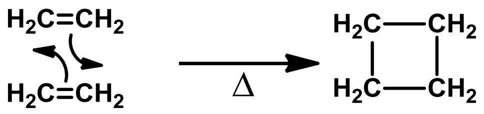
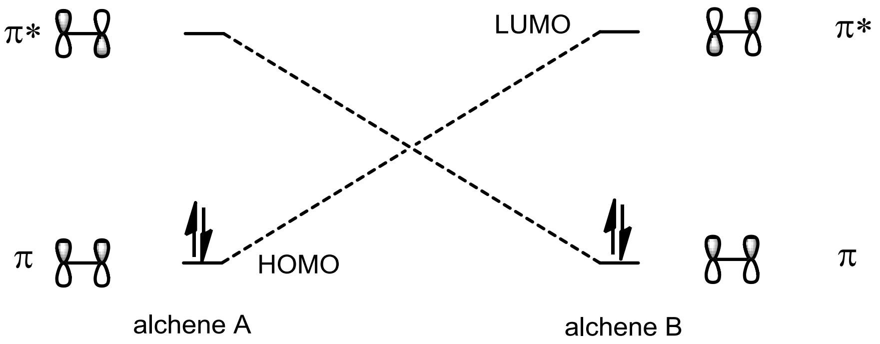
cicloaddizioni 2π + 2π termoindotte

La dimerizzazione termica dell'etilene a dare il tensionato ciclobutano è **termodinamicamente possibile**



ΔH^0 = -18.2 kcal mol^{-1}
ΔS^0 = - 41.5 cal mol^{-1}K^{-1}
ΔG^0 = - 5.8 kcal mol^{-1}

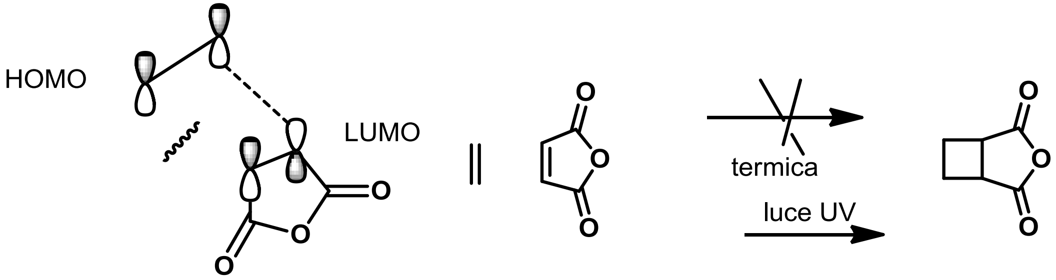
$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$ $\Delta G^0 = -RT\ln K$ $K = 1.8\times10^4$



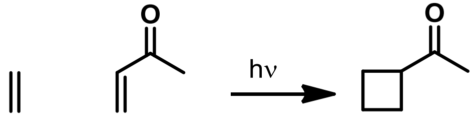
anche se termodinamicamente possibile la reazione è cineticamente proibita (alta Energia di Attivazione).

Un aumento di T aumenterebbe il fattore entropico e porterebbe a valori positivi di ΔG^0

Gli Orbitali Molecolari di Frontiera NON hanno la corretta simmetria per interagire
reazione proibita per simmetria

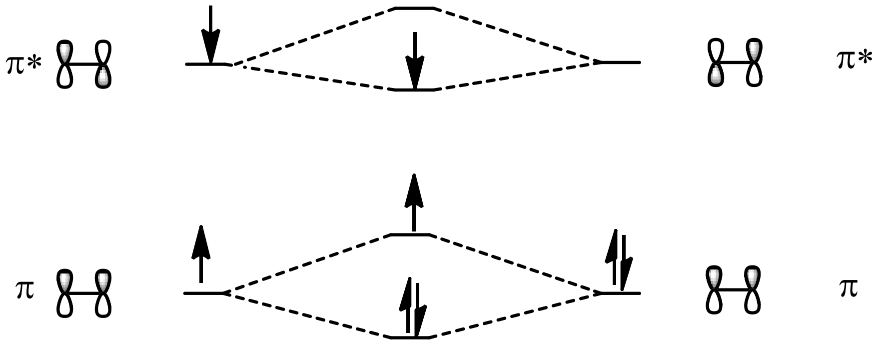


cicloaddizioni 2π + 2π fotoindotte
portano ad anelli a 4



La **incompatibilità di simmetria** degli orbitali di frontiera per i due alcheni è evitata considerando un reagente allo stato eccitato

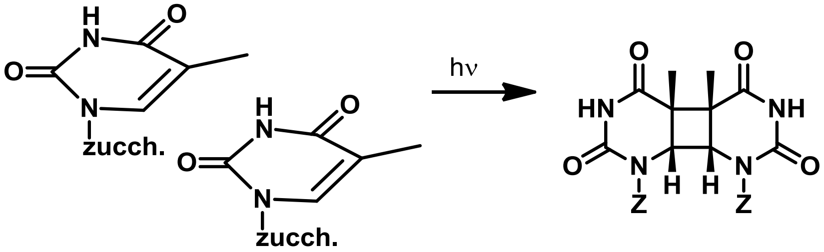
Se un alchene è coniugato, allora può assorbire energia elettromagnetica portandosi nel suo **stato eccitato**, mentre l'altro alchene rimane allo **stato fondamentale**


ALCHENE
stato eccitato

ALCHENE
allo stato fondamentale

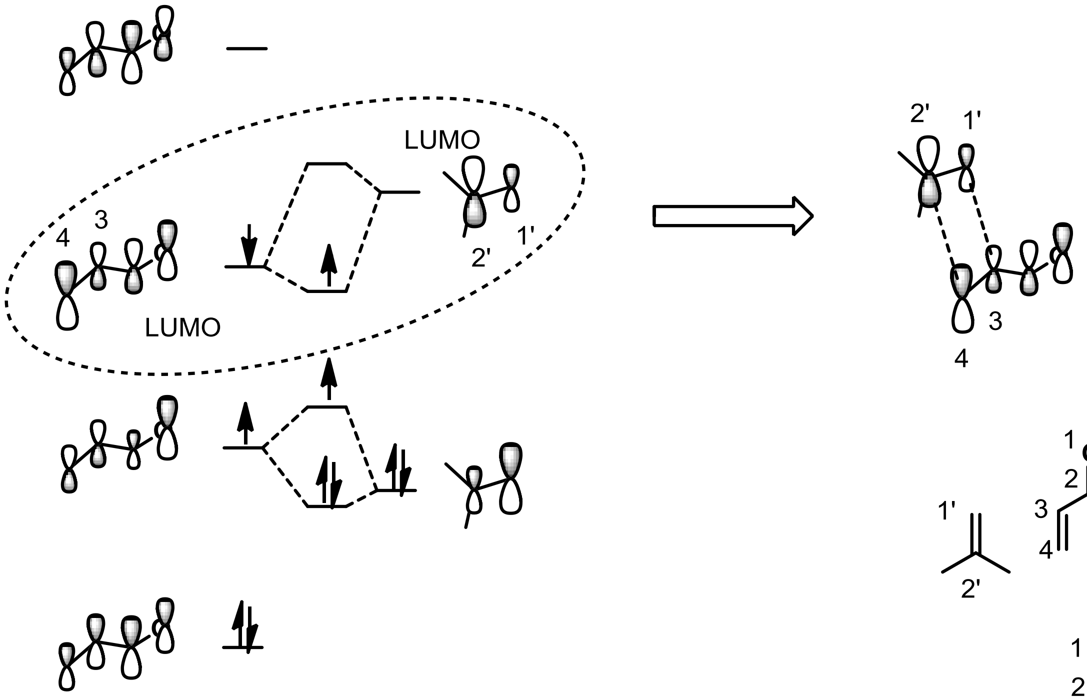
L'energia richiesta per la reazione diretta o inversa è sempre e solo tipo hν.

