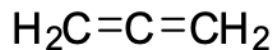


Dieni Coniugati

Dieni

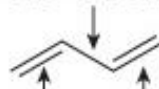
- Propadiene (allene): è un **diene cumulato**
- 1,3-Butadiene: è un **diene coniugato**.
- 1,4-Pentadiene: è un **diene isolato**.

**Allene –
Un diene cumulato**



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

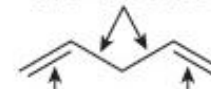
one σ bond



**Elettroni π
delocalizzati**

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

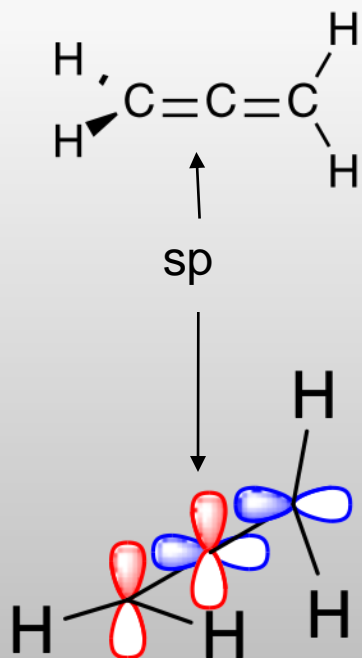
two σ bonds



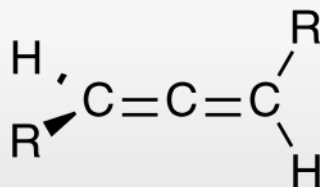
Elettroni π localizzati

Alleni

Legame



Stereochimica



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

Energie

$$\Delta H_f^\circ \text{ (Kcal/mol)}$$

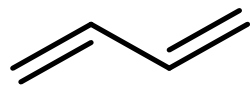
$$\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2 \quad 45.5$$

$$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_3 \quad 44.2$$

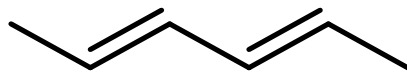
[modelli 3D](#)

Dieni Coniugati

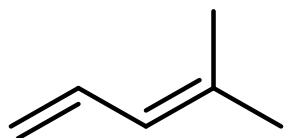
Nomenclatura IUPAC



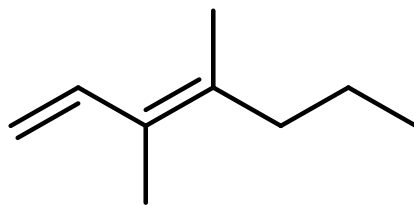
1,3-butadiene



2,4-esadiene



4-metil-1,3-pentadiene

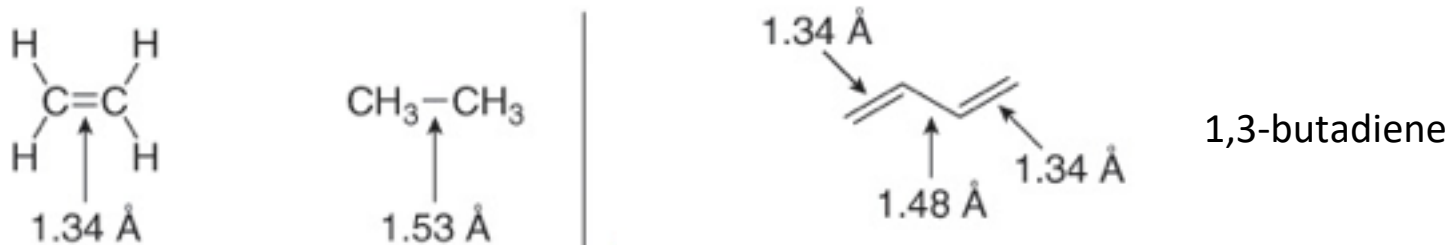


3,4-dimetil-1,3-eptadiene

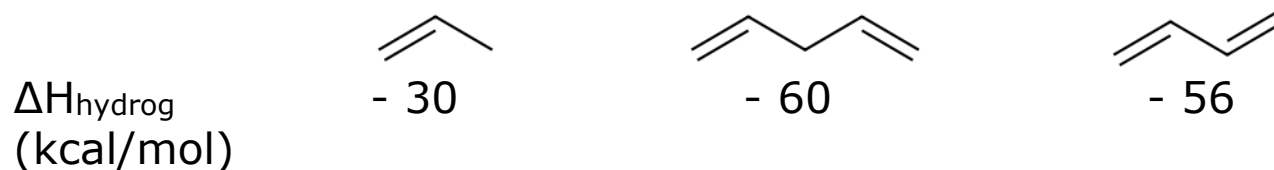
Dieni Coniugati

Osservazioni:

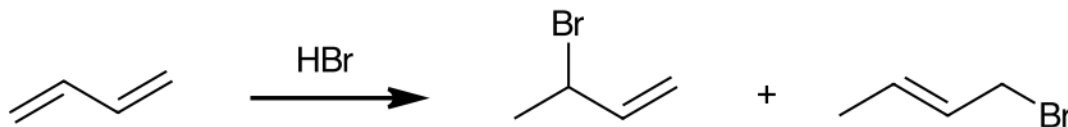
- Il legame singolo C—C fra i due C sp^2 è inusualmente corto.



- I dieni coniugati sono più stabili di quelli isolati.

