

REAZIONI CONCERTATE

non ci sono INTERMEDI DI REAZIONE

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

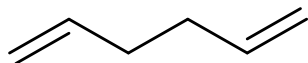
REAZIONI PERICICLICHE

REAZIONI DI CICLOADDIZIONE

REAZIONI ELETTROCICLICHE

REAZIONI SIGMATROPICHE

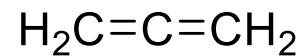
DOPPI LEGAMI CONIUGATI



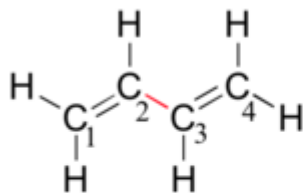
doppi legami isolati



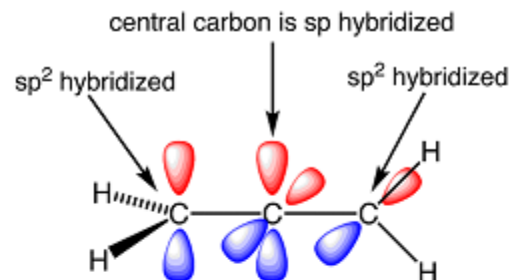
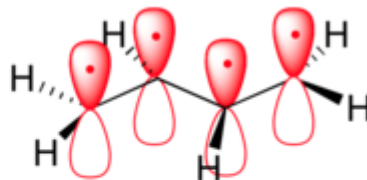
doppi legami CONIUGATI



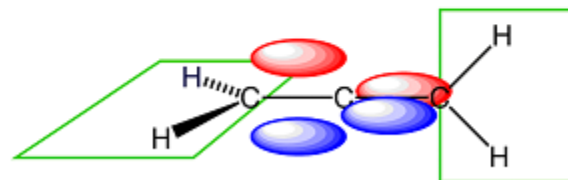
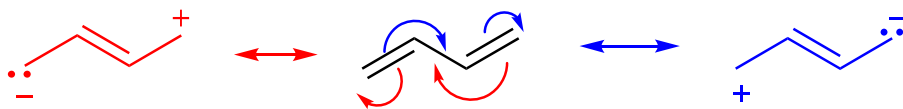
doppi legami CUMULATI



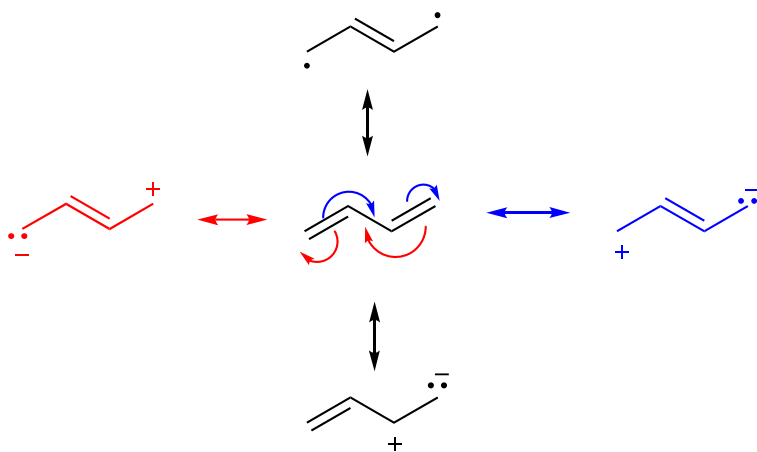
1,3-butadiene



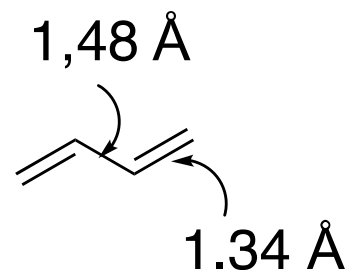
strutture mesomeriche



DIENI CONIUGATI



struttura



il calore di idrogenazione dell'1,3-butadiene è di -57 kcal/mol, inferiore di 4 kcal/mol rispetto a quello calcolato per un composto con 2 doppi legami isolati (-61 kcal/mol) quindi **è più stabile per circa 4 kcal/mol**, questa è l'energia empirica di risonanza

Teoria degli Orbitali Molecolari

L'equazione di Schroedinger descrive il comportamento degli elettroni

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + V\psi(x) = E\psi(x)$$

Gli elettroni possono trovarsi su diversi livelli energetici.

Ogni livello è descritto da una funzione d'onda ψ .

ψ può essere calcolata per il livello 1s dell'atomo di H.

La sua componente angolare può essere rappresentata in un diagramma polare e corrisponde ad una SFERA (così come 2s, 3s...), mentre per il livello 2p avremo due lobi con un nodo in corrispondenza del nucleo, dove ψ ha segno Opposto (+ in un lobo e - nell'altro).

Ogni orbitale molecolare può ospitare 2 elettroni.

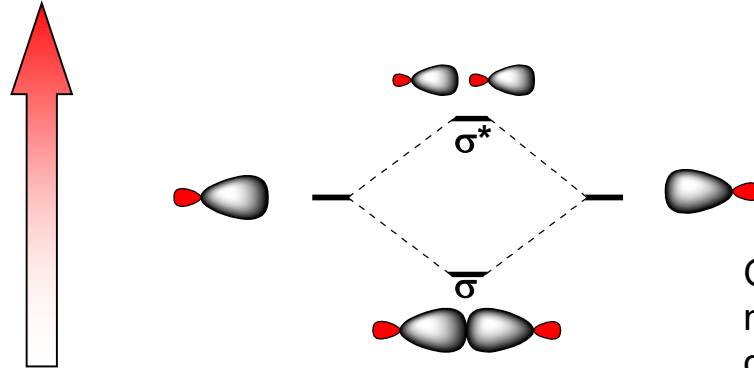
Un legame nasce dall'interazione tra 2 orbitali atomici.

Quando 2 orbitali atomici interagiscono, si ottengono 2 orbitali molecolari.

Costruzione di orbitali molecolari da orbitali atomici

orbitali molecolari σ

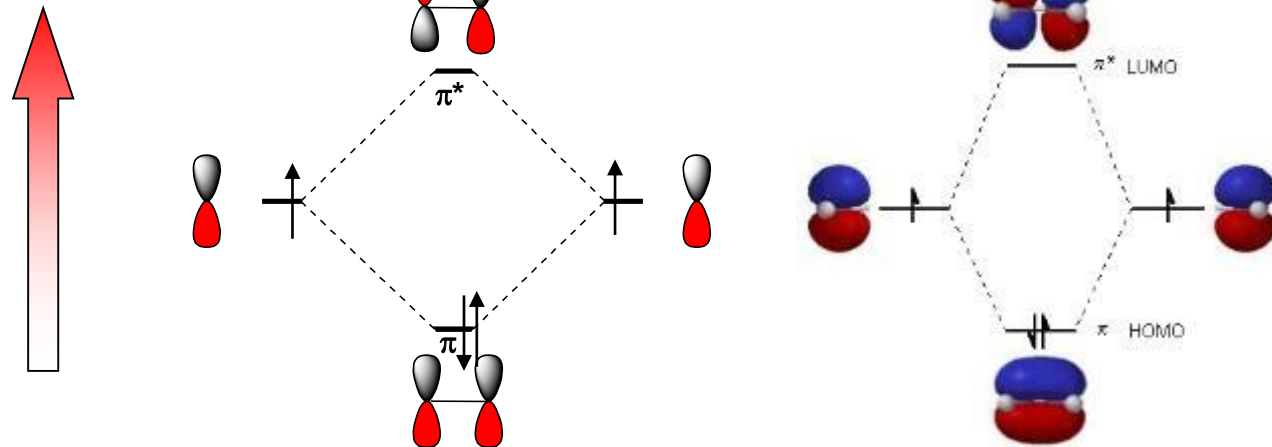
ENERGIA



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.