Nel cicloaddotto manca il sistema coniugato che garantirebbe al tensionato ciclobutano di assorbire energia per dare la reazione inversa, pertanto la cicloaddizione è un processo irreversibile

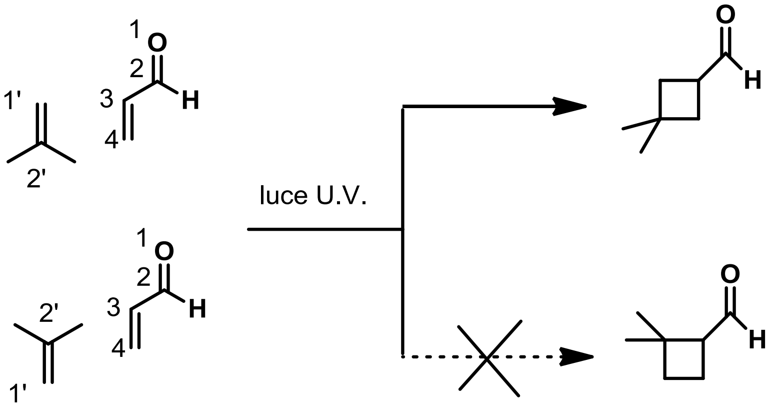


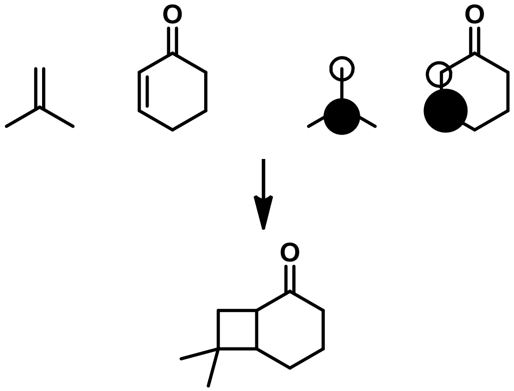
formazione di un dimero di timina quando queste basi si trovano in posizioni adiacenti sullo stesso filamento di DNA reazione responsabile dell'insorgenza del melanoma

cicloaddizioni [2+2] fotoindotte: Regioselettività



il regiocontrollo è determinato dalla favorevole interazione di orbitali atomici con il maggior coefficiente negli O.M.

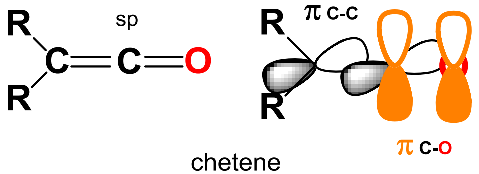




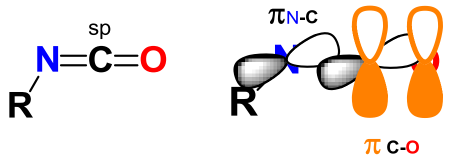
Regioselettività: il modo più rapido per risolverla è quello di scrivere il composto che non ci si aspetterebbe come prodotto di una cicloaddizione termica governata dall'interazione HOMO/LUMO. Qui infatti, la regioselettività è conseguenza dell'interazione di orbitali LUMO/LUMO

$2\pi + 2\pi$ termoindotte

?? possibili per cheteni e isocianati
che vi partecipano come elettrofili (LUMO)

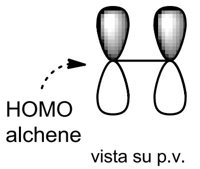


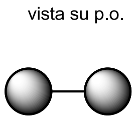
chetene

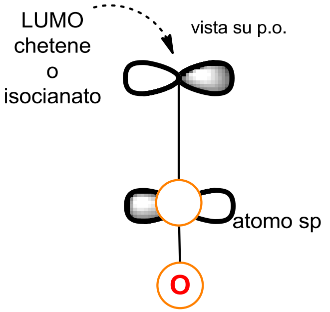


isocianato

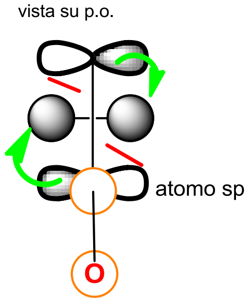
i reagenti si approcciano
orientando
perpendicolari e intersecanti
i rispettivi piani π

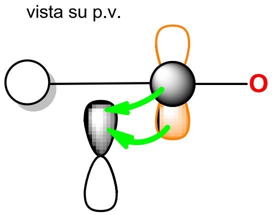




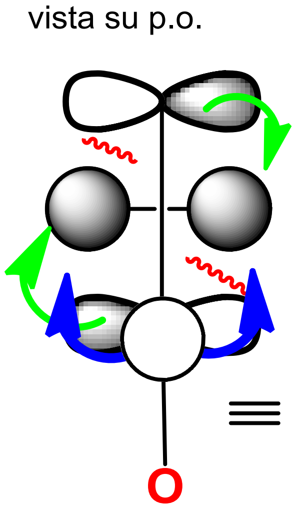


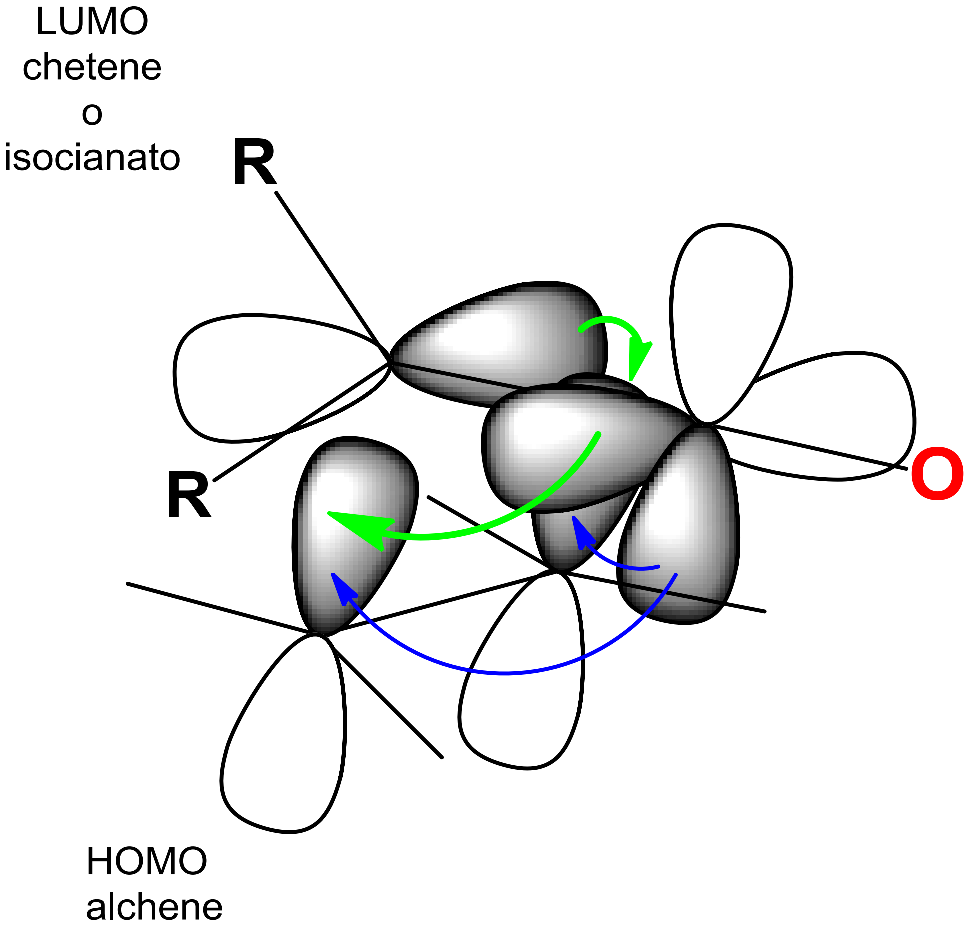
due interazioni **leganti**
e due **antileganti**