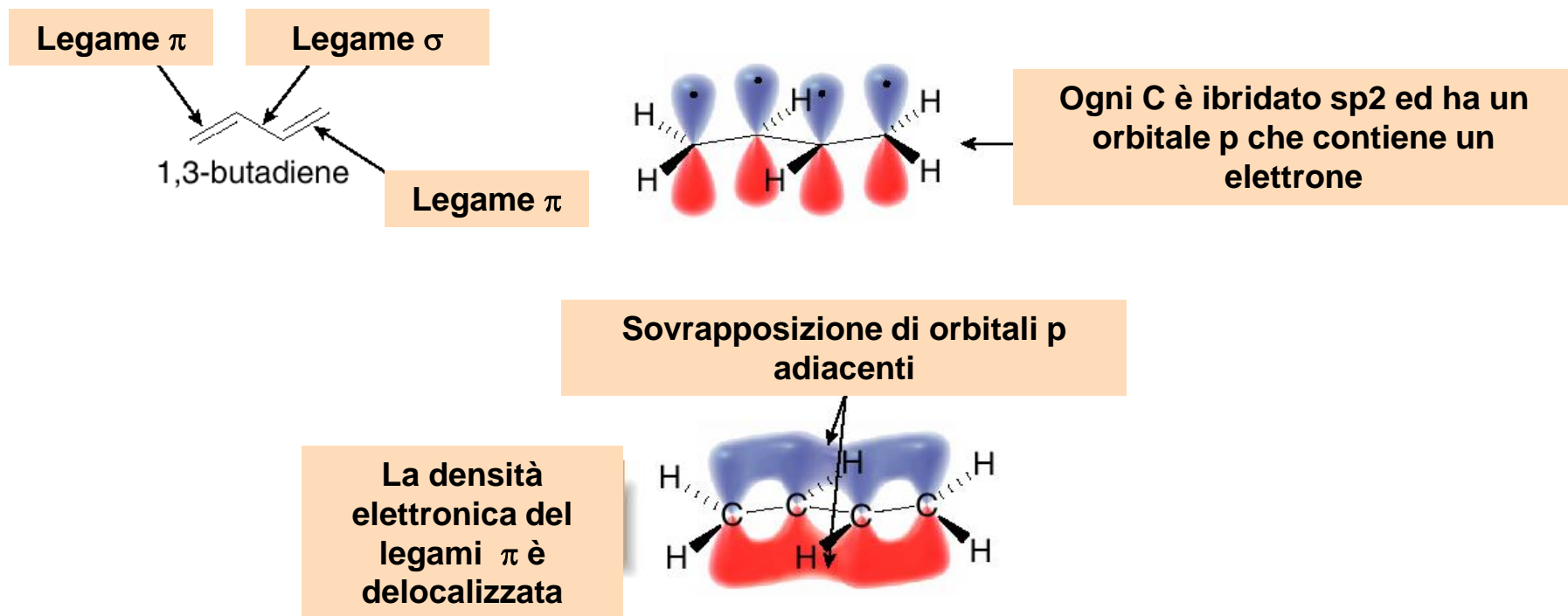


- Alcune reazioni dei dieni coniugati sono diverse da quelle dei dieni isolati.



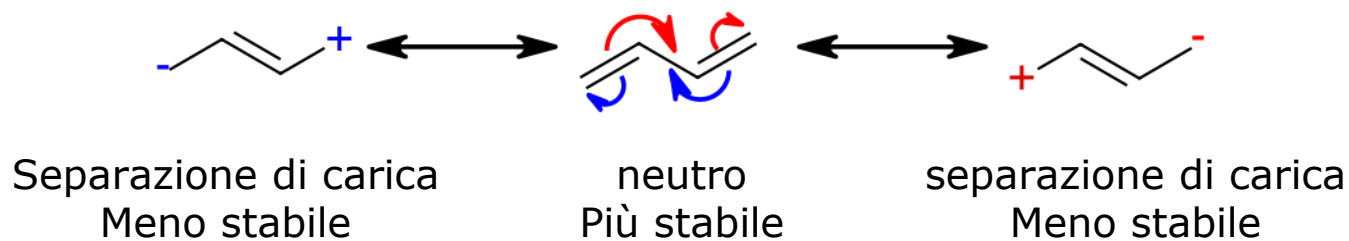
Delocalizzazione e risonanza nei dieni coniugati

