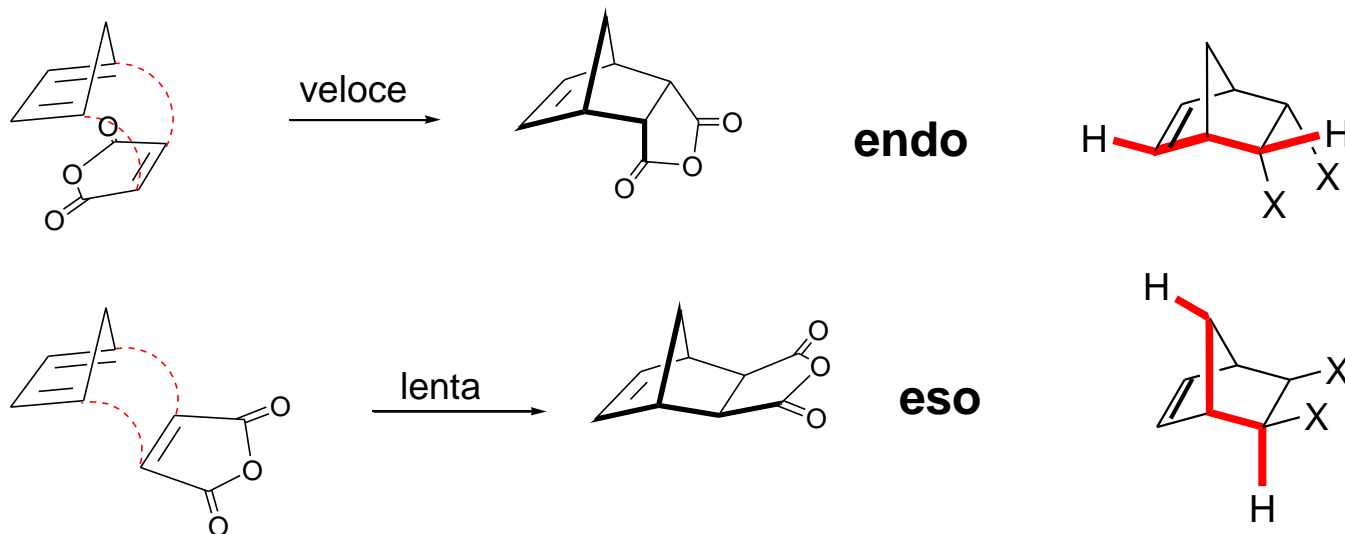
HOMO del dienofilo (nello stato eccitato)



reazione **DIELS-ALDER**

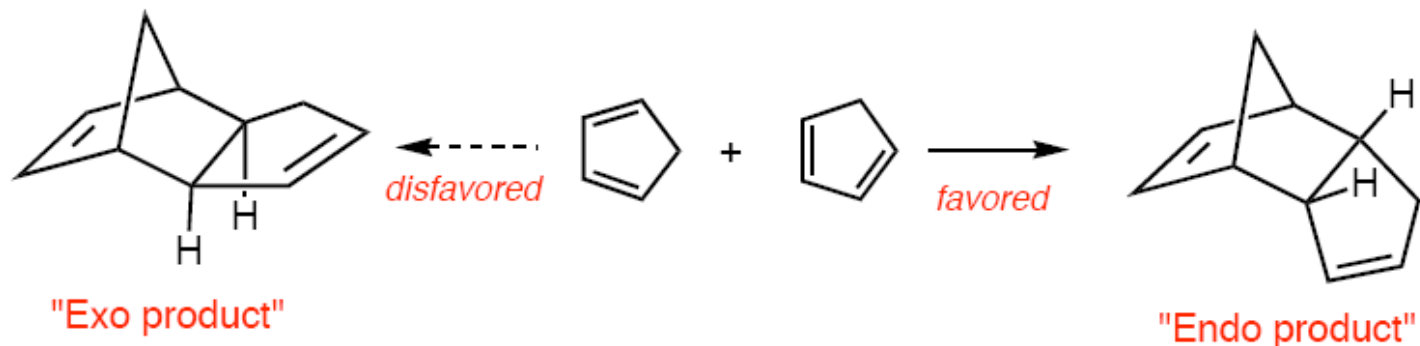
la reazione fotochimica $[\pi 4s + \pi 2s]$ è proibita per simmetria