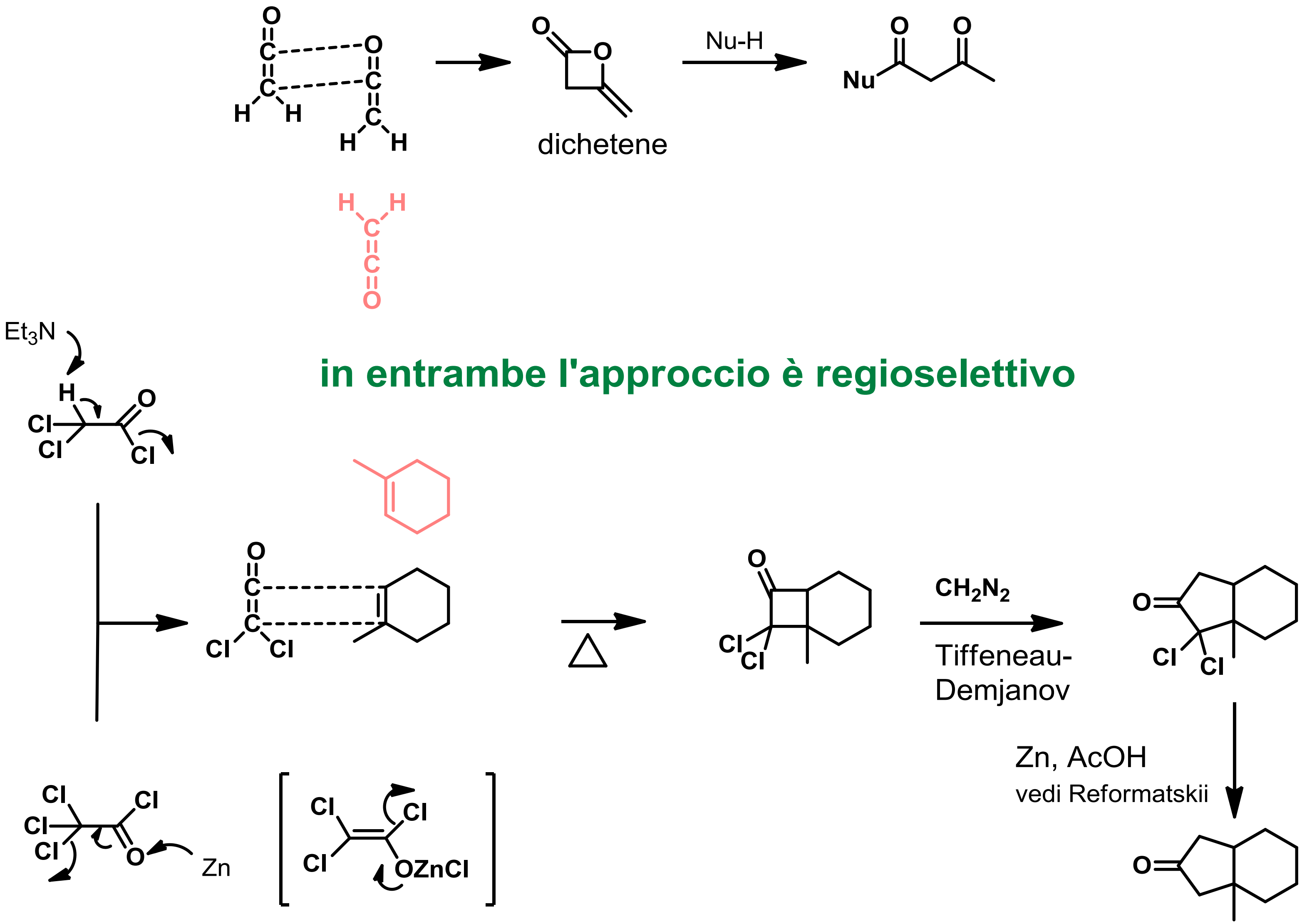




due aggiuntive interazioni leganti

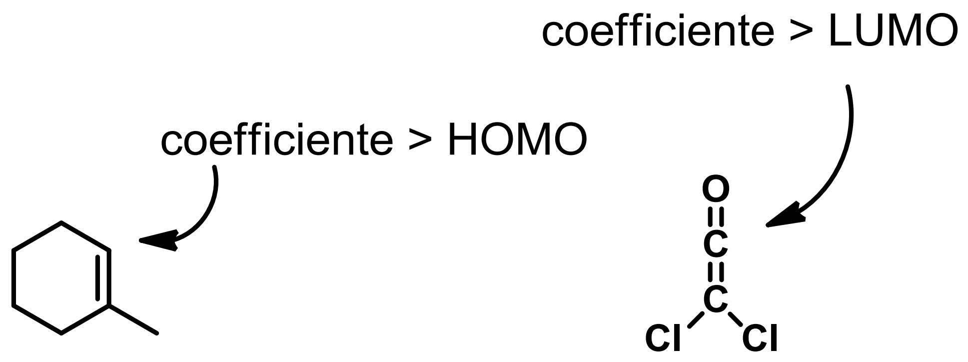






in entrambe l'approccio è regioselettivo

Regioselettività



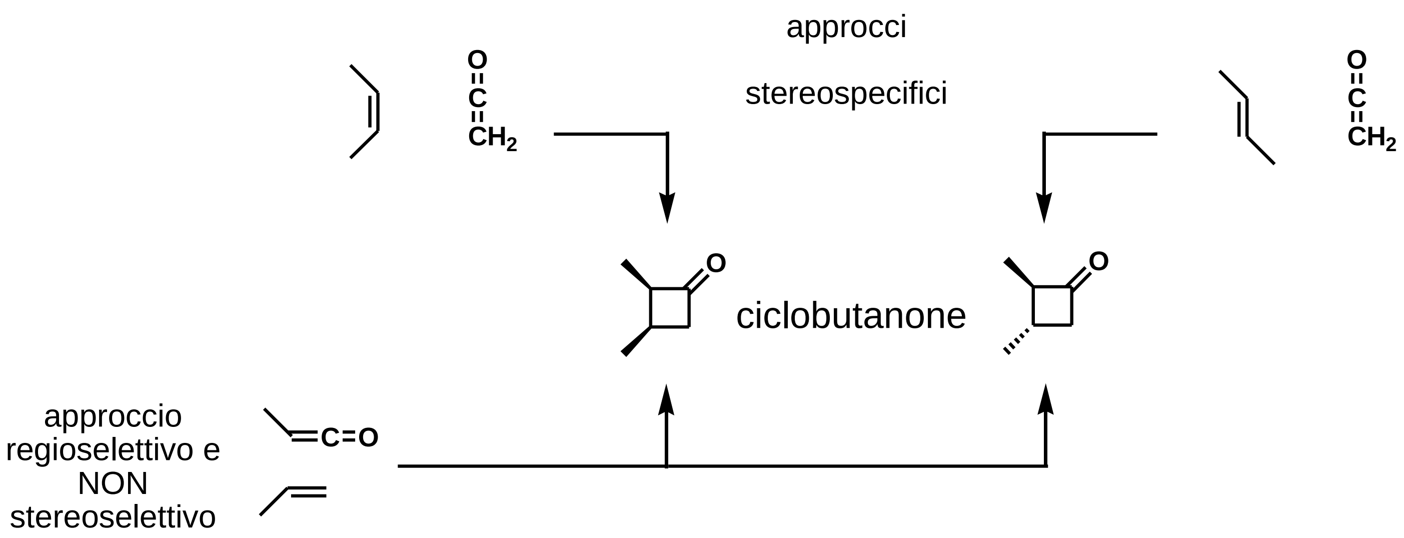
coefficiente > LUMO

coefficiente > HOMO

dove si legherebbe un E?

dove si legherebbe un Nu?