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

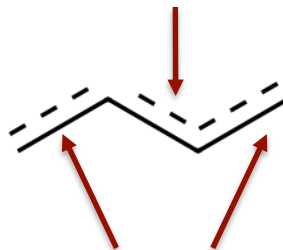


Delocalizzazione e risonanza nei dieni coniugati

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

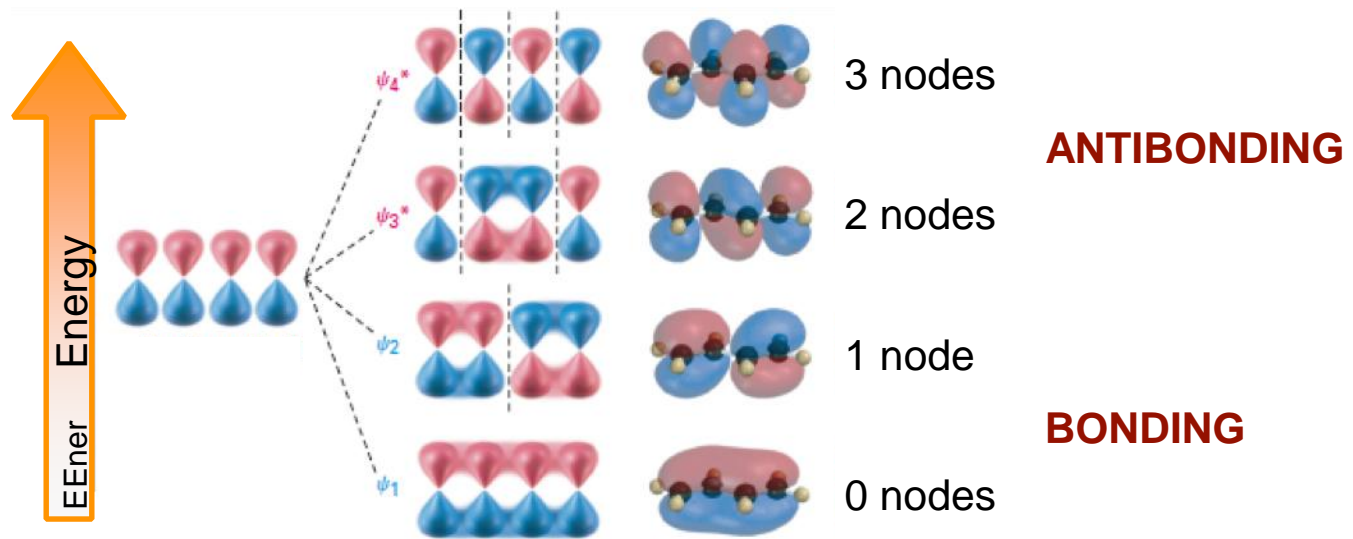


Più bassa densità elettronica π



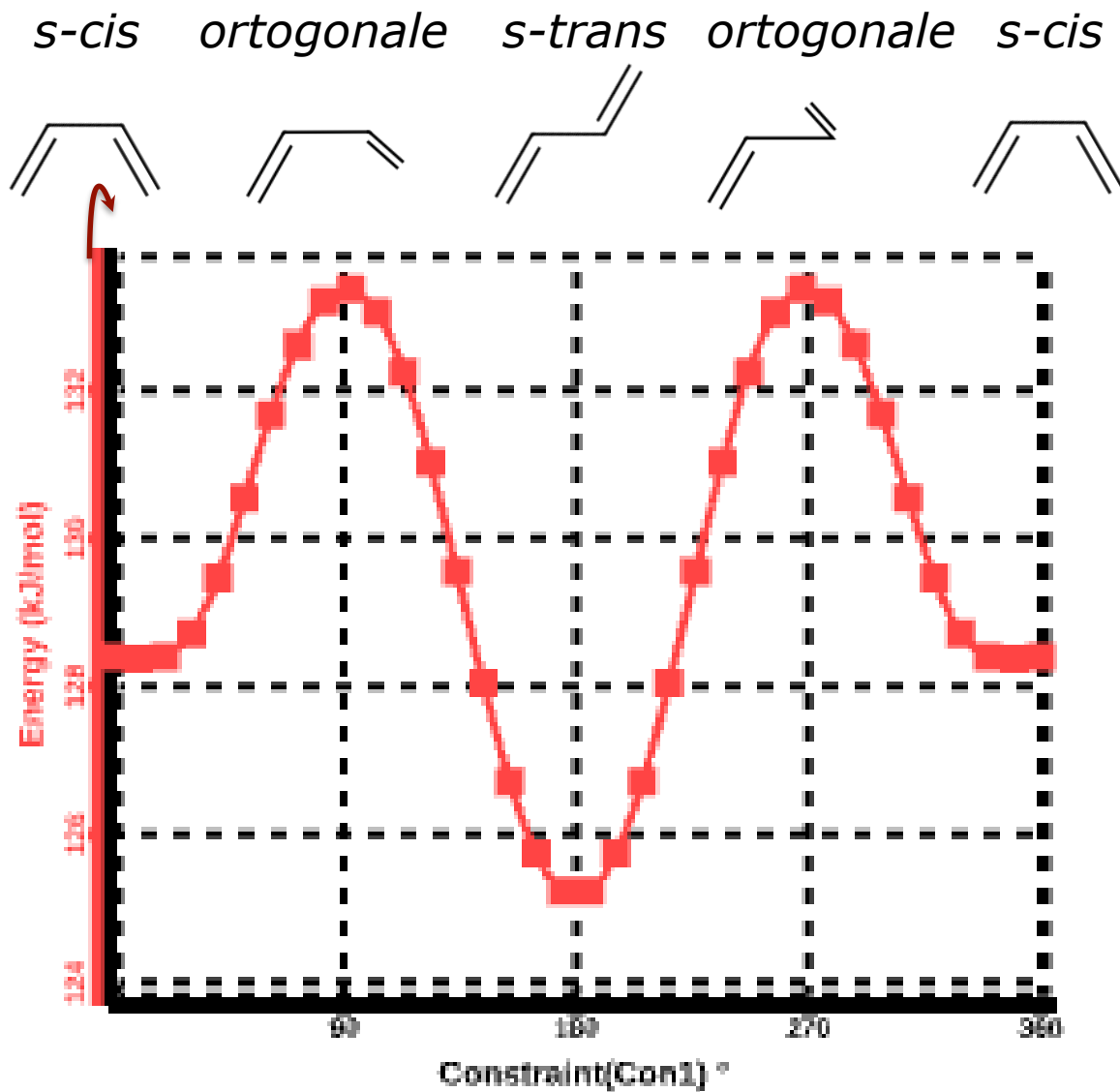
Più alta densità elettronica π

Orbitali molecolari dell' 1,3-butadiene



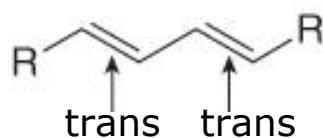
L'1,3-butadiene possiede 4 orbitali molecolari delocalizzati, come combinazione di 4 orbitali atomici, uno per ogni atomo di carbonio.

Analisi Conformazionale dell' 1,3-Butadiene

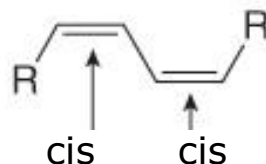


Struttura

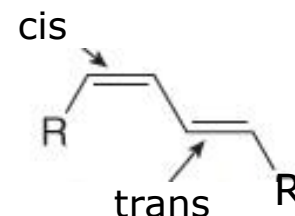
- Per 1,3-dieni con gruppi alchilici a entrambi i terminali sono possibili tre stereoisomeri .



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



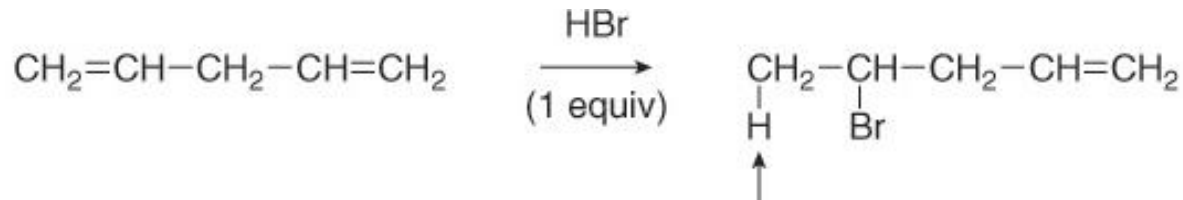
cis, cis-1,3-diene
or
(Z,Z)-1,3-diene



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

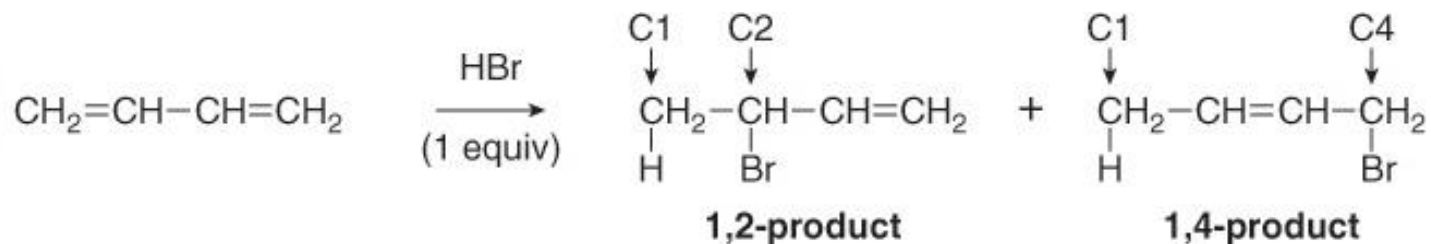
Addizione Elettrofila: addizione 1,2- e 1,4