INTERAZIONI DI TIPO SECONDARIO: EFFETTI STEREOCHIMICI

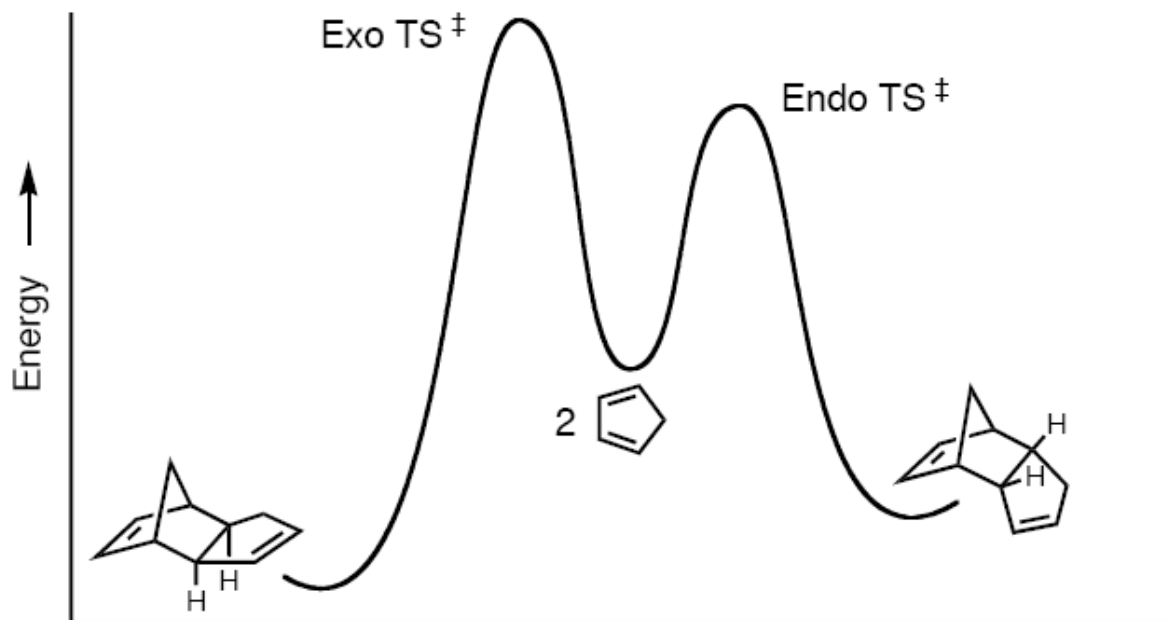


Le interazioni di tipo secondario stabilizzano lo stato di transizione di tipo **endo**