2π + 2π termica: regio- e stereoselettività

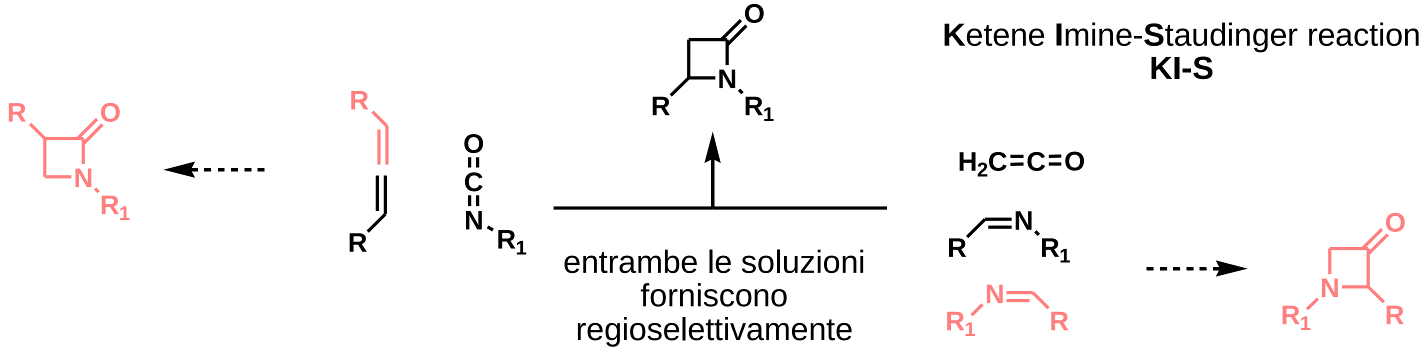


approcci

stereospecifici

ciclobutanone

approccio
regioselettivo e
NON
stereoselettivo



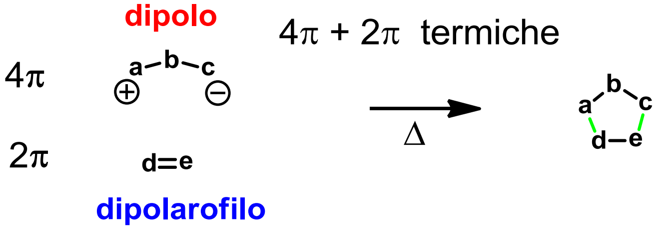
Ketene **I**mine-**S**taudinger reaction
KI-S

entrambe le soluzioni
forniscono
regioselettivamente
ilβ-lattame

Cicloaddizioni 1,3-dipolari
per costruire eterocicli pentaatomici.

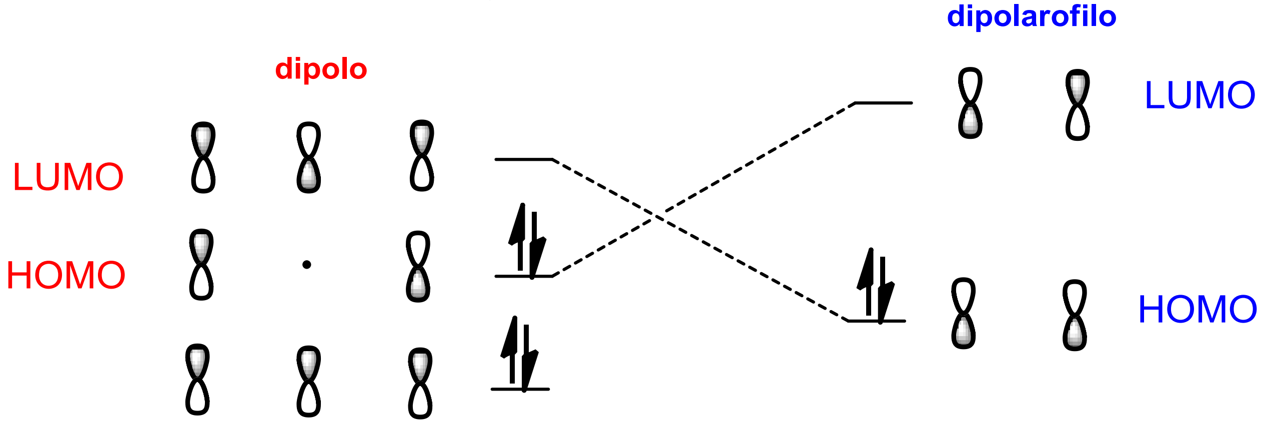
1,3-dipolo - è il componente a 4 elettroni π
NITRONI, NITRILOSSIDI, DIAZOALCANI, AZIDI ecc..

dipolarofilo - è il componente a 2 elettroni π
ALCHENI, ALCHINI, IMMINE, NITRILI, CARBONILI



come la D.A. sono
4π + 2π termiche

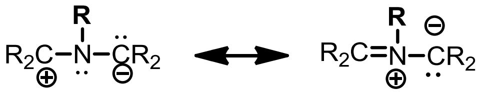
l'1,3-dipolo costituisce un sistema delocalizzato di 4 elettroni π su 3 orbitali p.
I tre O.M. sono isomorfi a quelli dell'allil anione o del propargil anione



il dislivello energetico e la simmetria degli O.M.di Frontiera è corretta sia per HOMO-LUMO sia per LUMO-HOMO

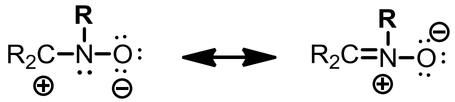
1,3-dipoli

AZOMETHINE YLIDE



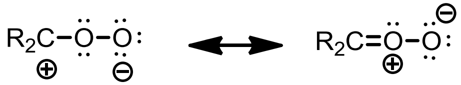
$R_2\underset{\oplus}{C}-\overset{R}{N}-\underset{\ominus}{C}R_2 \longleftrightarrow R_2C=\underset{\oplus}{\overset{R}{N}}-\overset{\ominus}{C}R_2$

NITRONE



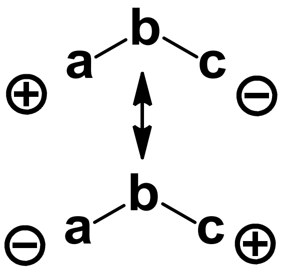
$R_2\underset{\oplus}{C}-\overset{R}{N}-\underset{\ominus}{O}: \longleftrightarrow R_2C=\underset{\oplus}{\overset{R}{N}}-\overset{\ominus}{O}:$

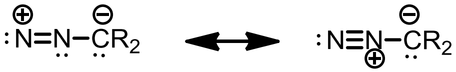
CARBONYL OXIDE



$R_2\underset{\oplus}{C}-O-\underset{\ominus}{O}: \longleftrightarrow R_2C=\underset{\oplus}{O}-\overset{\ominus}{O}:$

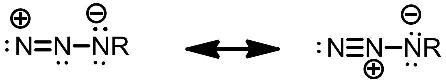
ibrido sp2





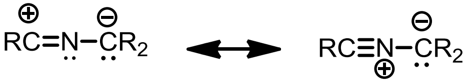
$:\overset{\oplus}{N}=N-\overset{\ominus}{C}R_2 \longleftrightarrow :N\equiv\underset{\oplus}{N}-\overset{\ominus}{C}R_2$

DIAZOALKANE



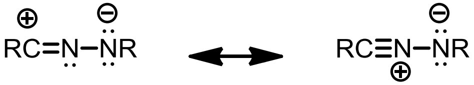
$:\overset{\oplus}{N}=N-\overset{\ominus}{N}R \longleftrightarrow :N\equiv\underset{\oplus}{N}-\overset{\ominus}{N}R$