**1,4-pentadiene
diene isolato**



L'H si lega al C meno sostituito

**1,3-butadiene
diene coniugato**

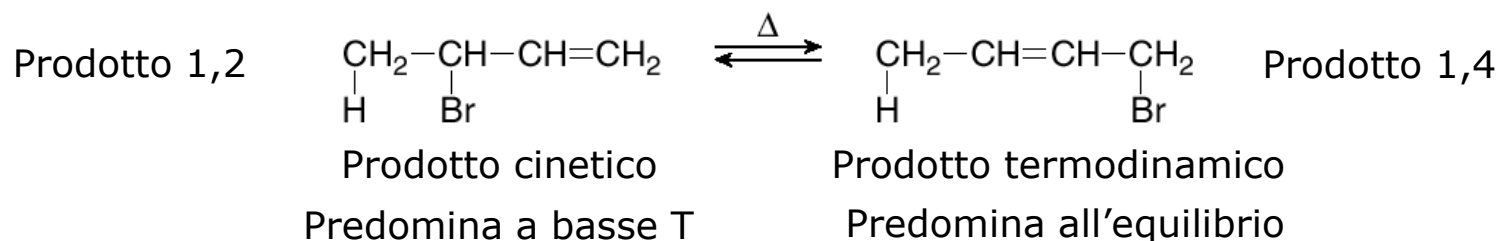


La percentuale di prodotti di addizione 1,2 e 1,4 dipende dalle condizioni di reazione.

0 °C	71%	29%
40 °C	15%	85%

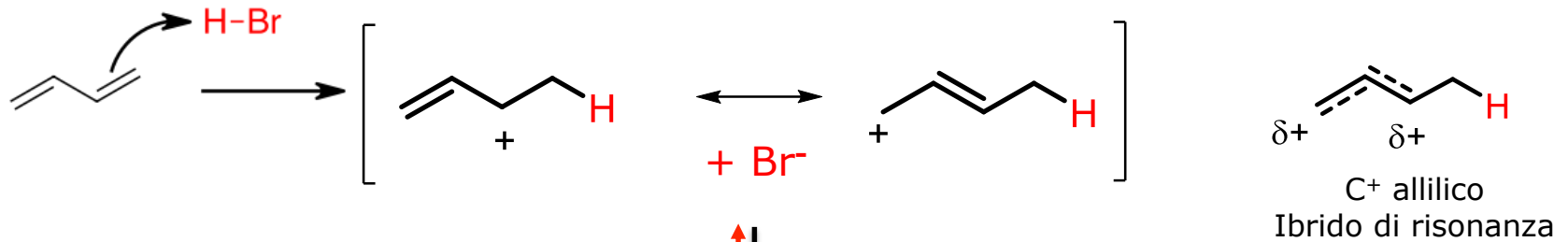
Prodotti Cinetici vs Termodinamici

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

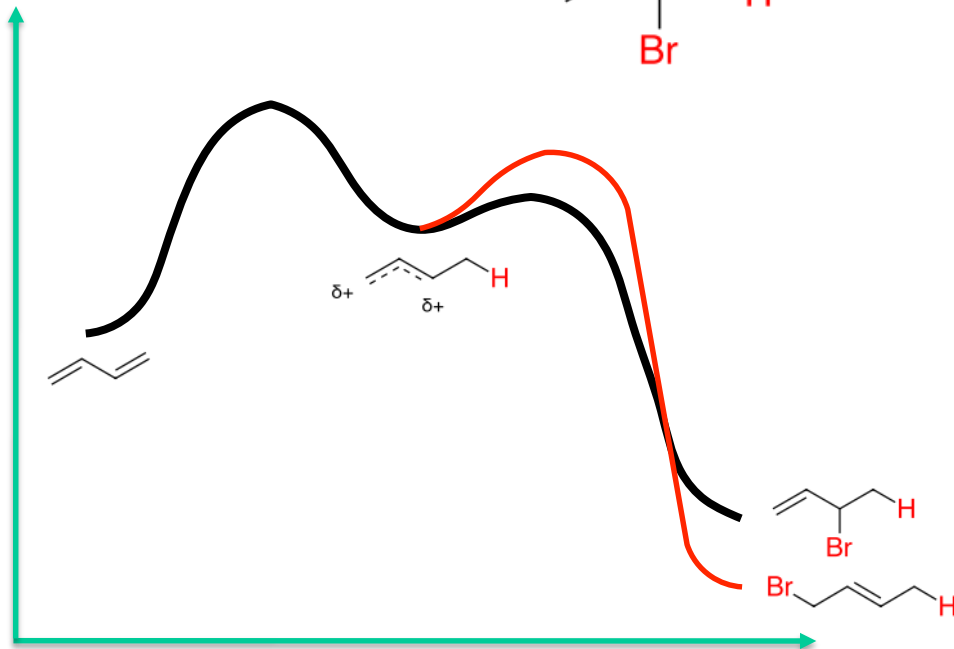
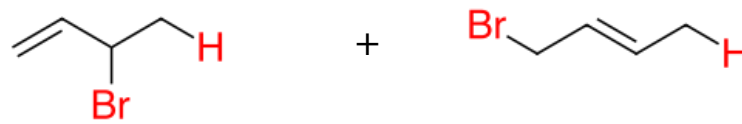


- Il prodotto 1,2 predomina a bassa T perchè si forma più velocemente, ed è chiamato *prodotto cinetico*
- Il prodotto 1,4 predomina all'equilibrio perchè è il più stabile, ed è chiamato *prodotto termodinamico*.