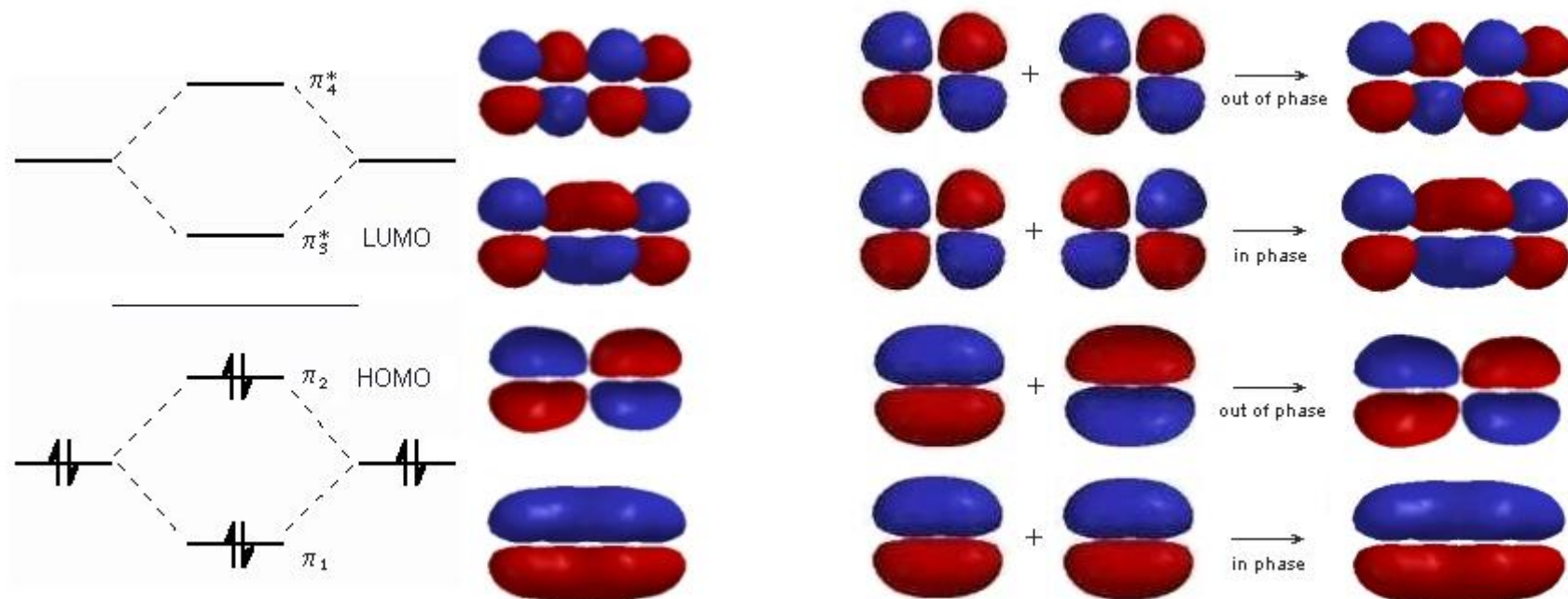
orbitali molecolari π

ENERGIA

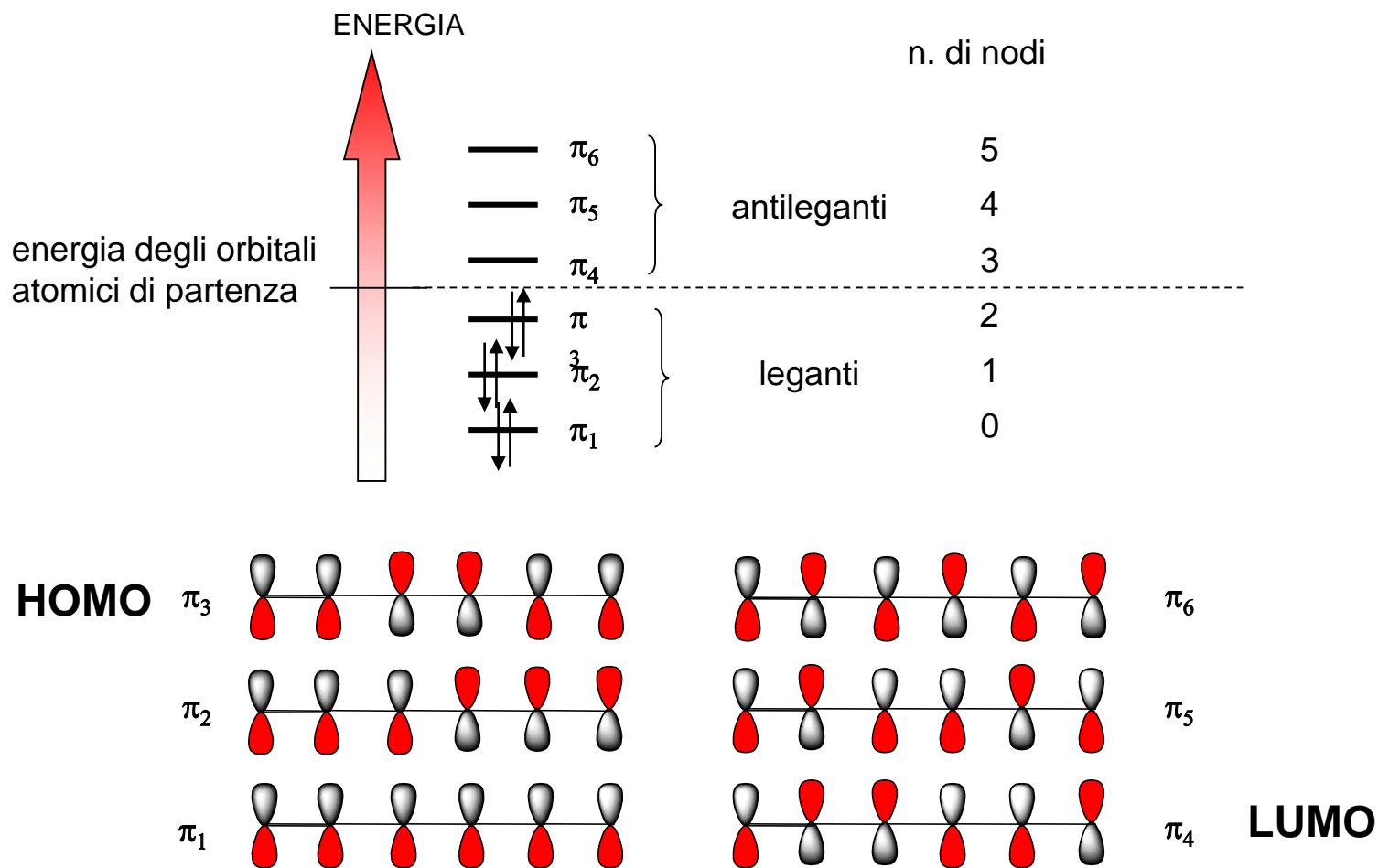


Costruzione di orbitali molecolari

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



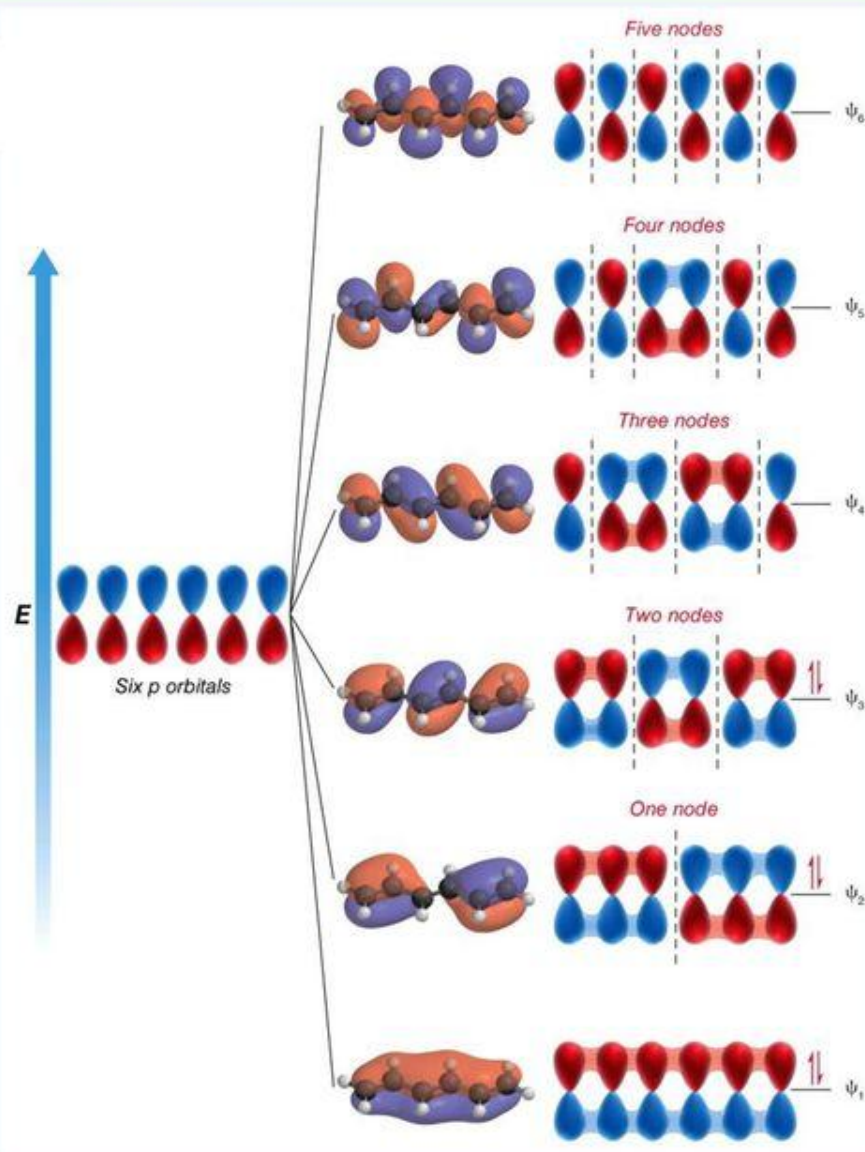
Energie relative e caratteristiche nodali di orbitali molecolari di un sistema esatrienico



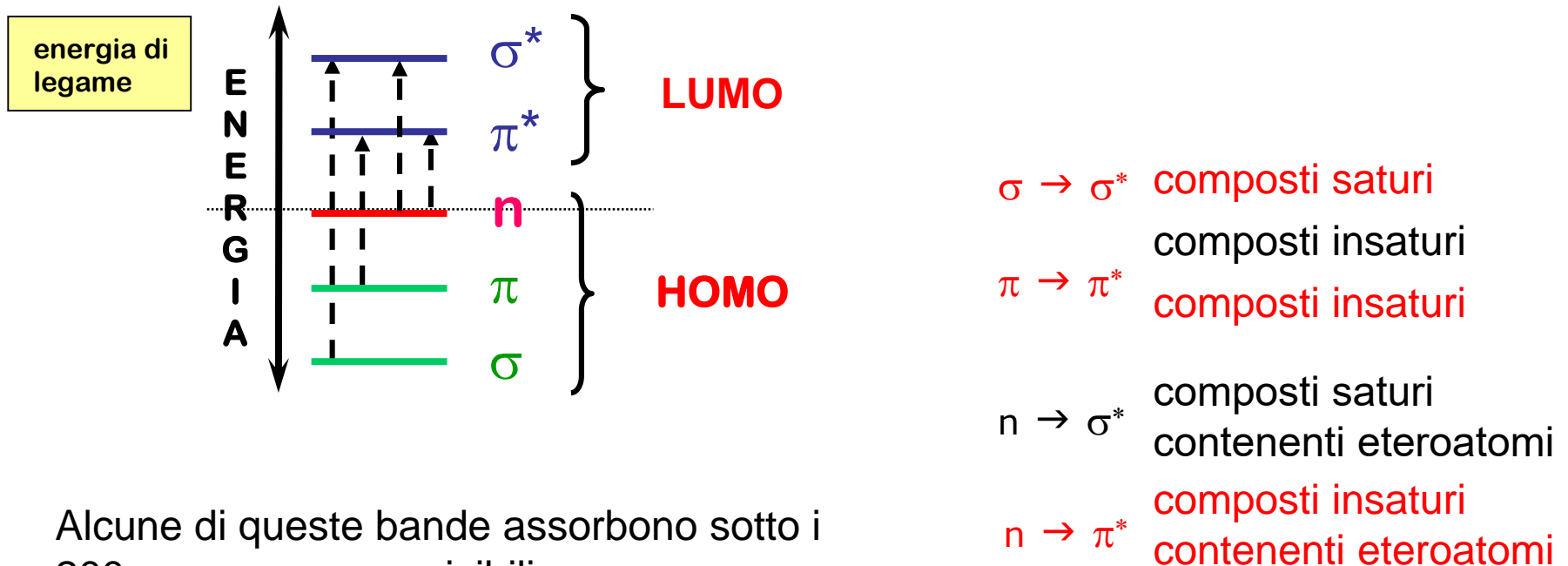
L' energia degli orbitali molecolari cresce all'aumentare del numero di nodi verticali. Gli orbitali molecolari sono simmetrici nella loro distribuzione di energia rispetto all'energia degli orbitali atomici di partenza.

Molecular Orbital Theory

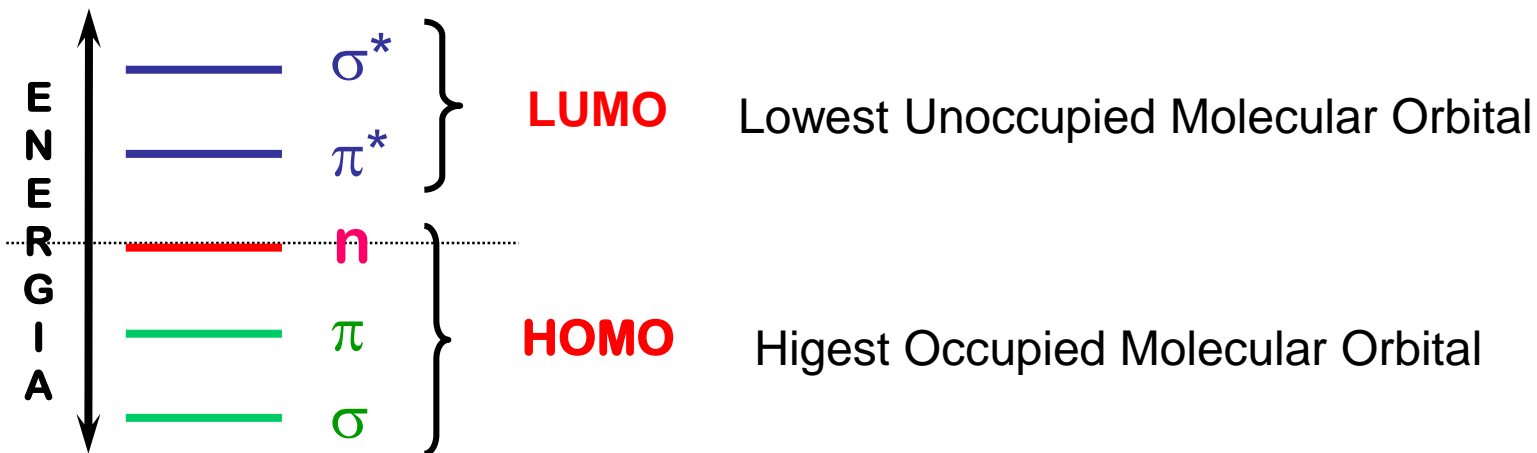
- 1,3,5-Hexatriene should have 6 pi MOs
- What are HOMO and LUMO?
- The HOMO and LUMO are the frontier MOs



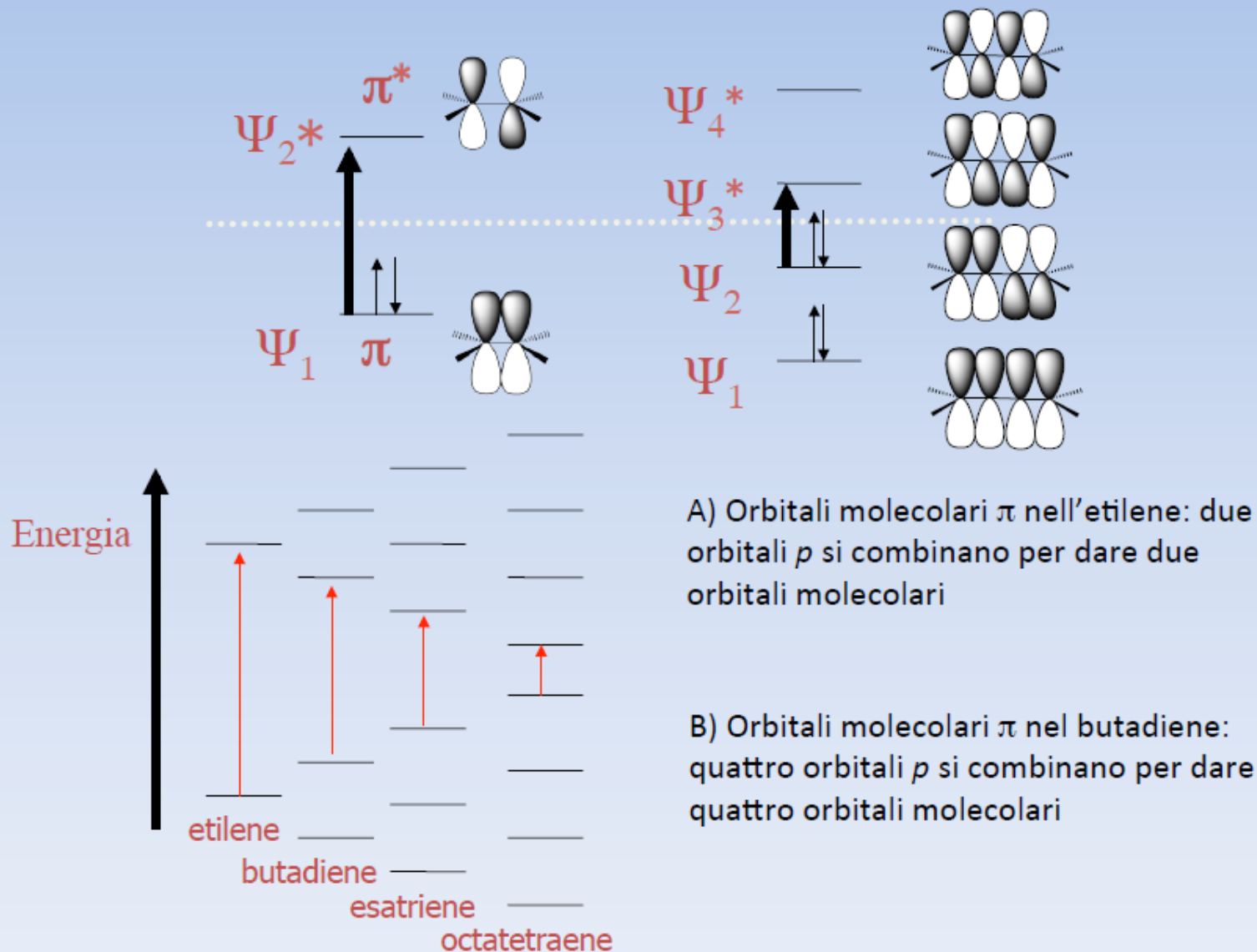
PROPRIETA' OTTICHE di POLIENI



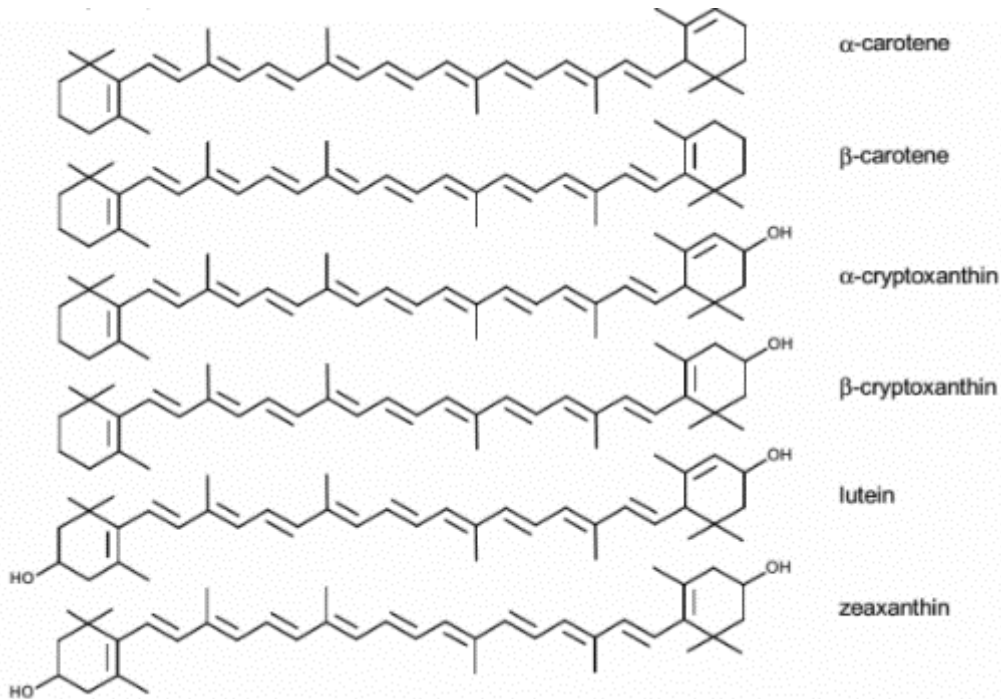
Alcune di queste bande assorbono sotto i 200 nm e non sono visibili



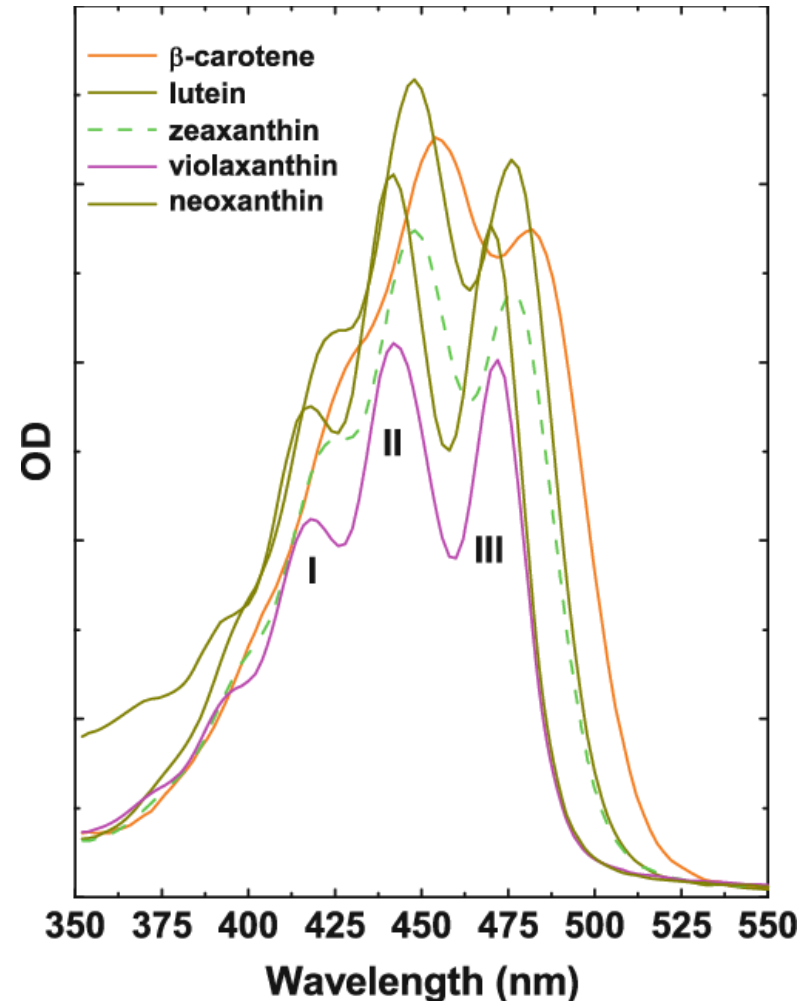
Cromofori : Transizioni elettroniche su doppi legami coniugati



I **CAROTENOIDI** sono una classe di composti, rossi, arancio, gialli che presentano tanti doppi legami coniugati. Sono presenti in alimenti, nei sistemi biologici e hanno interessanti proprietà ottiche.



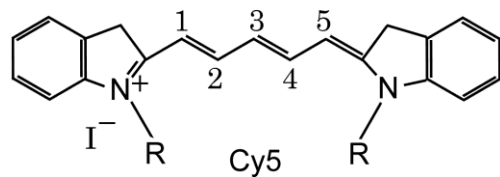
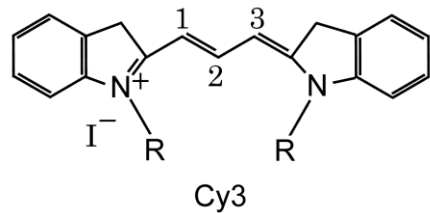
Spettri UV-Vis



presentano 3 subbande vibroniche nel visibile

CIANINE – sono dei coloranti che presentano due o più doppi legami coniugati ora usati anche nelle biotecnologie quali marcatori e fluorescenti.

Il nome "cianina" deriva dalla parola "ciano", una sfumatura tra il blu e il verde e deriva dalla parola greca *κυάνεος/κυανούς* (*kyaneos/kyanous*), ovvero "blu scuro".

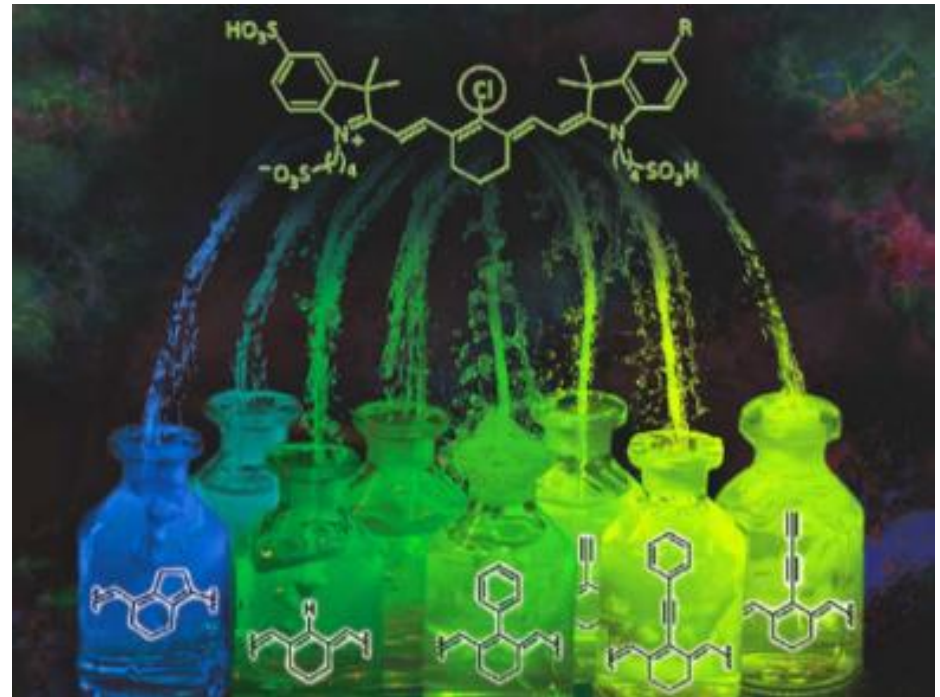
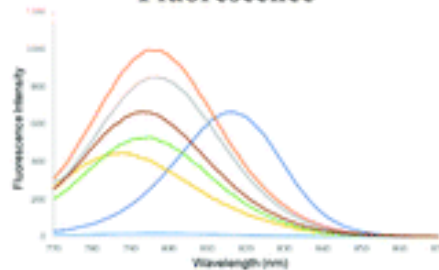
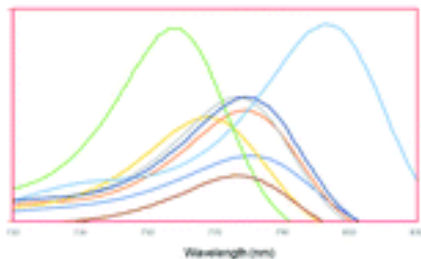


R = Cl, Br, Me, Ph



Absorbance

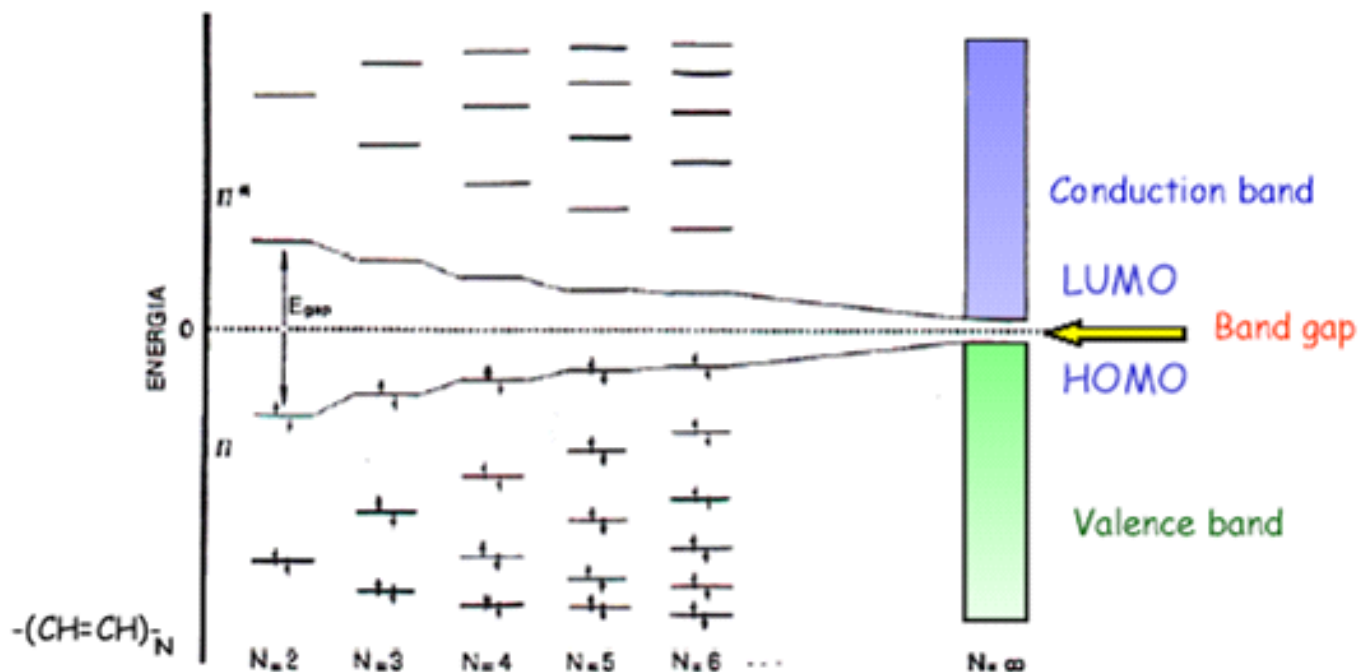
Fluorescence



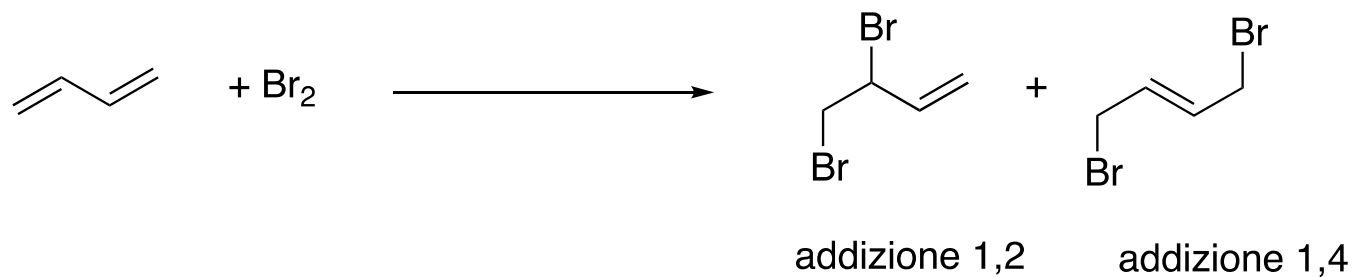
π -Conjugated organic compounds as semiconductors

π -Electrons are delocalized along the chain and form a one-dimensional electronic system.

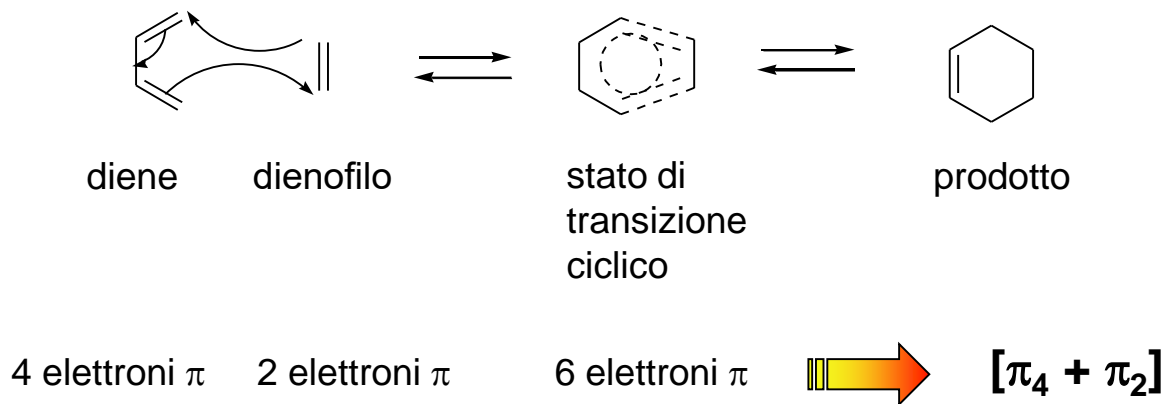
Addition of every new double bond increases the number of levels until a point is reached at which there are bands rather than discrete levels.



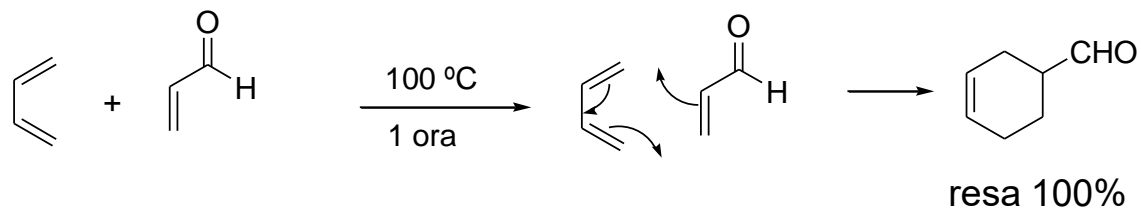
REATTIVITA' di SISTEMI DIENICI



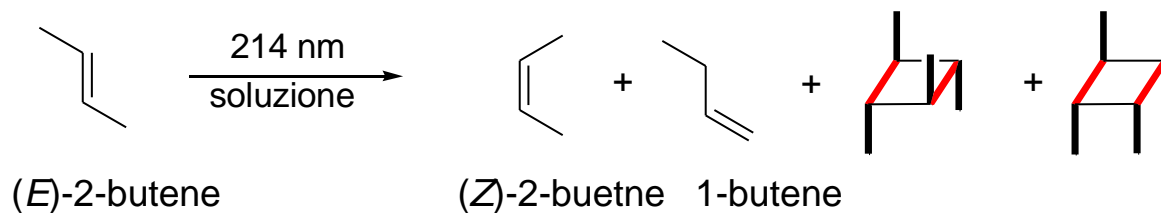
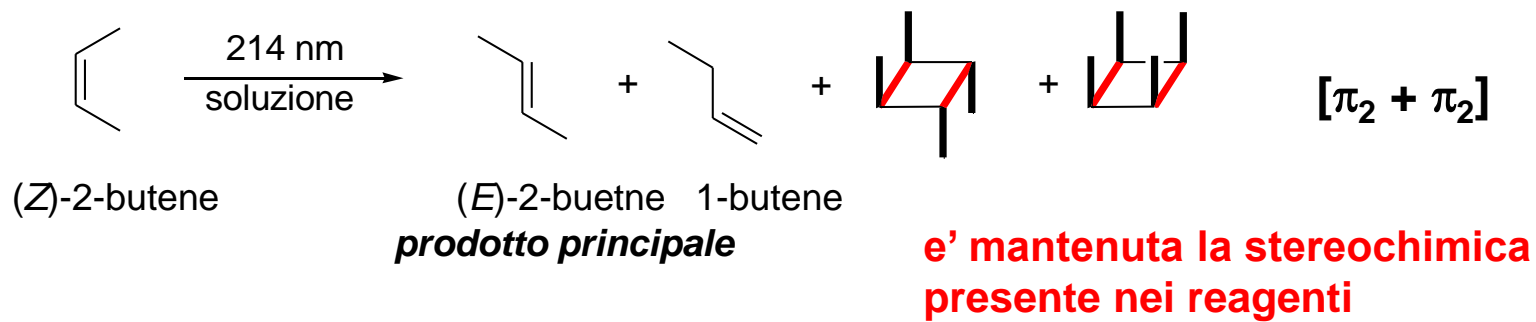
REAZIONI DI CICLOADDIZIONE



Esempio di reazione permessa termicamente

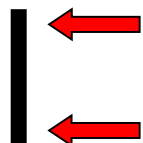


Esempio di reazione permessa fotochimicamente

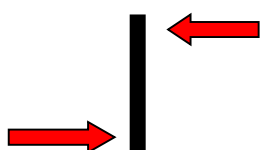


ORBITALI DI FRONTIERA

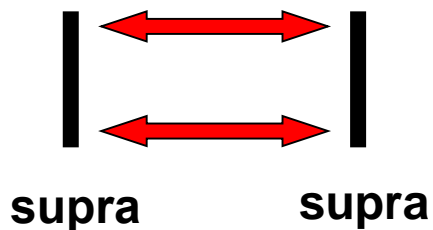
Modi di addizione



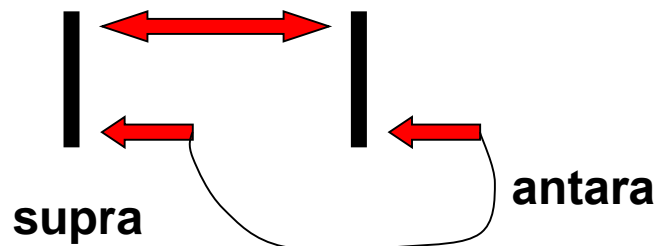
addizione **suprafacciale** a un reagente



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.

The equation for estimating Chemical Reactivity

$$\Delta E = \pm \sum_{a,b}^{\text{OAs}} (q_a + q_b) \beta_{ab} S_{ab} + \sum_{k < l}^{\text{atomes}} \frac{Q_k Q_l}{\epsilon R_{kl}} + \sum_r^{\text{occ}} \sum_s^{\text{unocc}} \pm \sum_s^{\text{occ}} \sum_r^{\text{unocc}} \frac{2}{E_r \pm E_s} \left(\sum_{a,b}^{\text{OAs}} c_{ra} c_{sb} \beta_{ab} \right)^2$$

$$\Delta E = \underbrace{-q_r q_s \frac{\Gamma}{\epsilon}}_{\text{charge/charge interactions}} + \Delta \text{solv.} + \underbrace{\sum_{\substack{m \\ \text{occ}}} \sum_{\substack{n \\ \text{unocc}}} \left[\frac{2(c_r^m)^2 (c_s^n)^2 \beta^2}{E_m^* - E_n^*} \right]}_{\text{FMO/FMO interactions}}$$

ΔE = energy change on interaction of species Γ with species S

q = total initial charges

Γ = Coulomb repulsion term

ϵ = local dielectric constant

$\Delta \text{solv.}$ = solvation and desolvation

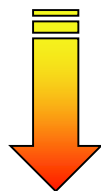
c_r = coefficient of orbital Γ

β = resonance integral

E_m = energy of occupied frontier molecular orbital m

attivazione termica

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

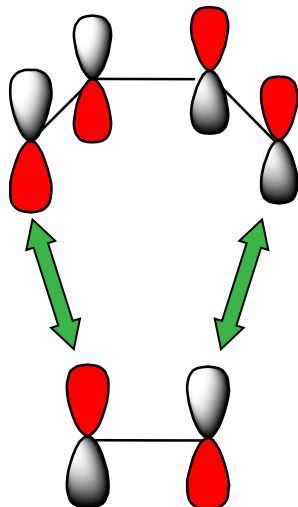


la reazione termica $[\pi 2s + \pi 2s]$ e' proibita per simmetria

attivazione termica

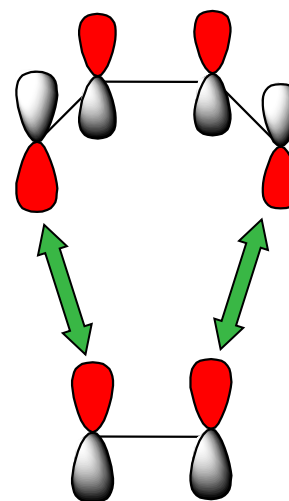
Analisi degli orbitali molecolari di frontiera per un avvicinamento suprafacciale-suprafacciale di un diene (4 e) e di un dienofilo (2 e) in condizione di attivazione termica

HOMO del diene

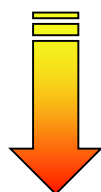


LUMO del dienofilo

LUMO del diene



HOMO del dienofilo



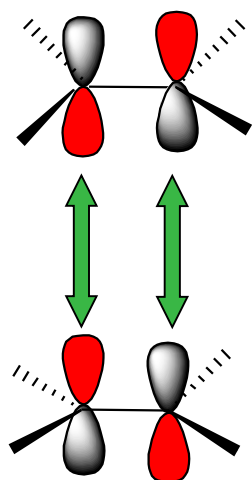
reazione **DIELS-ALDER**

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

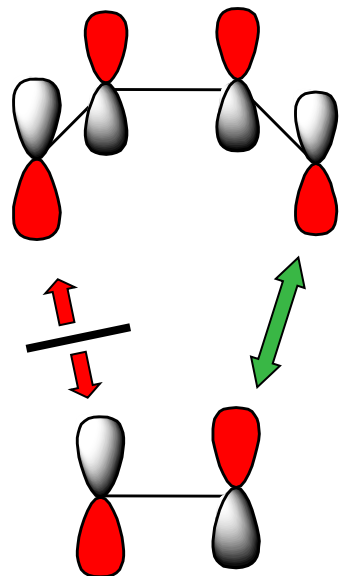


la reazione fotochimica $[\pi 2s + \pi 2s]$ è permessa per simmetria

attivazione fotochimica

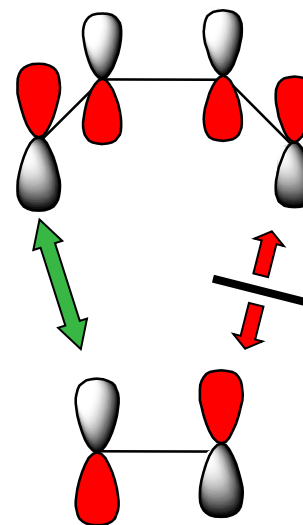
Analisi degli orbitali molecolari di frontiera per una reazione tipo Diels-Alder promossa per via fotochimica

HOMO del diene (nello stato eccitato)

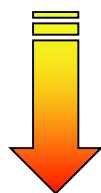


LUMO del dienofilo

LUMO del diene



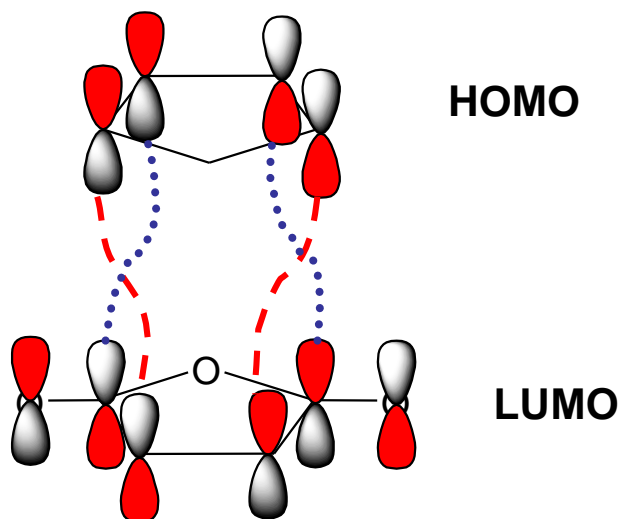
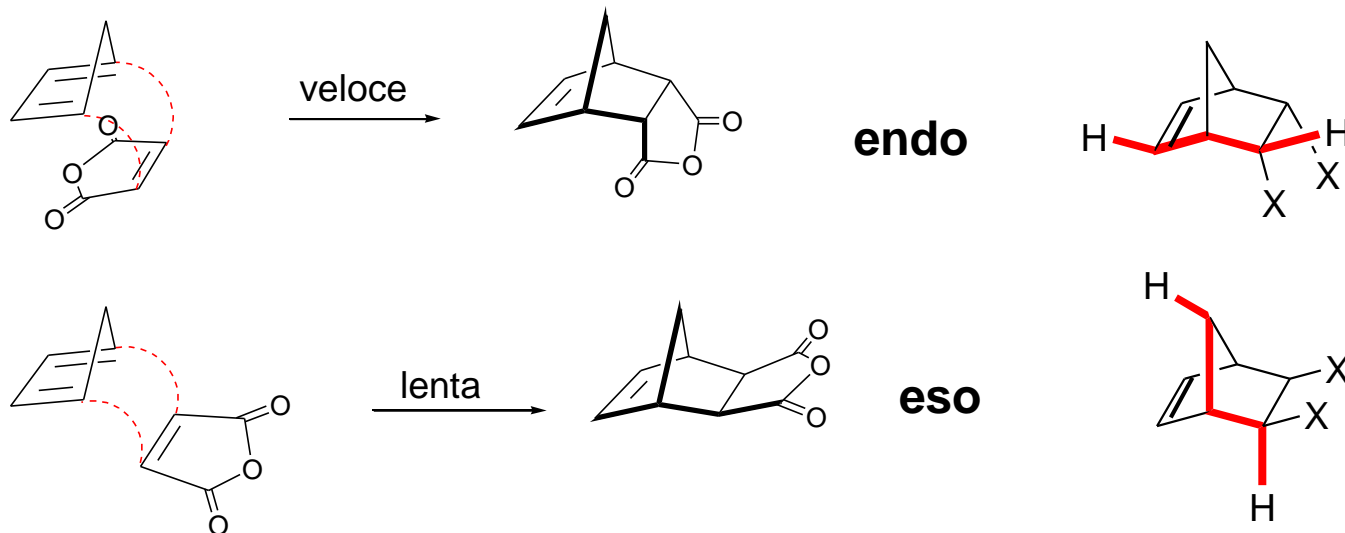
HOMO del dienofilo (nello stato eccitato)



reazione **DIELS-ALDER**

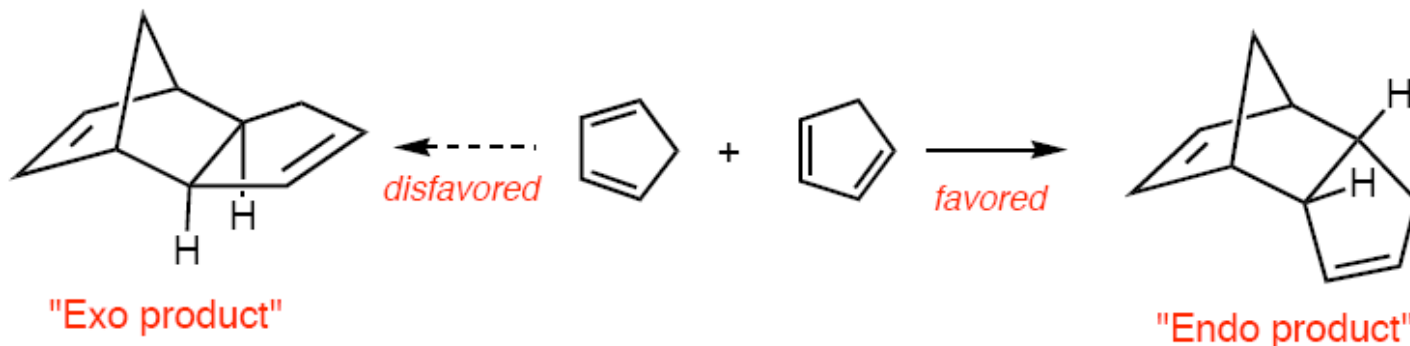
la reazione fotochimica $[\pi 4s + \pi 2s]$ è proibita per simmetria

INTERAZIONI DI TIPO SECONDARIO: EFFETTI STEREOCHIMICI

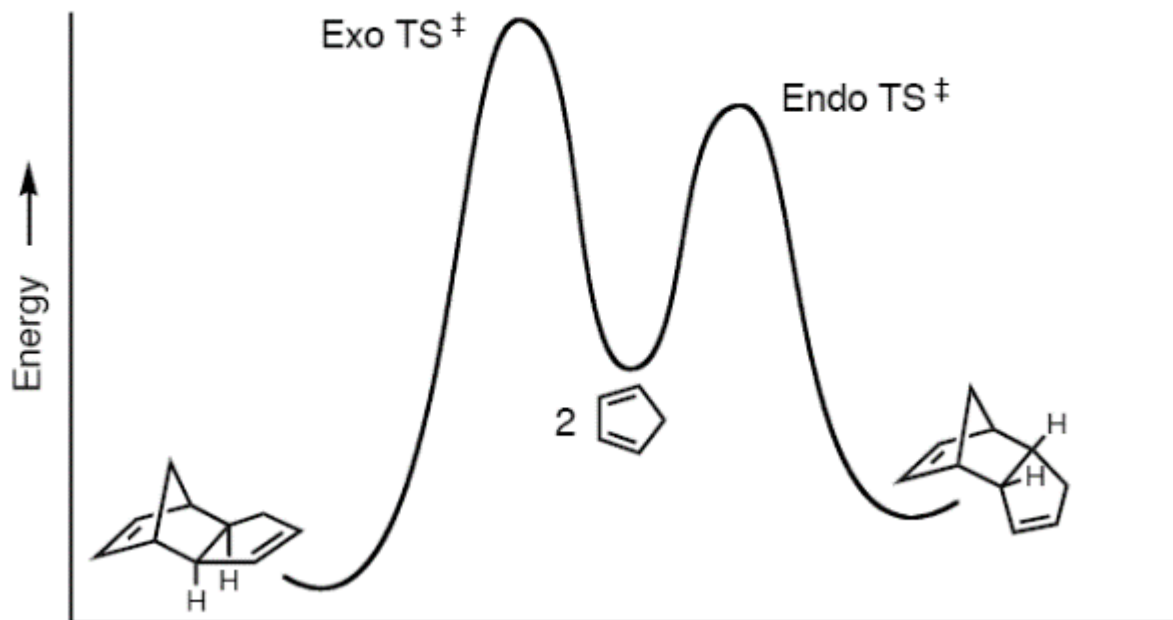


Le interazioni di tipo secondario stabilizzano lo stato di transizione di tipo **endo**

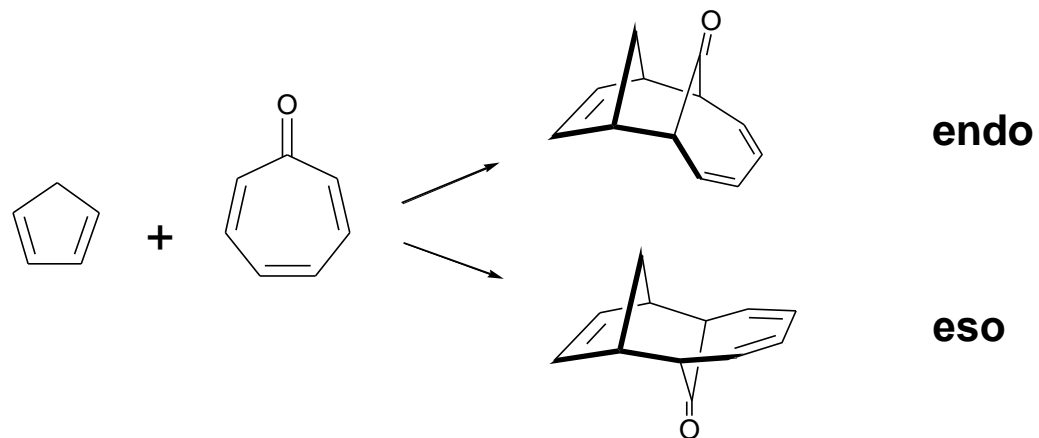
the Alder endo rule



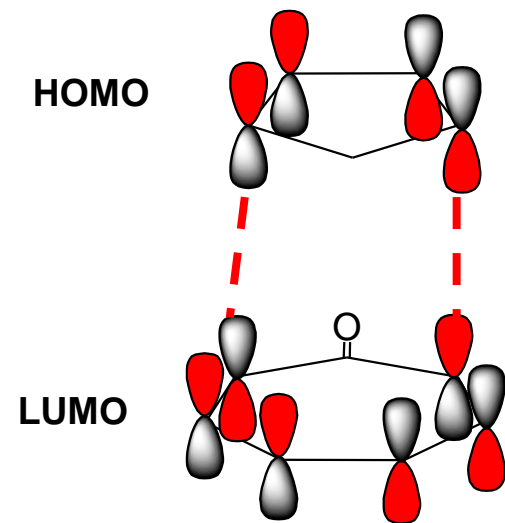
Observation: The endo Diels-Alder adduct is formed faster even though the exo product is more stable. There is thus some special stabilization in the transition state leading to the endo product which is lacking the exo transition state.



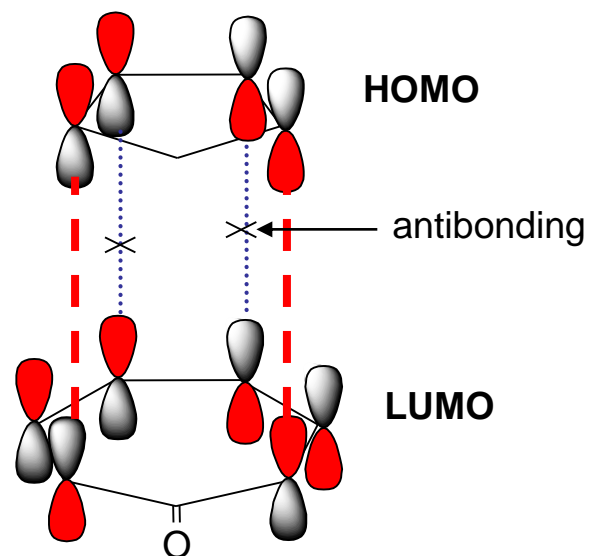
cicloaddizione del tropone al ciclopentadiene



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

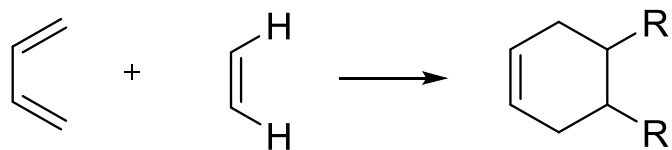


Eso TS



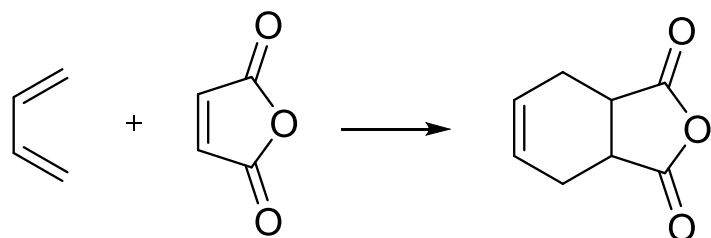
Endo TS

In che condizioni avvengono le reazioni di Cicloadizione?



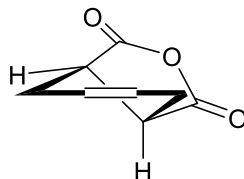
R = H

resa 78%, 17 ore, 165 °C e 900 atmosfere

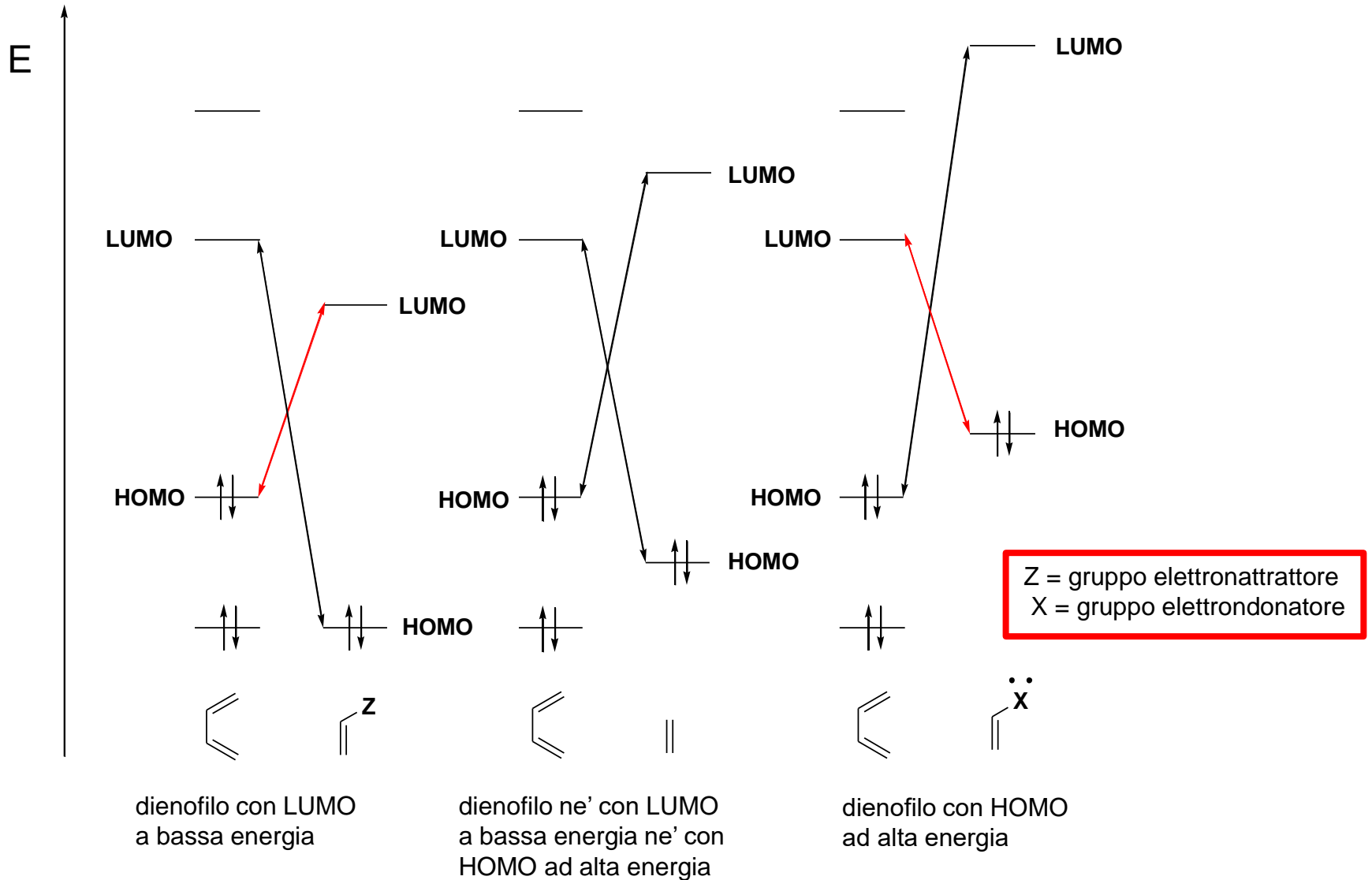


R = -CO-O-CO-

resa 100%, 24 ore, 20 °C

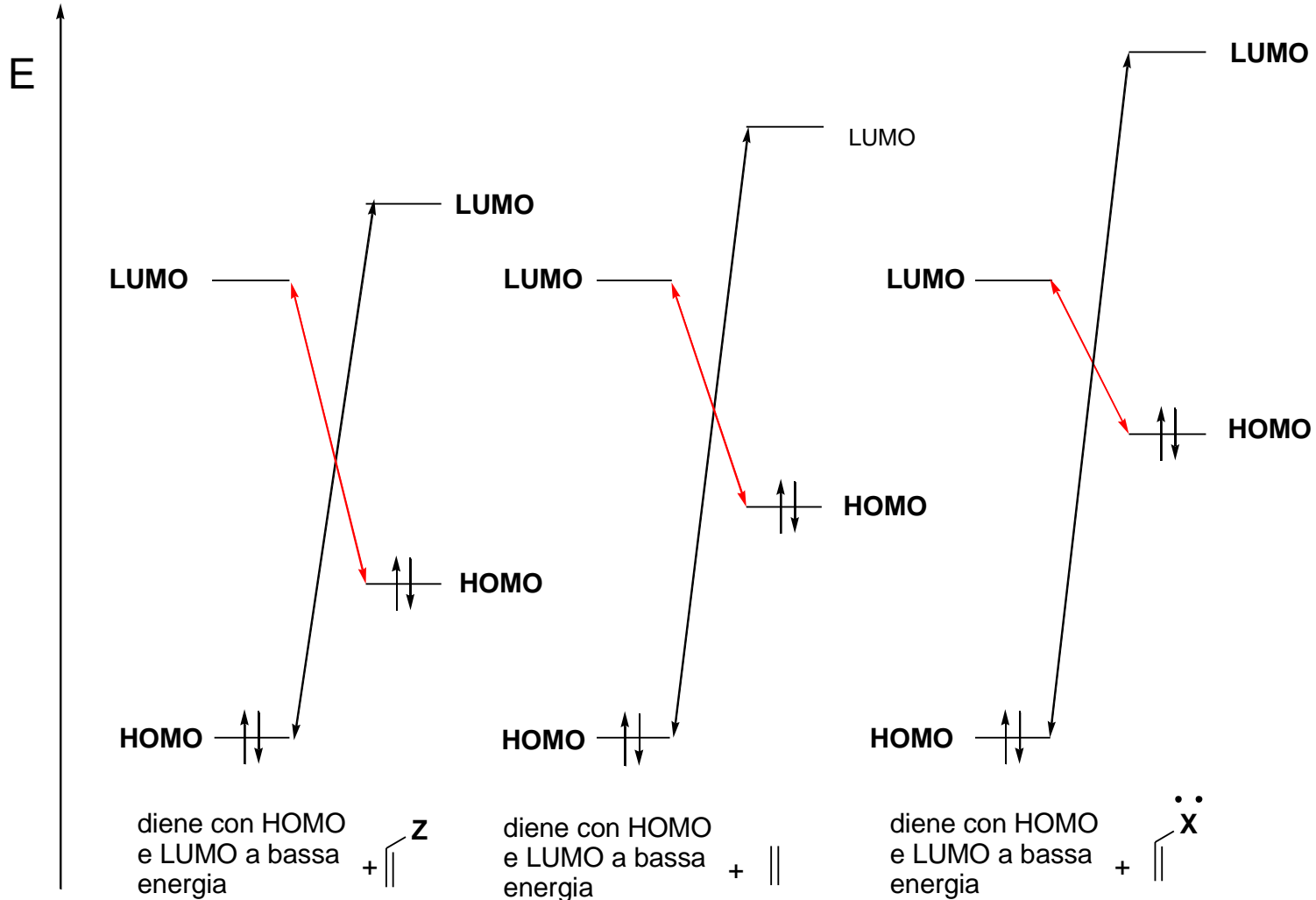


Effetto dei sostituenti sulla velocità di reazione



Interazioni degli orbitali di frontiera per reazioni Diels-Alder

Effetto dei sostituenti sulla velocità di reazione



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

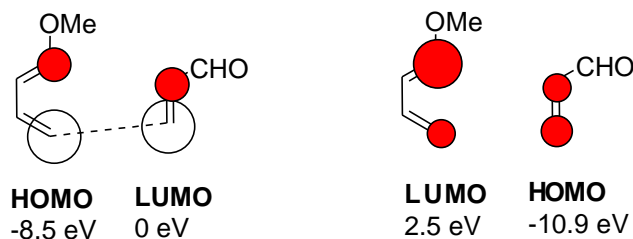
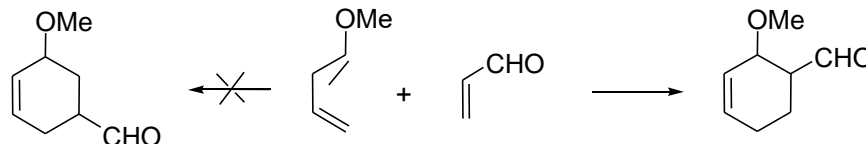
-X

un gruppo elettrondonatore

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

I coefficienti degli orbitali di frontiera: effetti sulla regioselettività

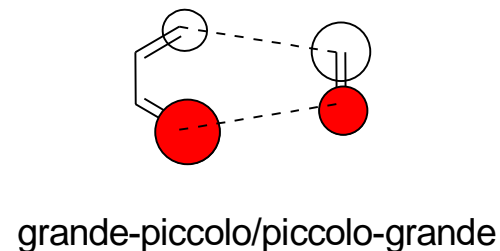
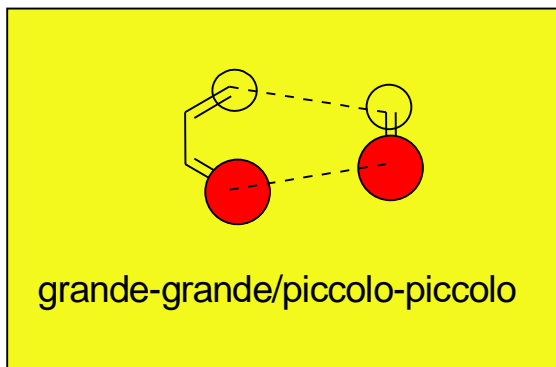
Es.



1 eV = 23 kcal = 96.5 kJ

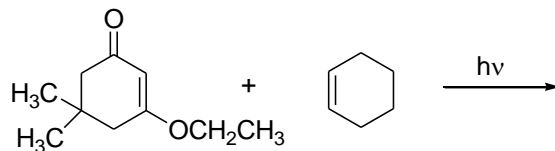
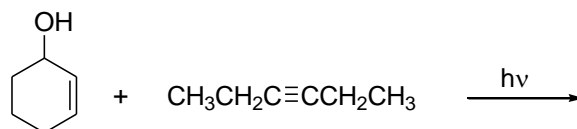
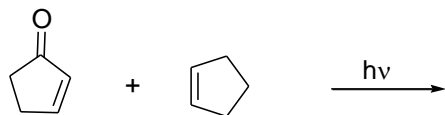
Coefficienti degli orbitali di frontiera del metossibutadiene e dell'acroleina

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



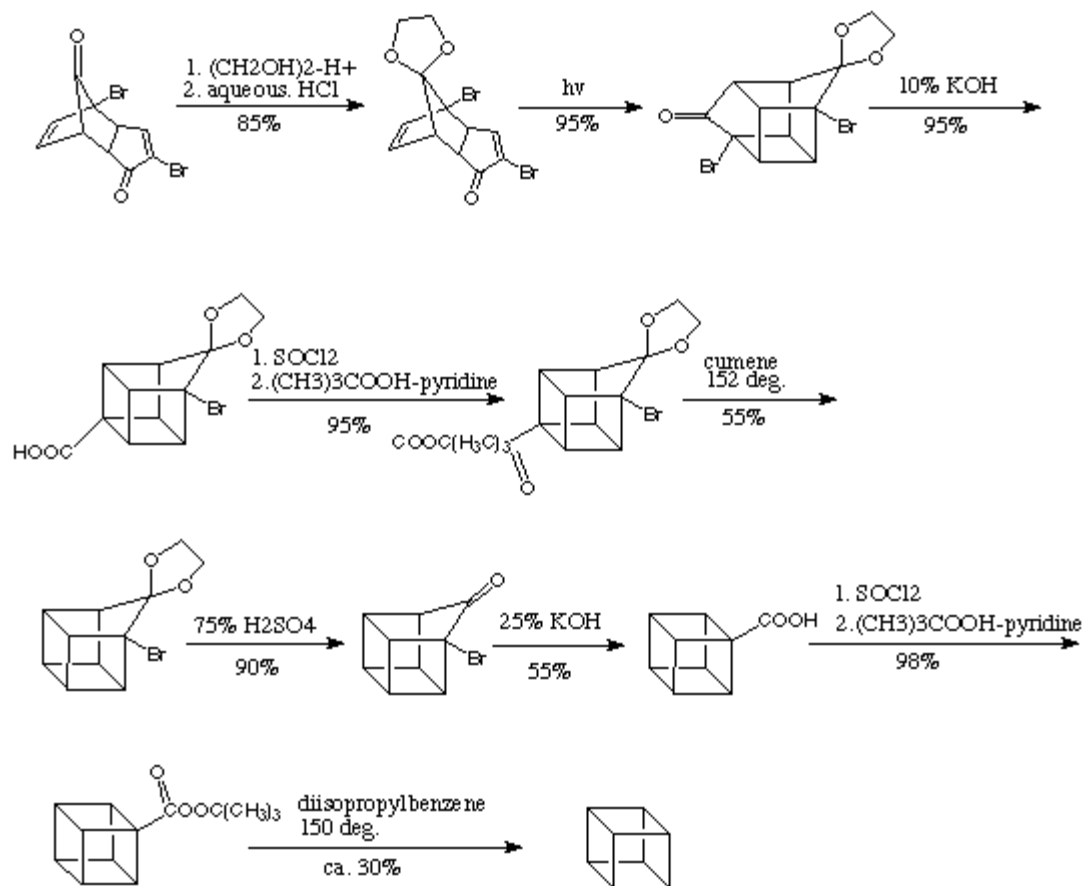
Il segno dell'orbitale e' il fattore piu' importante, la dimensione e' rilevante ai fini della regioselettivita'

Risolvere i seguenti esercizi:



CUBANE Philip E. Eaton SYNTHESIS

JACS 1964, 86, 962.



CUBANE IMPROVED SYNTHESIS

N.B. Chapman

J. Org. Chem., Vol. 35, No. 11, 1970

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.

SCHEME I