ALKYLAZIDE



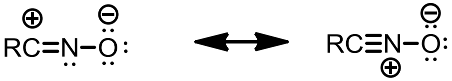
$R\overset{\oplus}{C}=N-\overset{\ominus}{C}R_2 \longleftrightarrow RC\equiv\underset{\oplus}{N}-\overset{\ominus}{C}R_2$

NITRILE YLIDE



$R\overset{\oplus}{C}=N-\overset{\ominus}{N}R \longleftrightarrow RC\equiv\underset{\oplus}{N}-\overset{\ominus}{N}R$

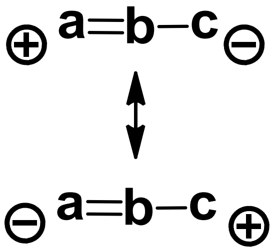
NITRILE IMINE



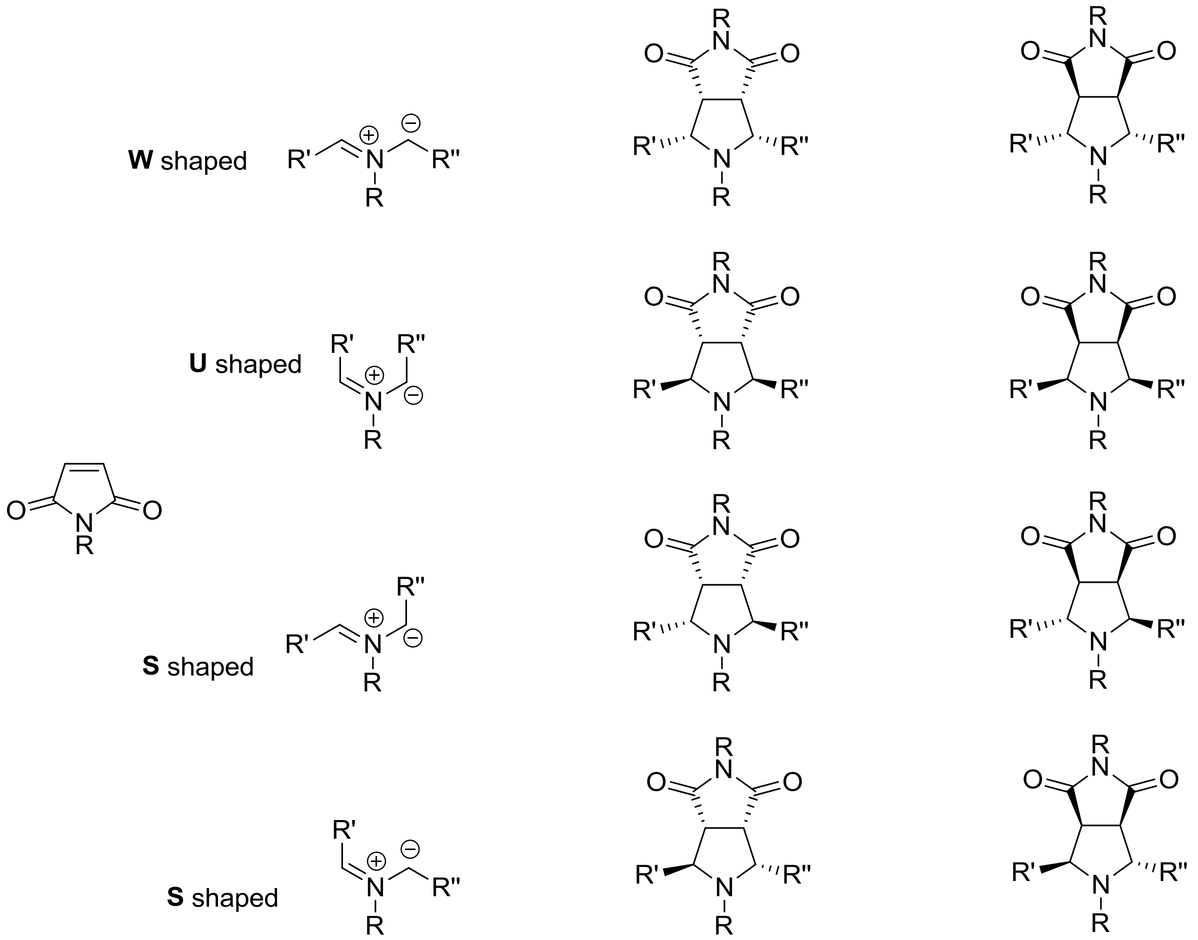
$R\overset{\oplus}{C}=N-\overset{\ominus}{O}: \longleftrightarrow RC\equiv\underset{\oplus}{N}-\overset{\ominus}{O}:$