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



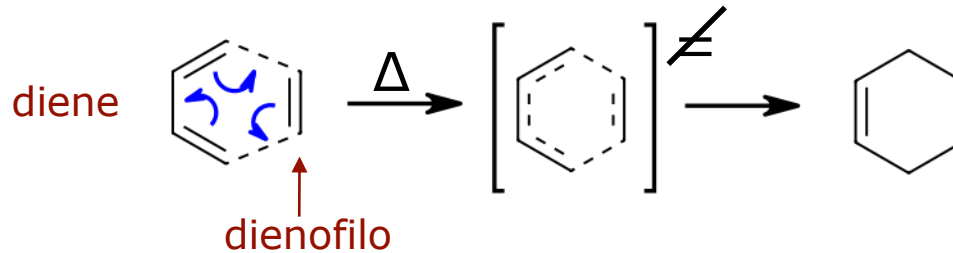
reversibile a 40 °C \rightleftharpoons irreversibile a 0 °C



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

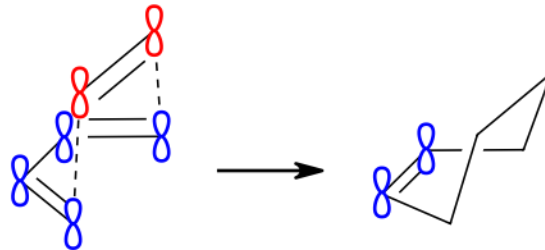
A più alte temperature la reazione è reversibile (**controllata termodinamicamente**). Il prodotto di addizione 1,4 è **termodinamicamente favorito** perchè il doppio legame è più sostituito.

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 σ per interazione fra gli orbitali π del diene e del dienofilo.



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

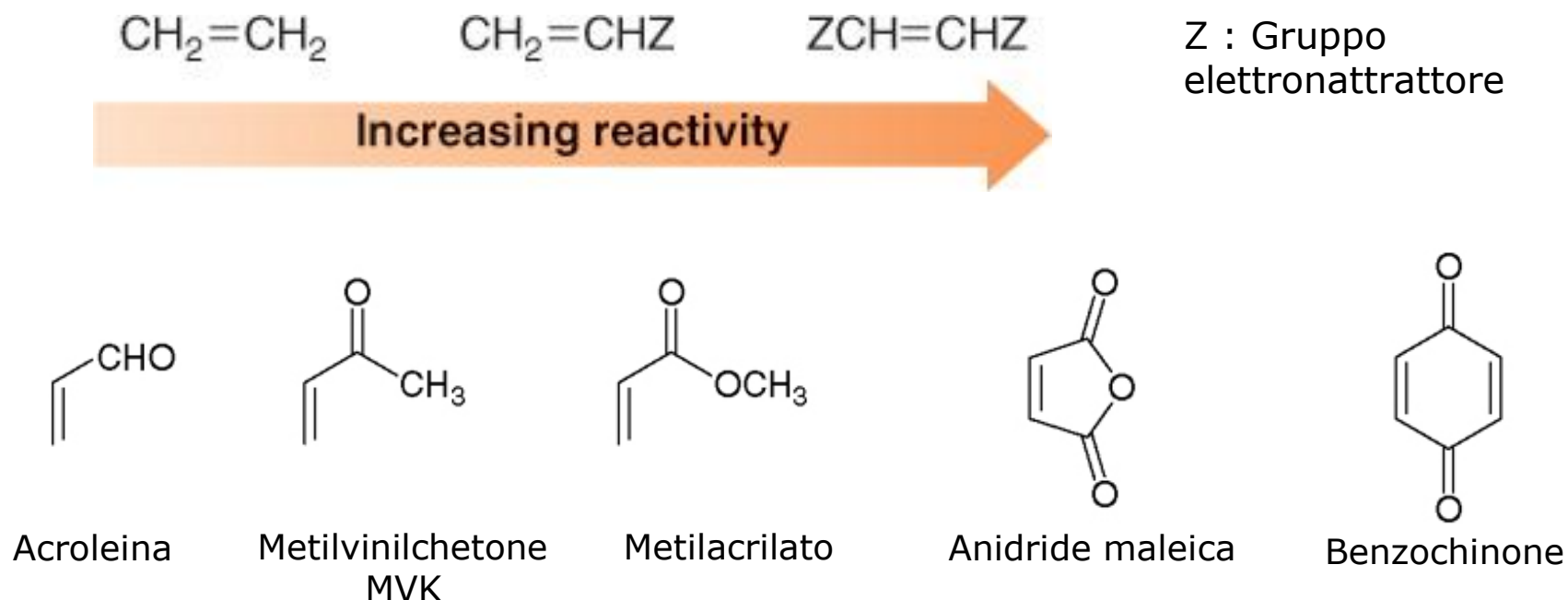
La cicloaddizione D.A. è una reazione **periciclica**.

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

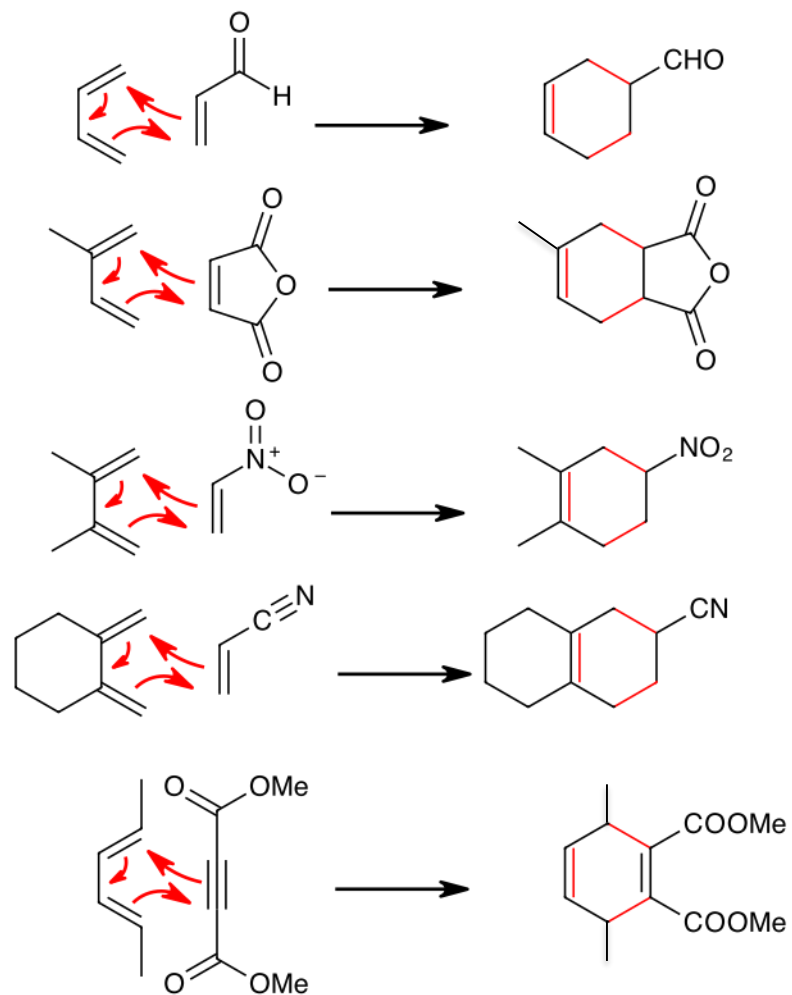
Regole per la reazione di Diels-Alder

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.