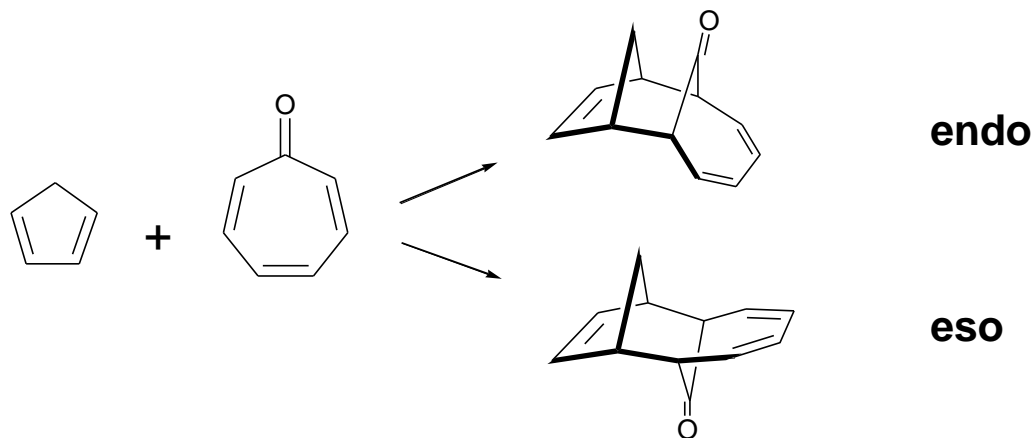
the Alder endo rule



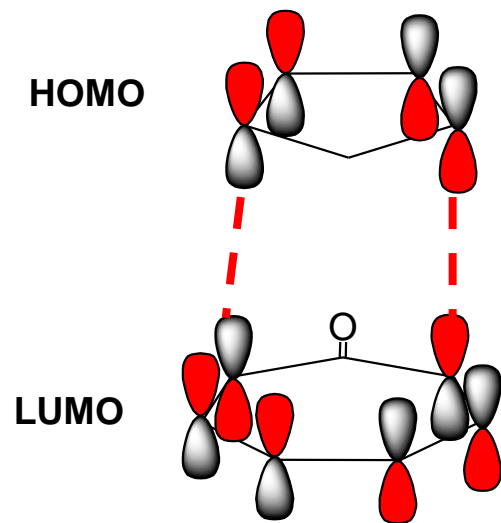
Observation: The endo Diels-Alder adduct is formed faster even though the exo product is more stable. There is thus some special stabilization in the transition state leading to the endo product which is lacking the exo transition state.



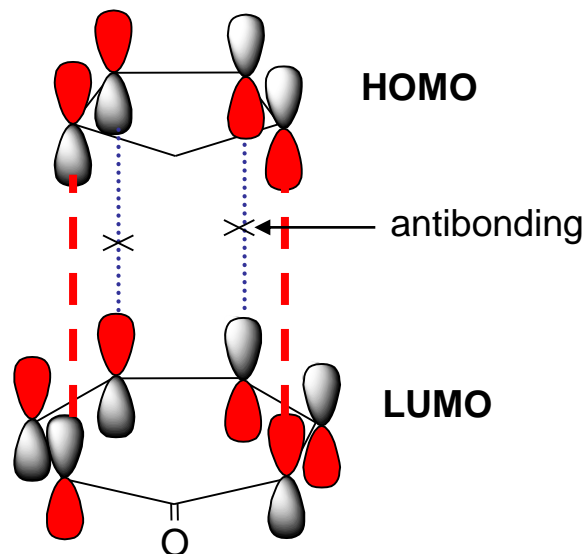
cicloaddizione del tropone al ciclopentadiene



$[\pi 6s + \pi 4s]$

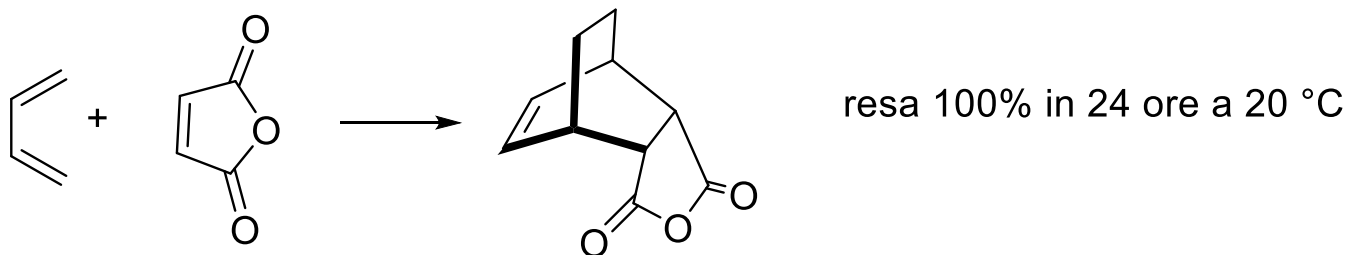
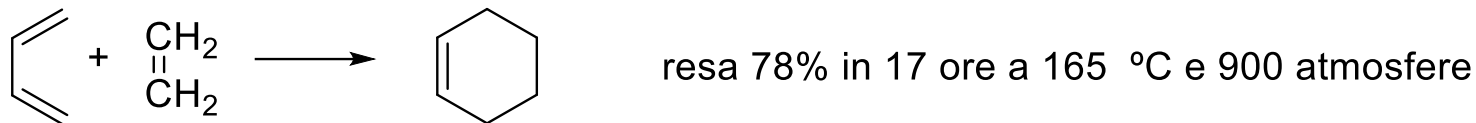


Eso TS

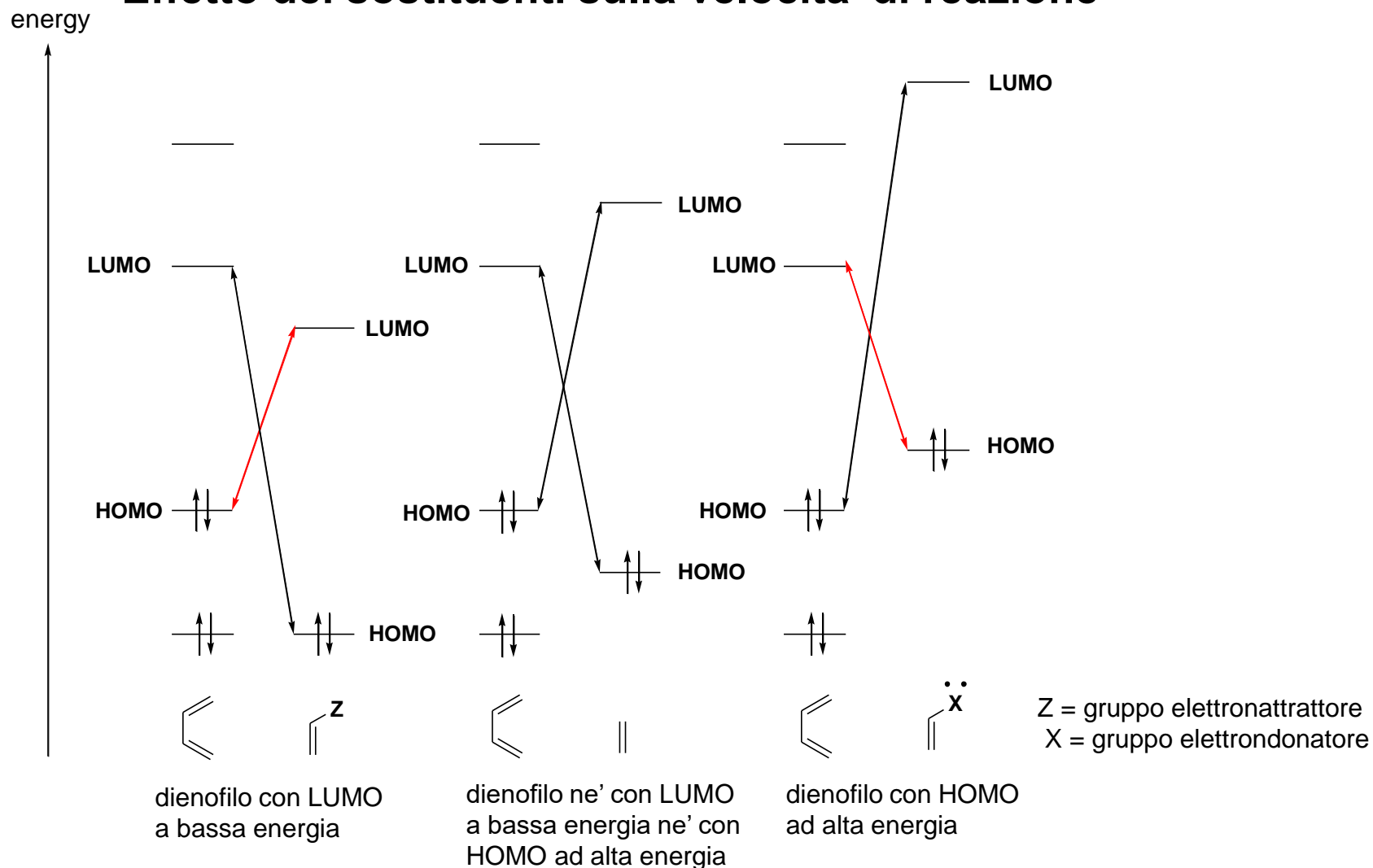


Endo TS

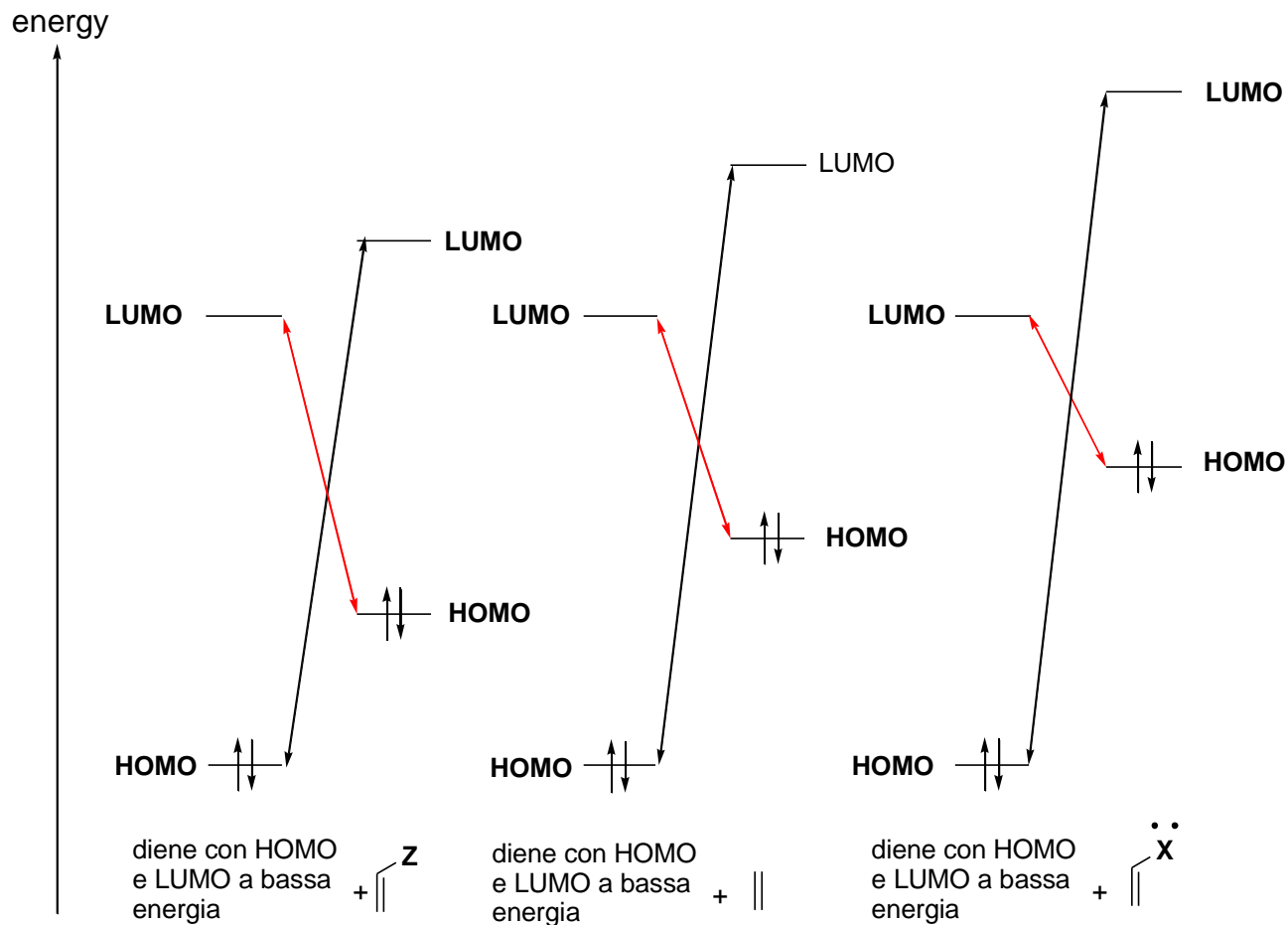
In che condizioni avvengono le reazioni di Cicloadizione?



Effetto dei sostituenti sulla velocita' 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

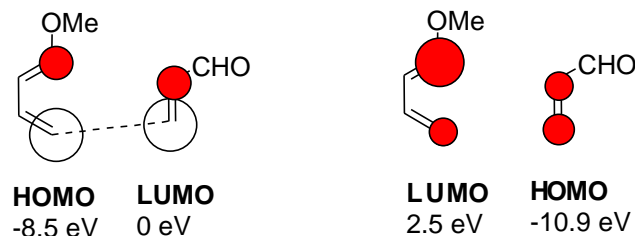
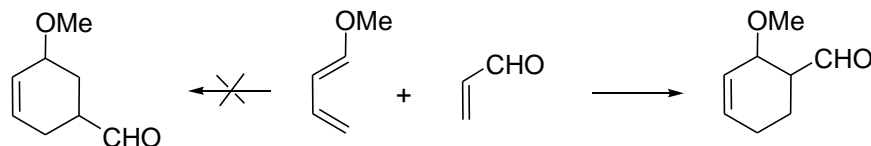
-X

un gruppo elettrondonatore

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

I coefficienti degli orbitali di frontiera: effetti sulla regioselettività

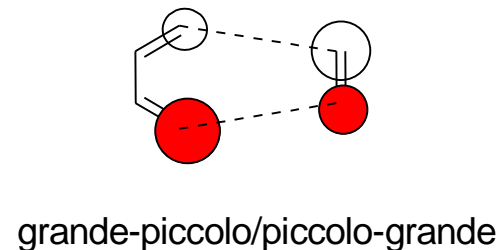
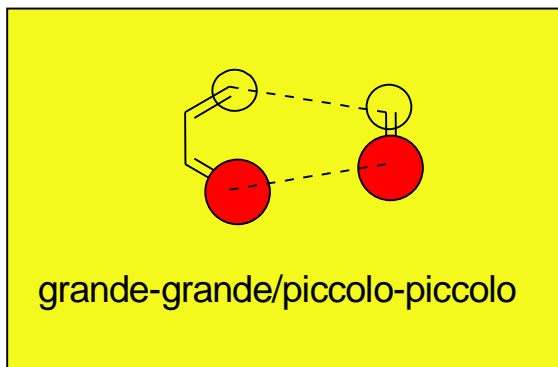
Es.



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

Diels-Alder Reaction for the Selective Immobilization of Protein to Electroactive Self-Assembled Monolayers

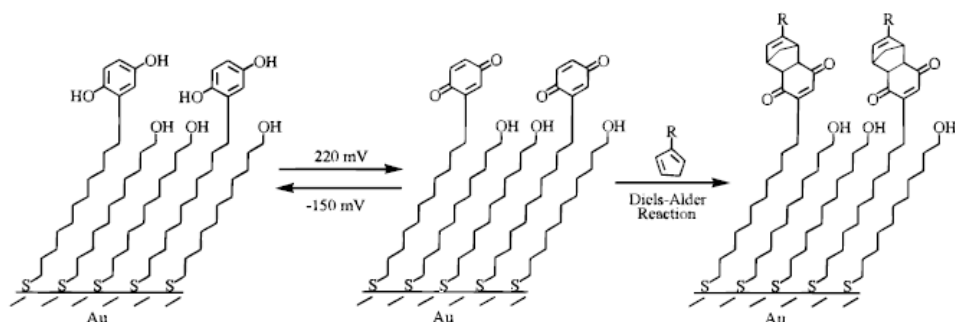
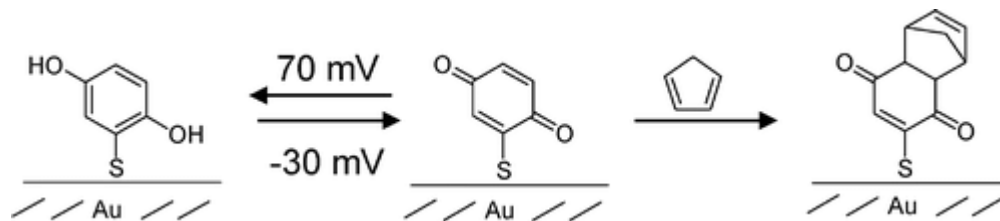


Figure 1. Reversible electrochemical oxidation of a monolayer that presents the HQ group affords a monolayer that presents the Q group, which can in turn react with cp to give the D–A adduct. The figure shows only one possible product. Other products can arise through sigmatropic isomerization of the cp prior to D–A reaction.

M. N. Yousaf, M. Mrksich *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 4286-4287



E. S. Gawalt, M. Mrksich *J. AM. CHEM. SOC.* **2004**, 126, 15613-15617