NITRILE OXIDE

ibrido sp

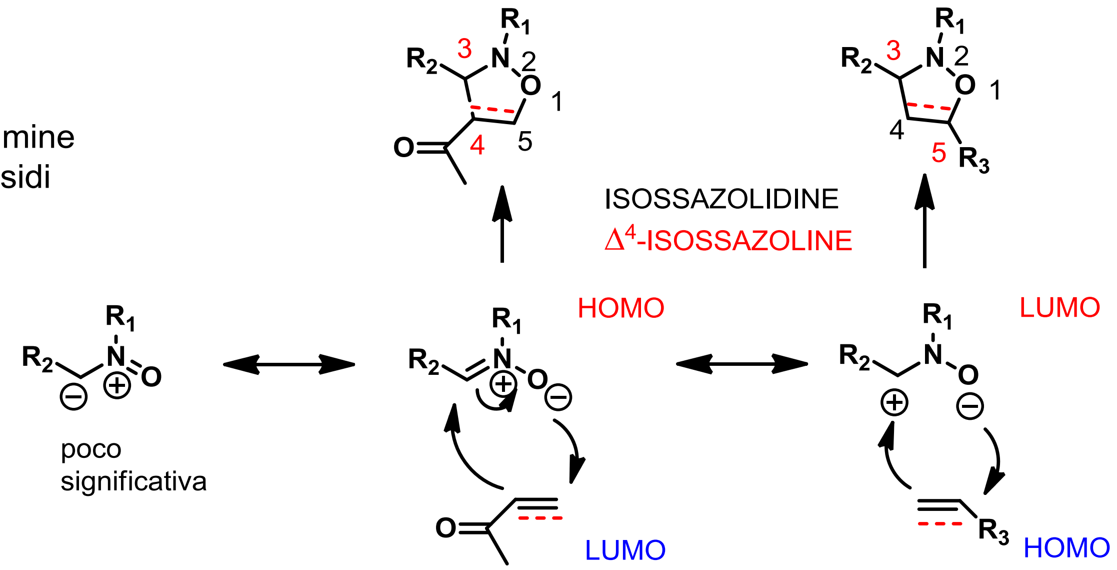


AZOMETHINE YLIDE

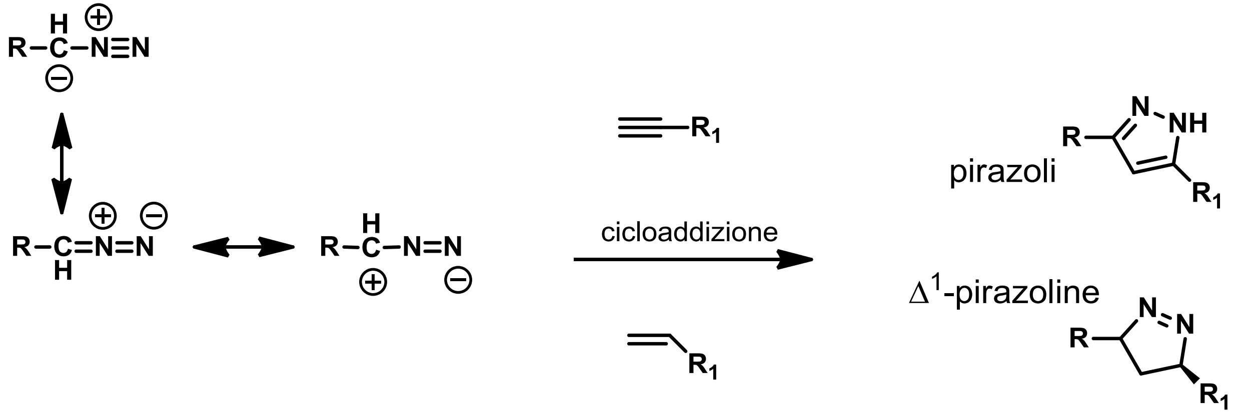


NITRONI

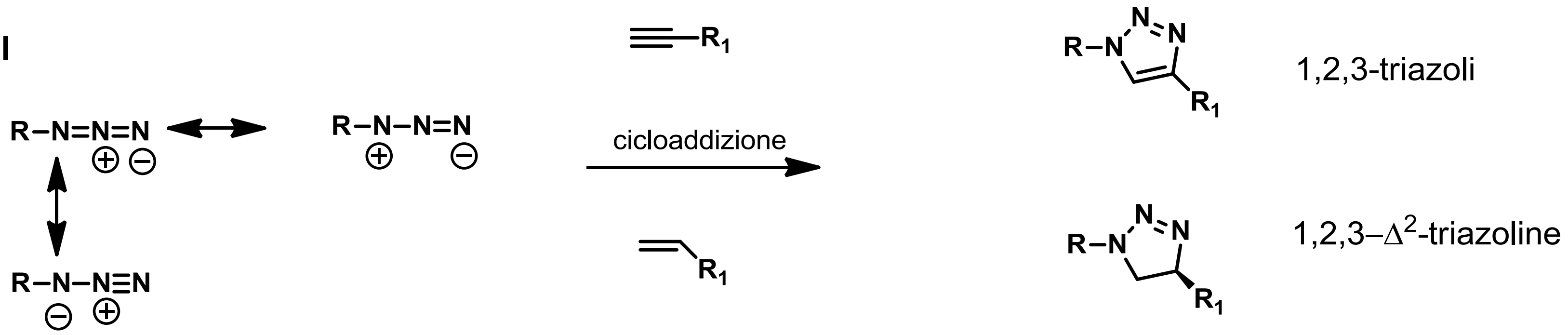
N-ossidi di immine
o azometinossidi



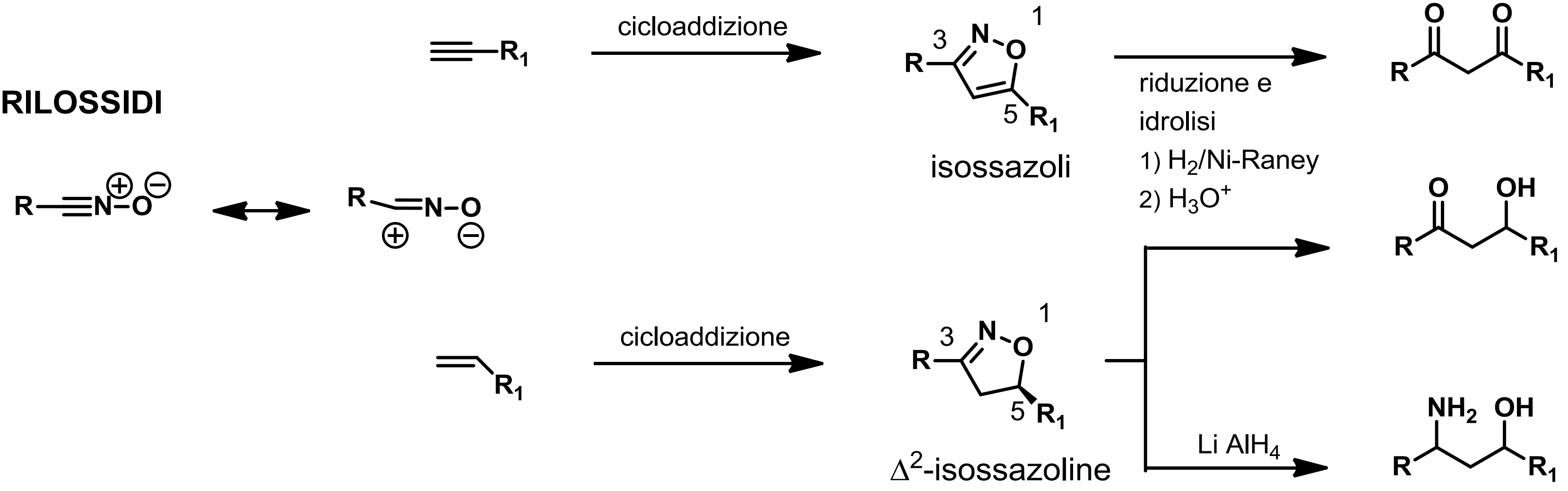
DIAZOALCANI



AZIDI

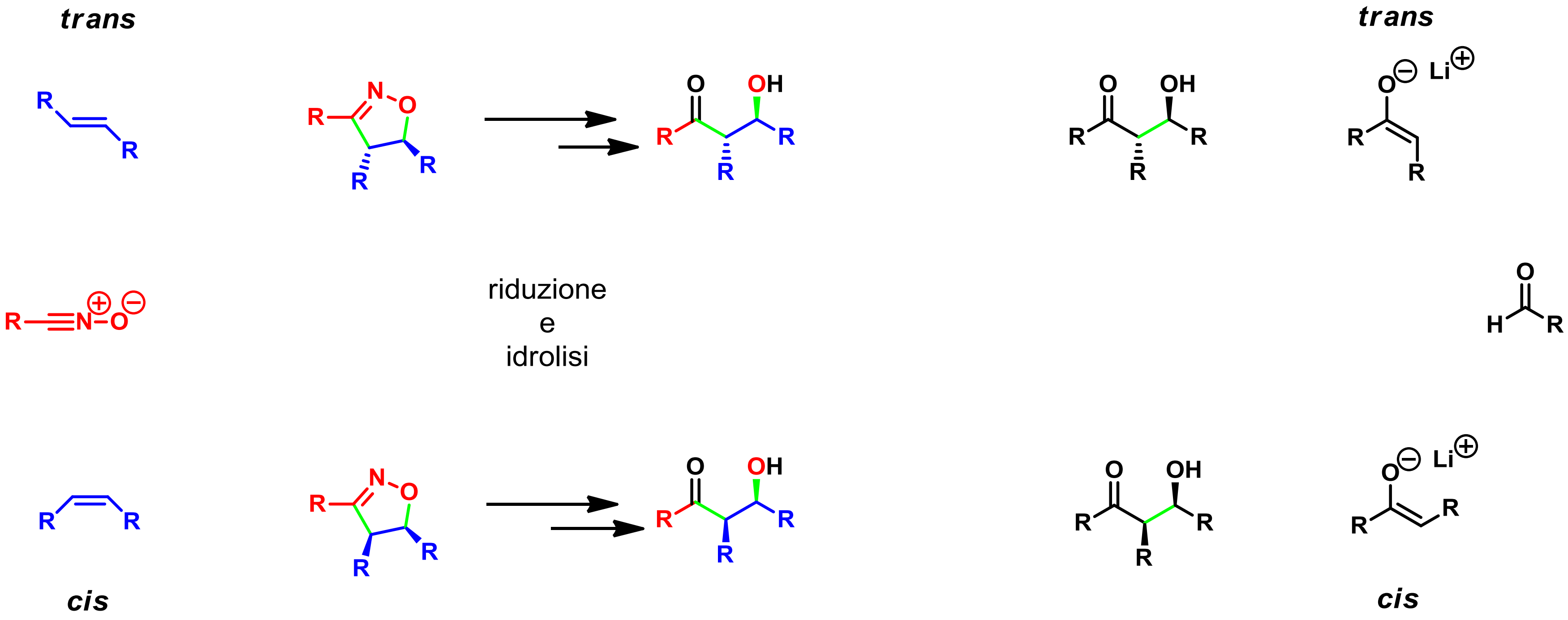


NITRILOSSIDI



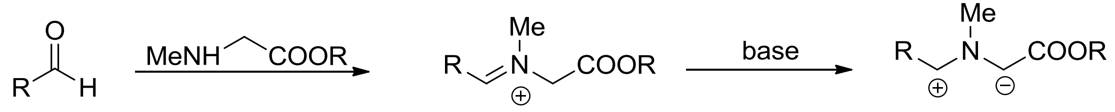
stereo dipolarofilo conservata come nella cicloaddizione di D.A.

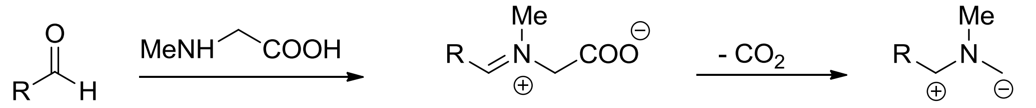
aldolo **anti** come da Li-enolato *trans*



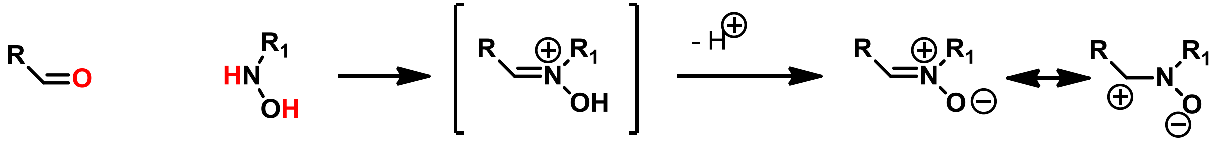
aldolo **sin** come da Li-enolato *cis*

preparare Azomethine Ylides

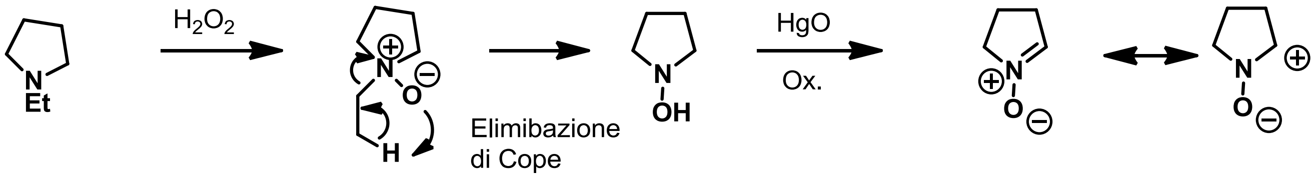


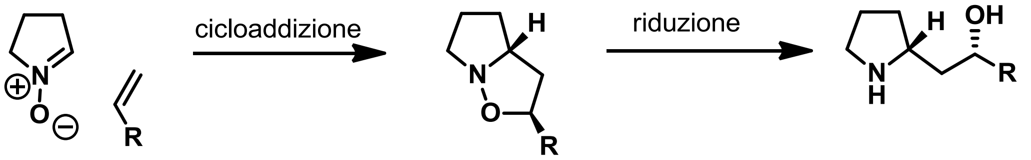


preparare nitroni dipoli stabili come i diazoalcani e le azidi

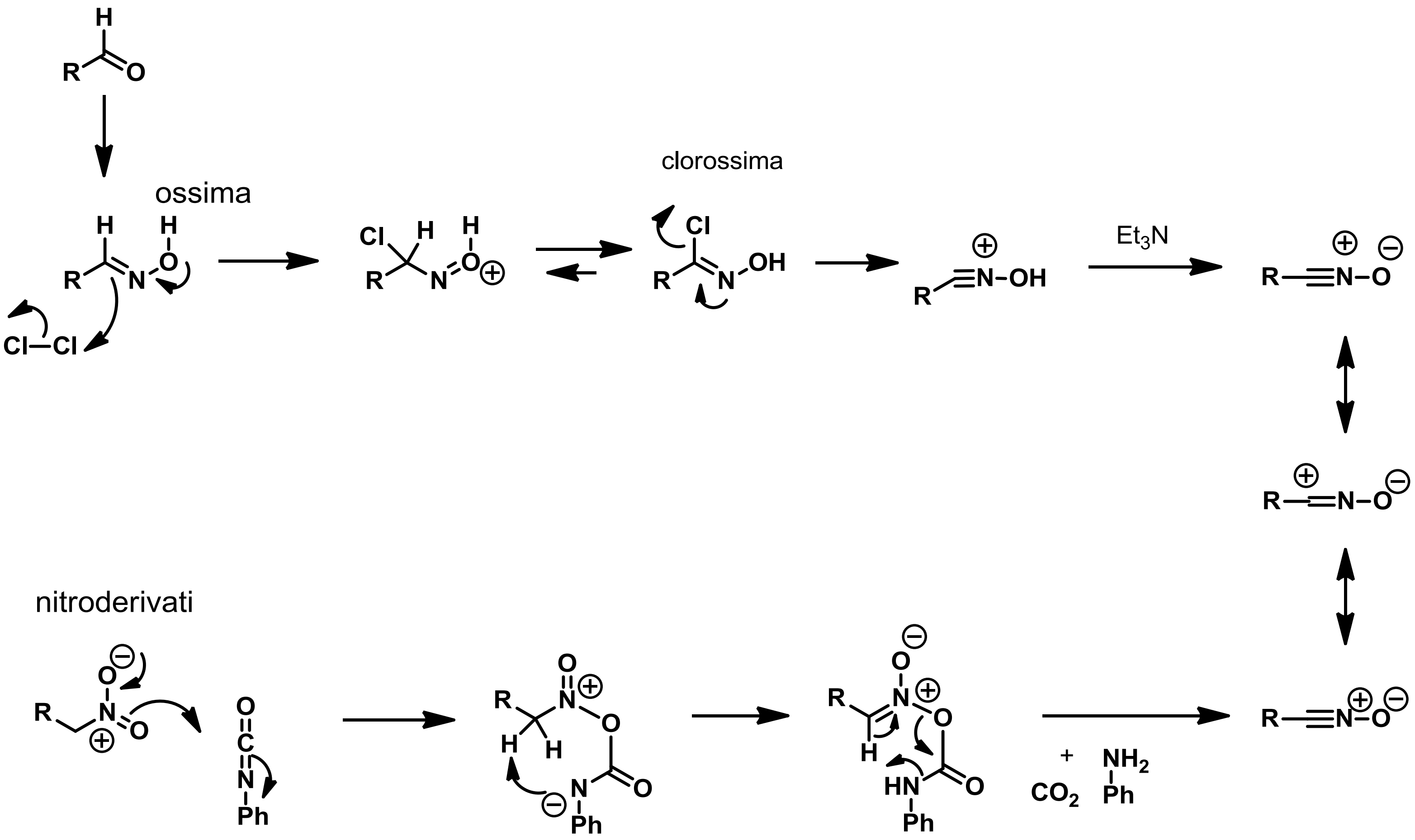


N-alchil
idrossilammina

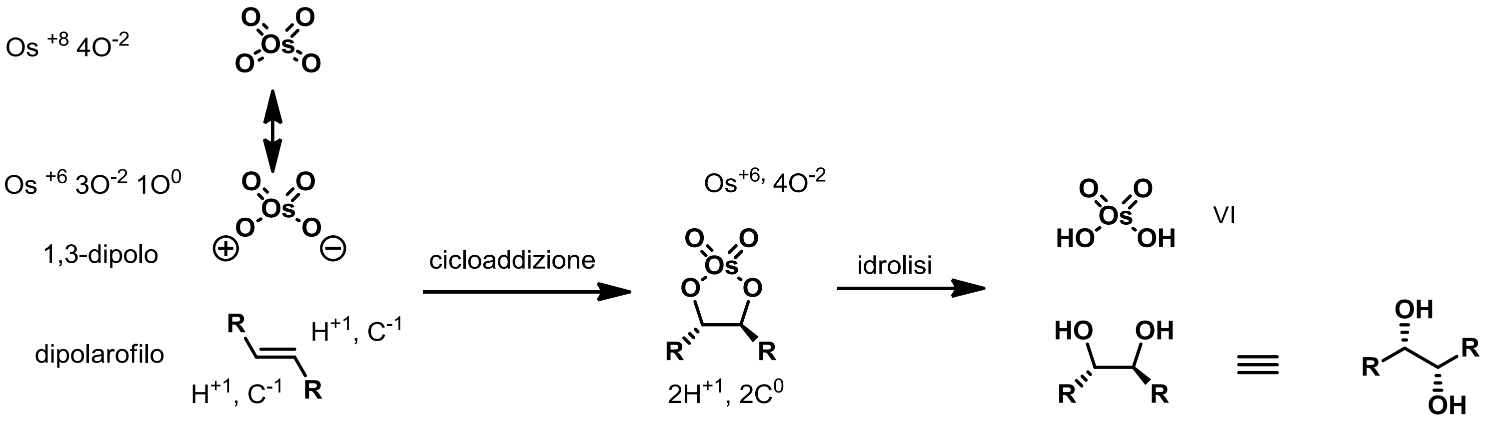


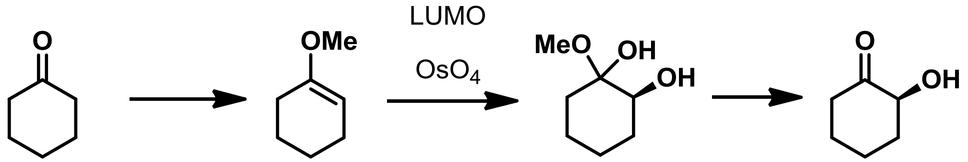


preparare nitrilossidi dipoli instabili vanno preparati ed usati al momento



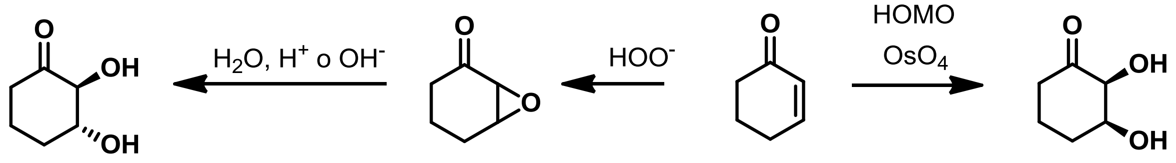
CIS-DIOSSIDRILAZIONE di alcheni



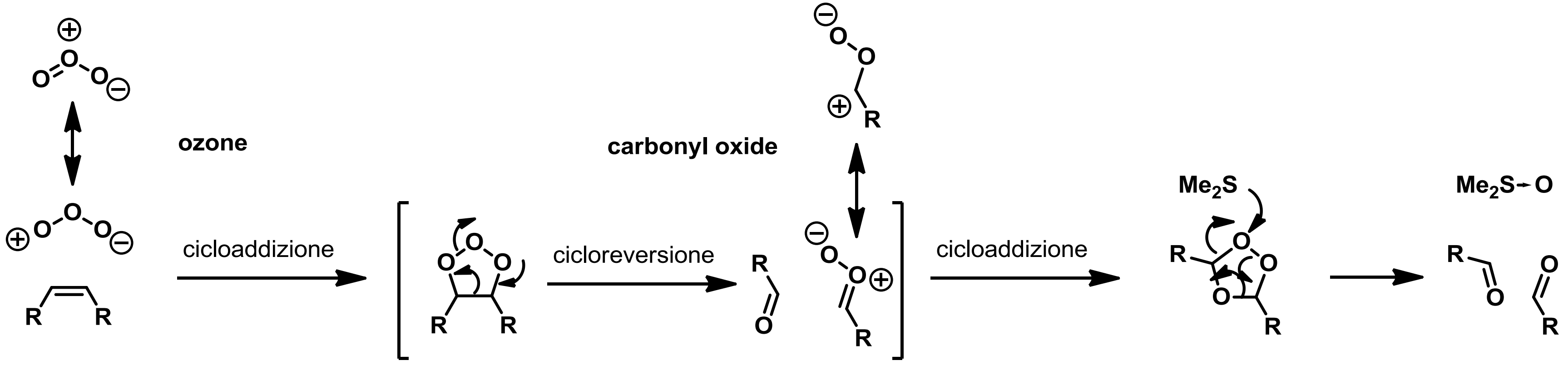


OsO_4 come 1,3-dipolo agisce egualmente bene
su olefine elettronricche
oppure elettronpovere

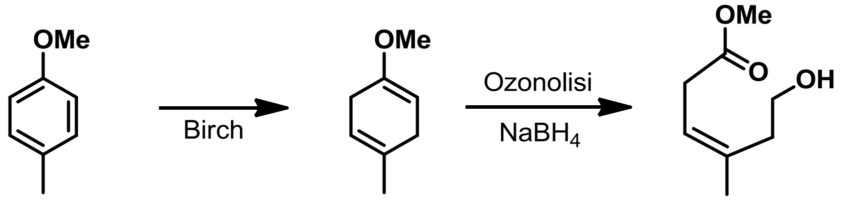
trans-diossidrilazione si effettua
per apertura di ossirani con H_20
con catalisi acida o basica !!!



OZONOLISI

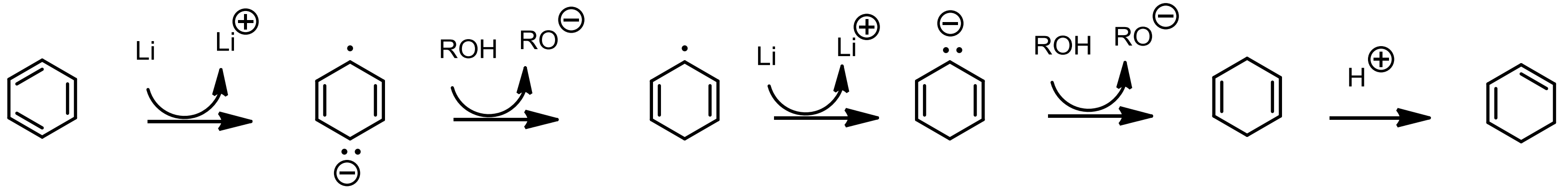


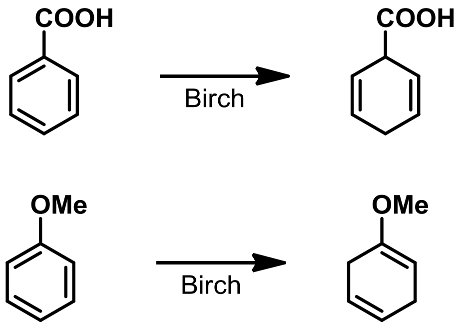
O_3 è specie 1,3-dipolare con carattere elettrofilo poichè preferisce reagire con olefina elettronricca.



reazione chemoselettiva

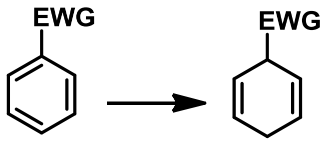
riduzione di Birch





Arthur John Birch
3 August 1915 – 8 December 1995
Australian, b. Sydney, Australia
Birch reduction
Birch, A.J., J. Chem. Soc. 1944, 430

riduzione in
ipso e *para*



riduzione in
orto e *meta*