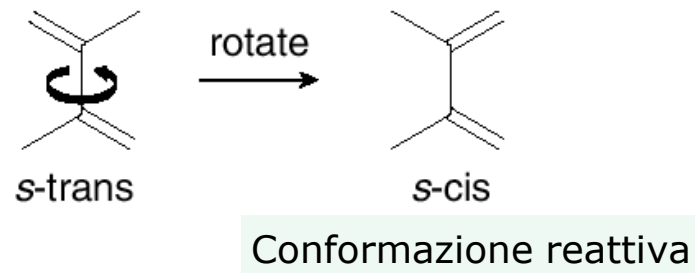
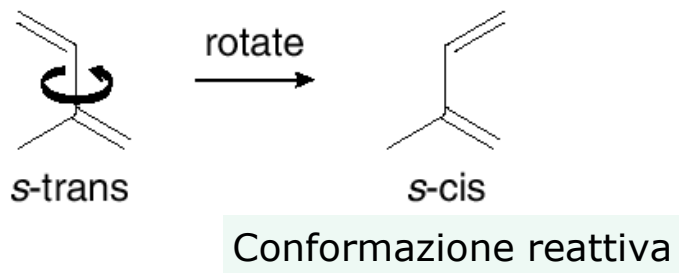
La reazione di Diels-Alder



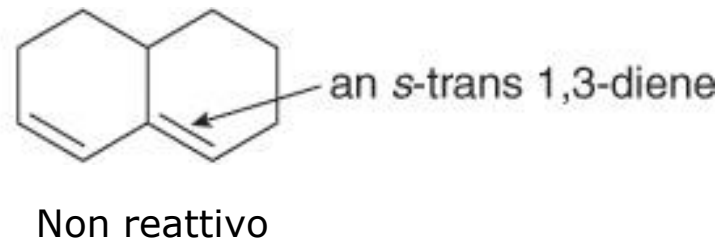
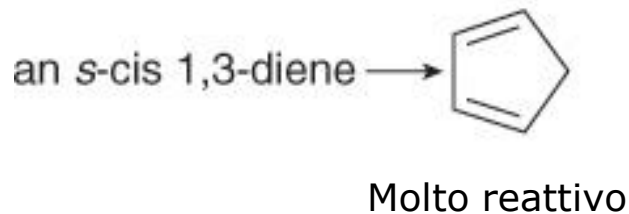
[video](#)

Regole per la reazione di Diels-Alder

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

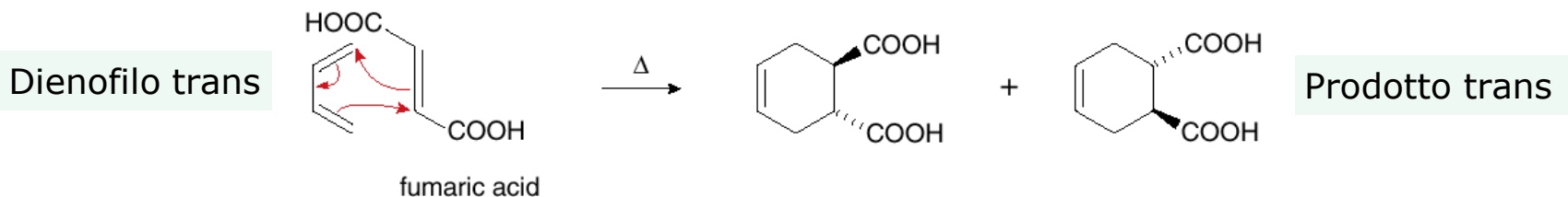
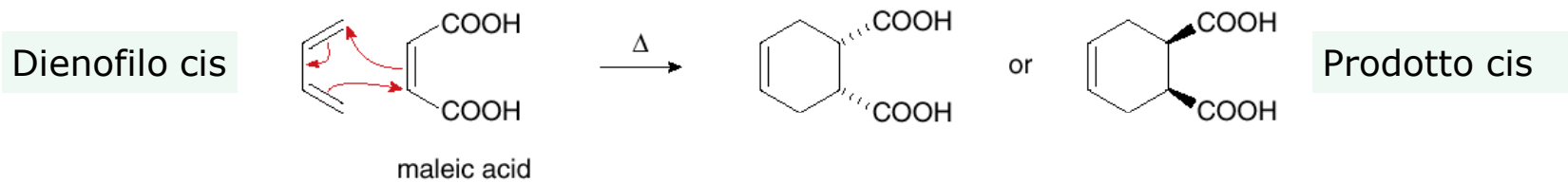


Questa rotazione è impedita negli alcheni ciclici.

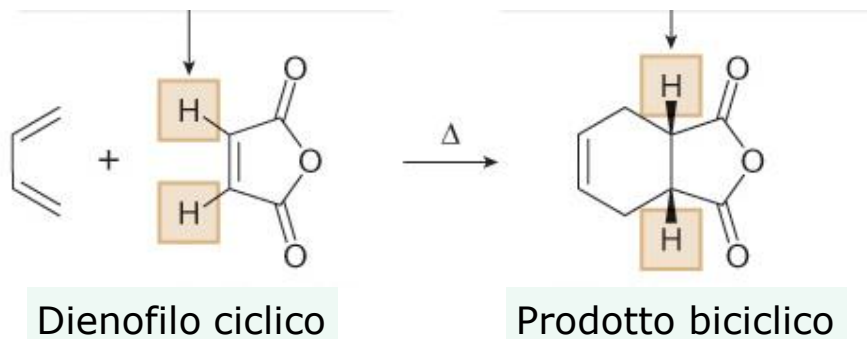


Regole per la reazione di Diels-Alder

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



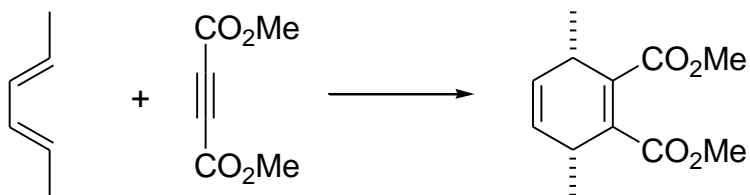
Idrogeni cis nel dienofilo Idrogeni cis nel prodotto



Regole per la reazione di Diels-Alder

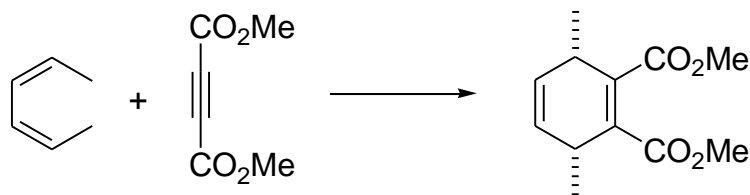
4. Con dieni disostituiti la stereochimica del diene è mantenuta.
(Stereospecificità)

Diene trans, trans



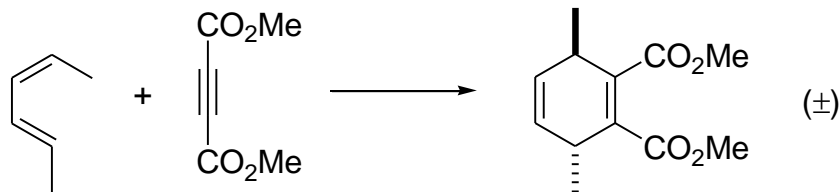
Prodotto cis

Diene cis, cis



Prodotto trans

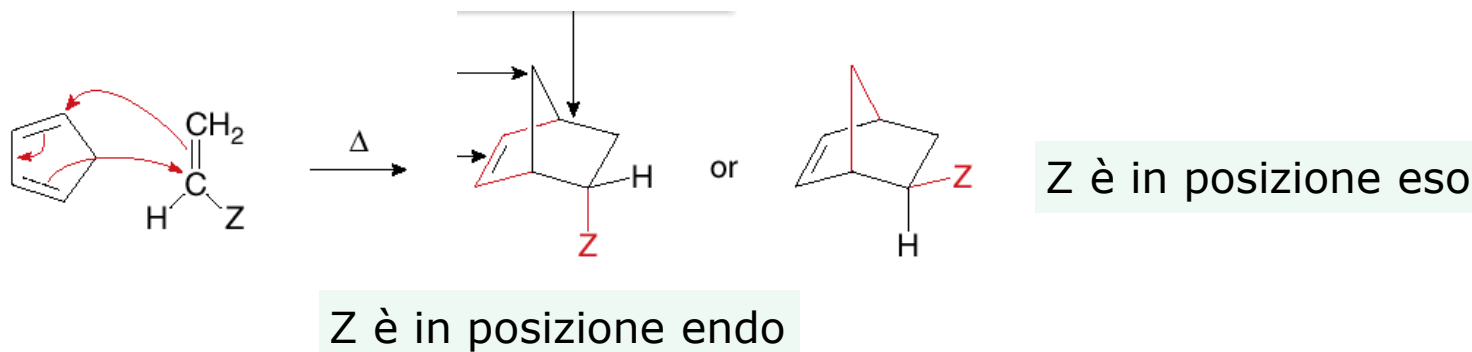
Diene cis, trans



Idrogeni cis nel dienofilo

Regole per la reazione di Diels-Alder

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



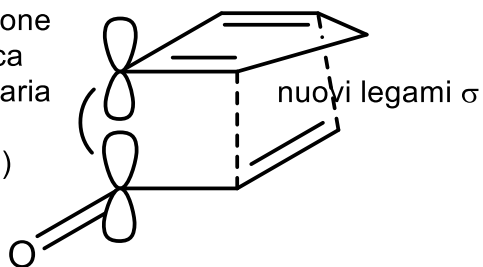
Il sostituito *endo* è quello sotto al doppio legame

Il sostituito *eso* è quello esterno

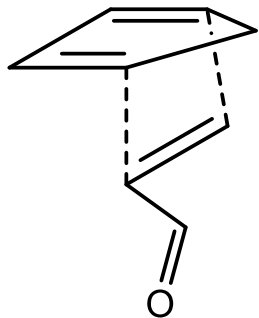
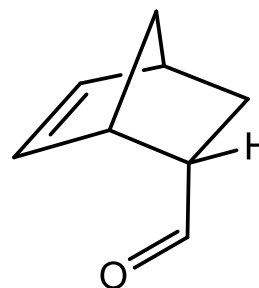
[modelli 3D](#)

Regole per la reazione di Diels-Alder

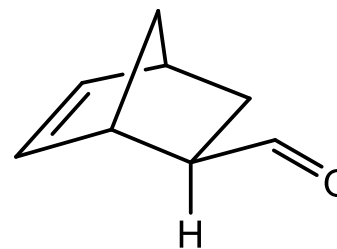
interazione
orbitale
secondaria
(di non
legame)



→
avvicinamento endo

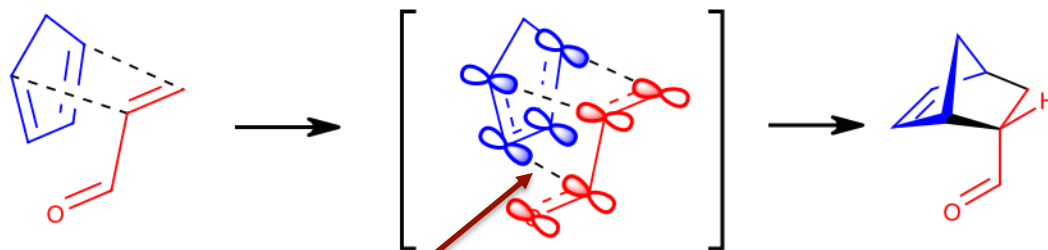


→
avvicinamento exo



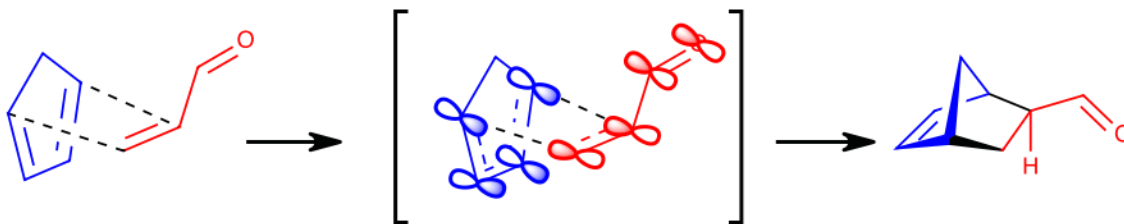
Regole per la reazione di Diels-Alder

endo

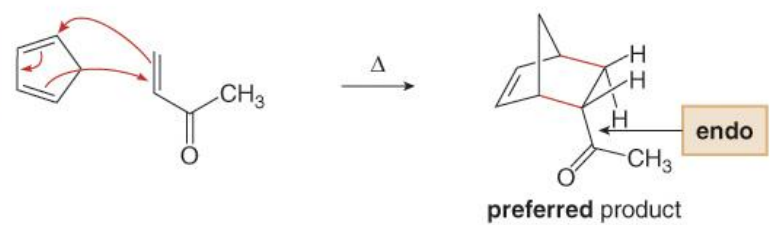


Interazione orbitalica secondaria
(stabilizza lo SdT ma non porta a formazione di legame)

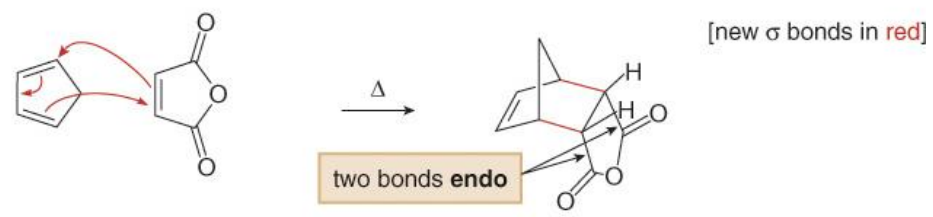
eso



Examples of endo addition



preferred product

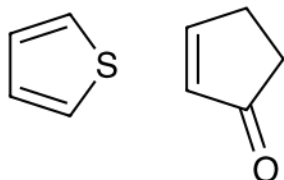
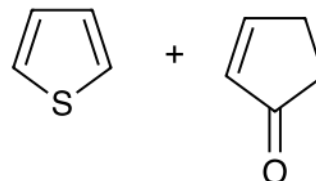


two bonds endo

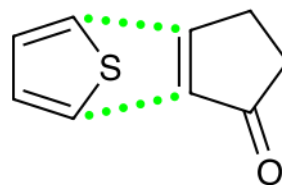
preferred product

La reazione di Diels-Alder

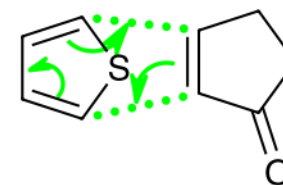
Indicare il prodotto che si forma nella seguente reazione di cicloaddizione di Diels-Alder



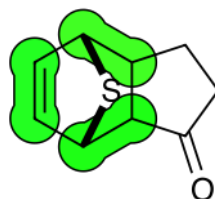
1. Orientare i termini del diene e del dienofilo



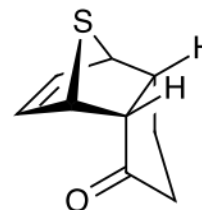
2. Tratteggiare i legami che si formano



3. Applicare il formalismo delle frecce ricurve

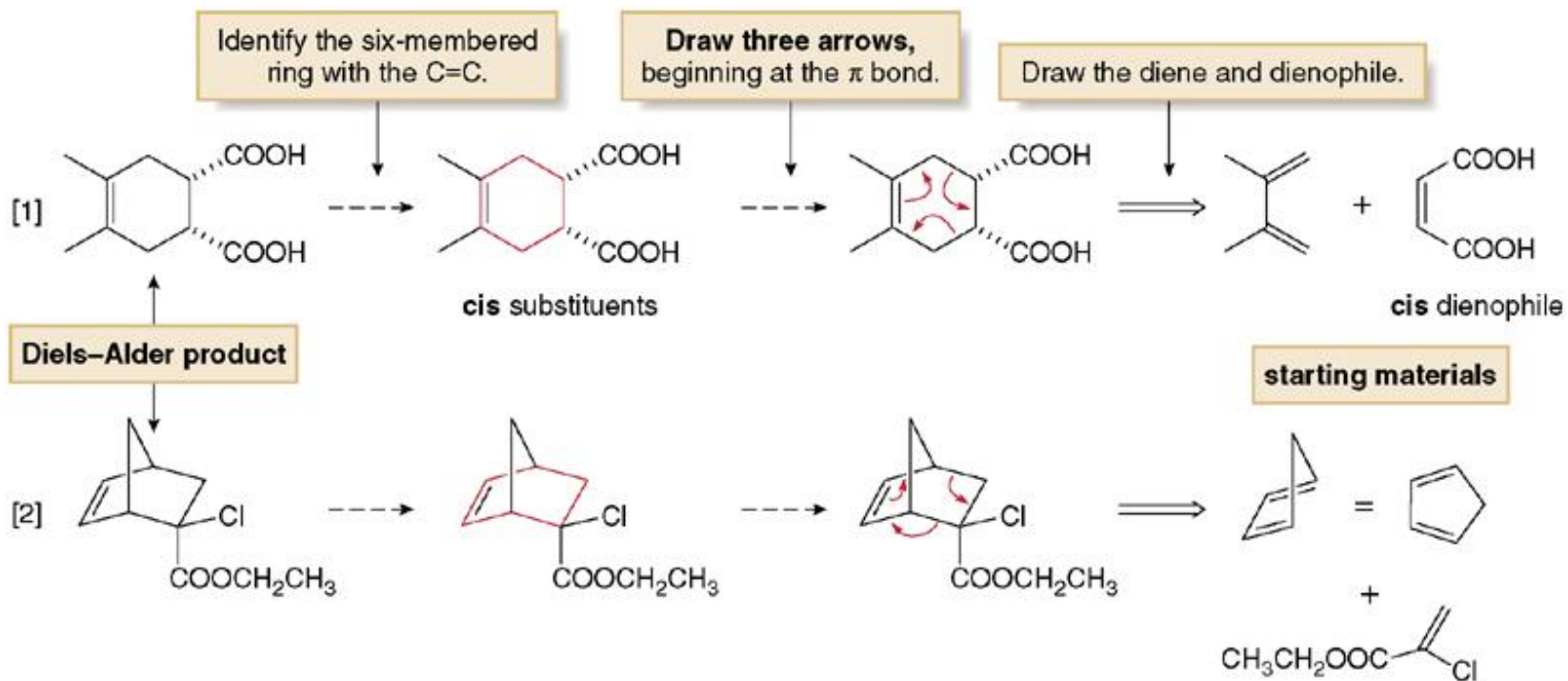


4. Scrivere il prodotto nella proiezione planare (evidenziati i nuovi legami σ e π)



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:

