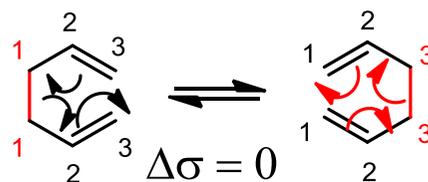


REAZIONI SIGMATROPICHE



un legame sigma sembra migrare da un posto all'altro.

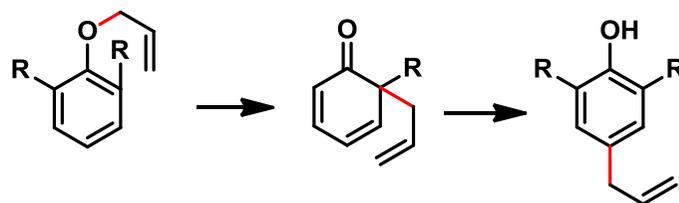
**Claisen rearrangement**

Claisen, L., Chem. Ber. 1912, 45, 3157

**[3,3] sigmatropica termica su allil fenil eteri**



se orto occupate migra in para

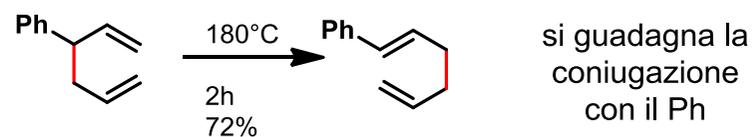


Arthur Clay Cope  
 27 June 1909 - 4 June 1966  
 American, b. Dunreith, Indiana, USA

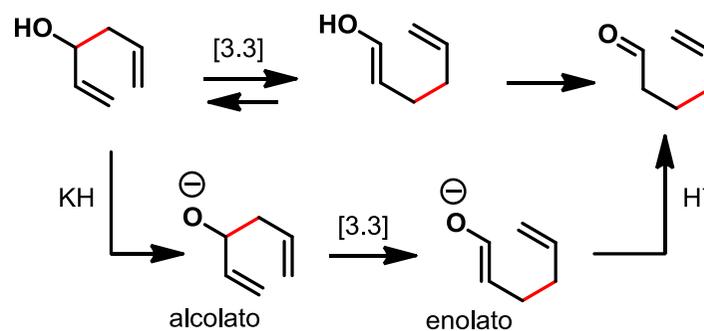
**Cope rearrangement**

Cope, A.C.; Hardy, E.M., J. Am. Chem. Soc. 1940, 62, 441

**[3,3] sigmatropica termica su 1,5-dieni**



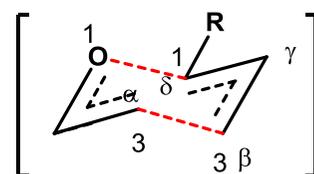
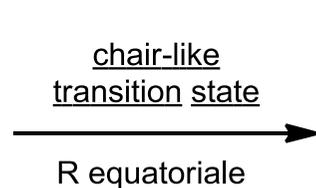
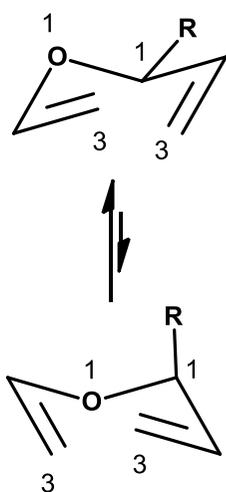
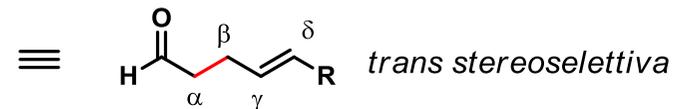
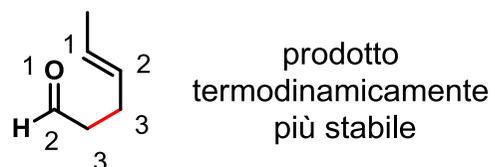
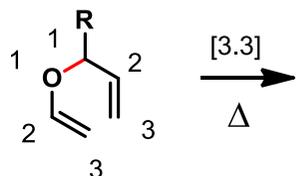
reazione di oxy-COPE



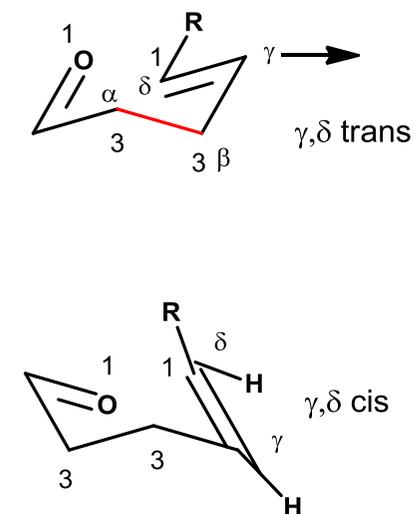
in ambiente basico, la reazione risulta accelerata, si realizza infatti la trasformazione di un alcolato in un enolato (più stabile).

Claisen-Cope

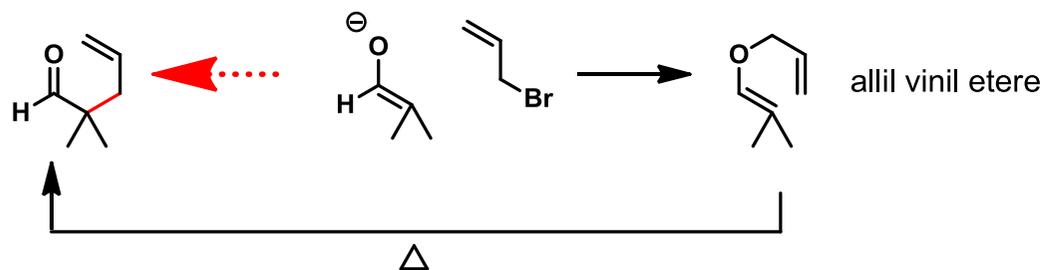
[3,3] sigmatropica termica su allil vinil eteri



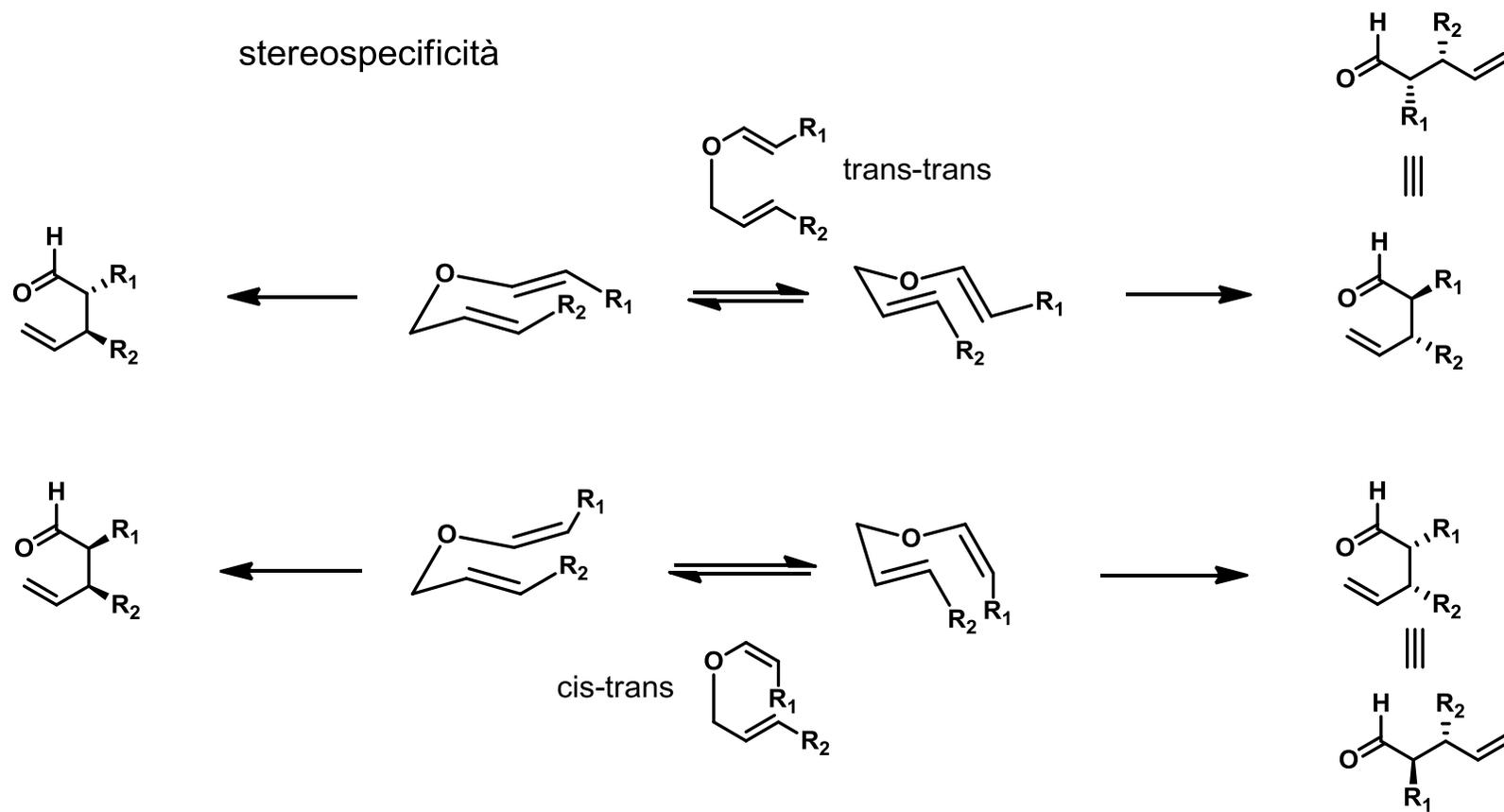
**trans stereoselettiva**



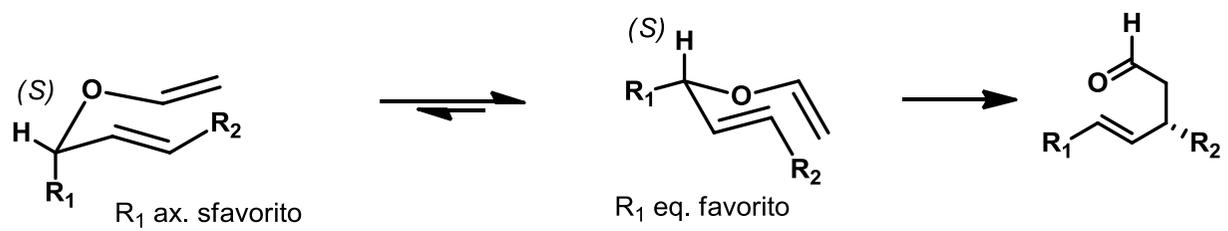
via sigmatropica  
il prodotto di O-alchilazione  
diventa  
prodotto di C-alchilazione



stereospecificità



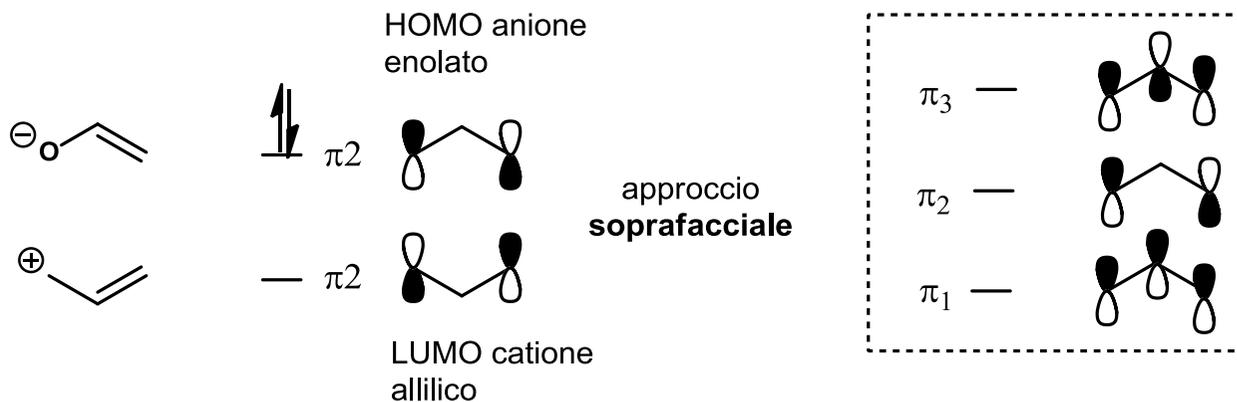
stereospecificità



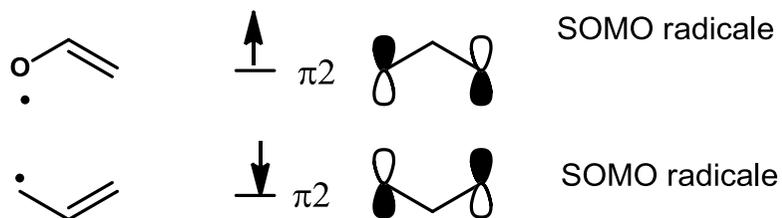
## interpretazione via simmetria degli Orbitali Molecolari di Frontiera

lo stato di transizione può essere descritto come l'interazione fra due sistemi allilici:

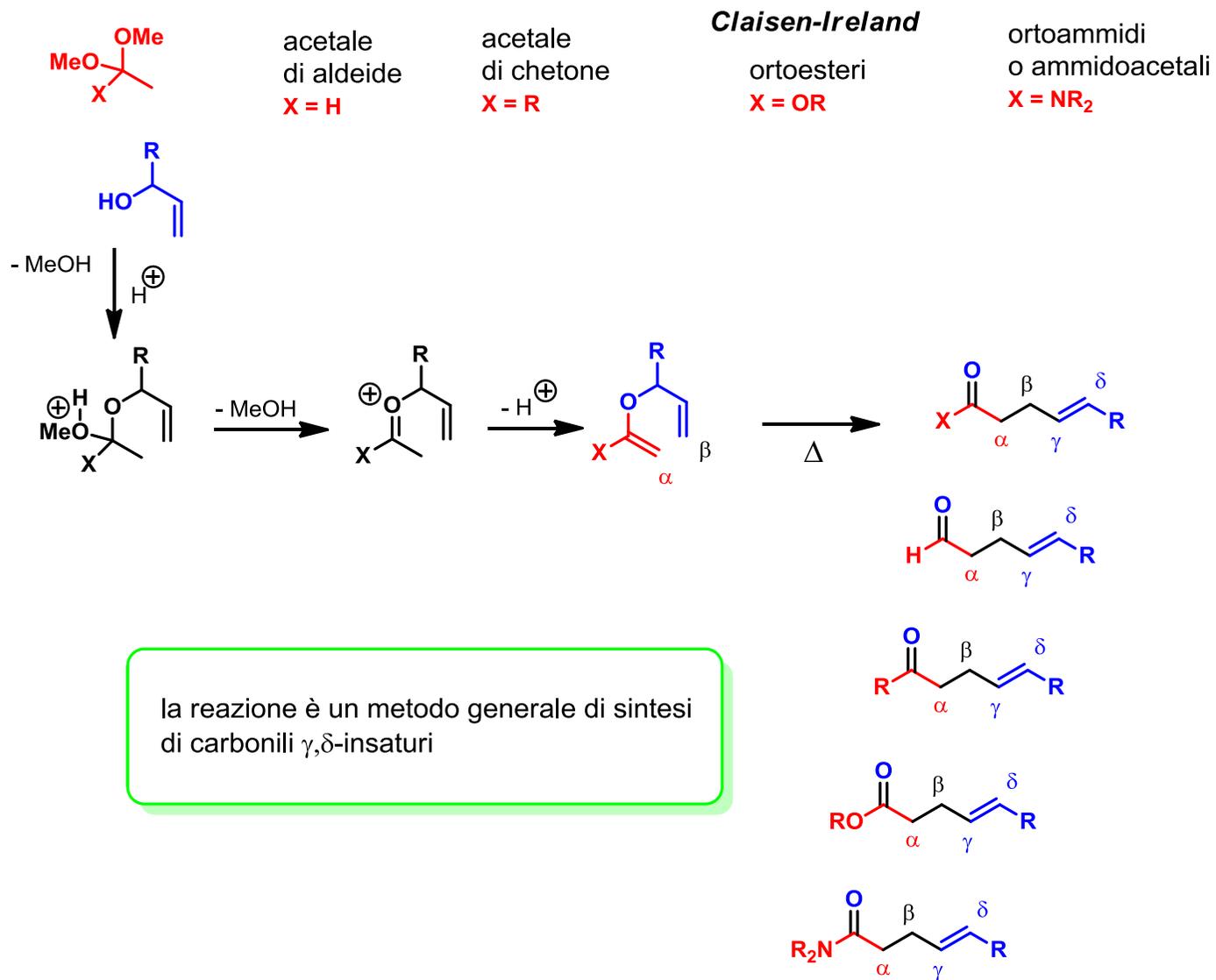
uno cationico LUMO  $\pi_2$  e uno anionico HOMO  $\pi_2$



alternativamente: stato di transizione dove entrambi i sistemi allilici sono radicalici e l'interazione avviene fra i corrispondenti SOMO



come ottenere allil vinil eteri: substrati per il riarrangiamento di Claisen



Robert Ellsworth Ireland

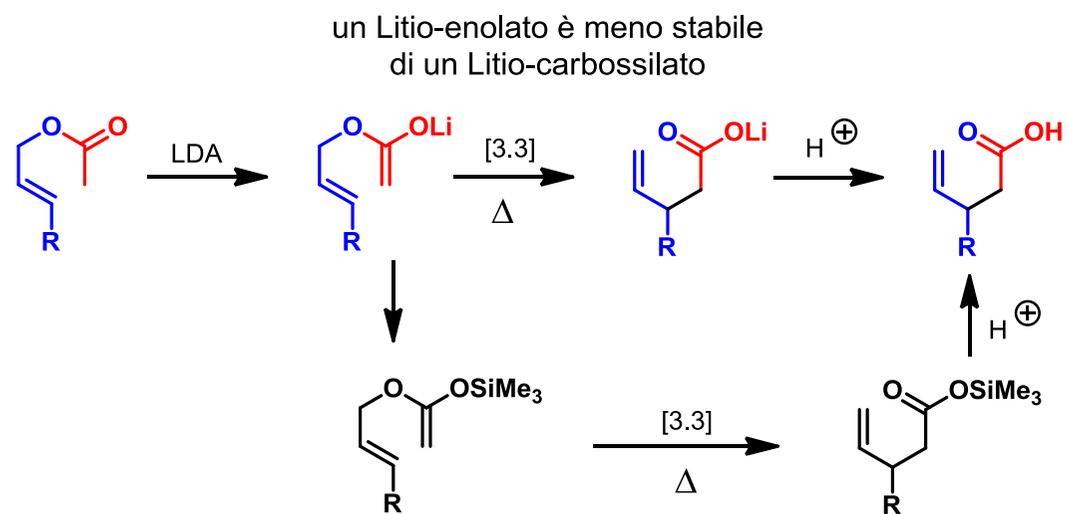
12 April 1929 –

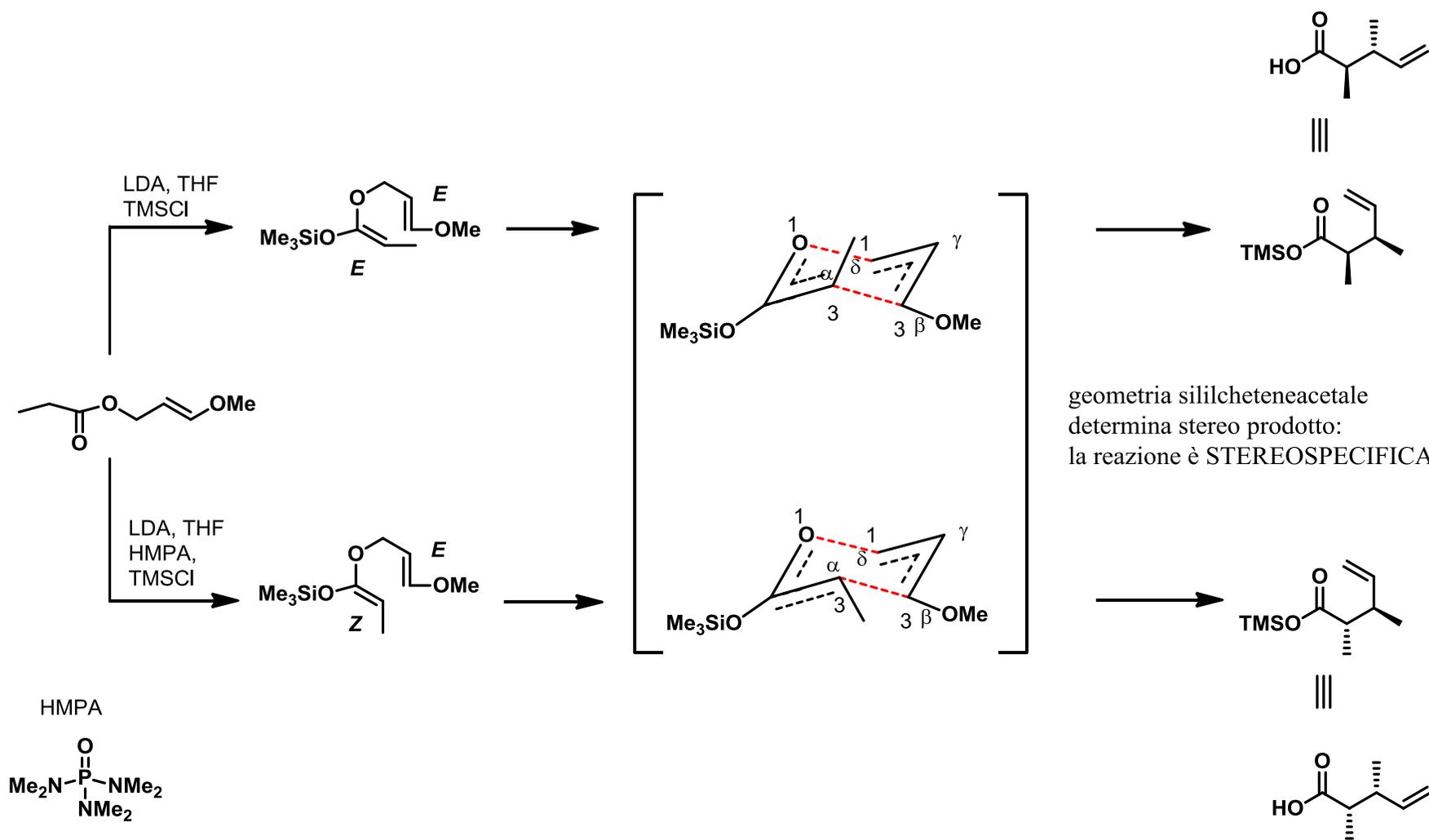
American, b. Cincinnati, Ohio, USA

**Claisen-Ireland rearrangement**

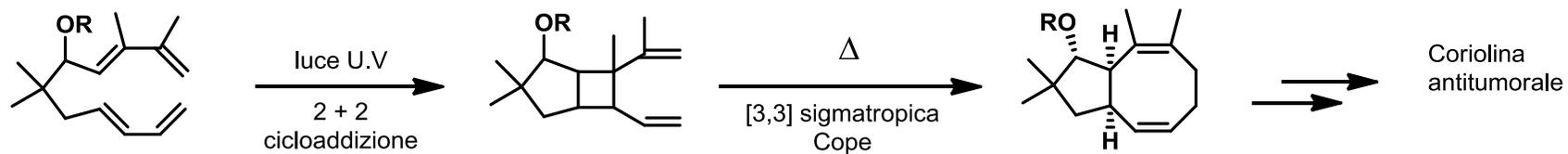
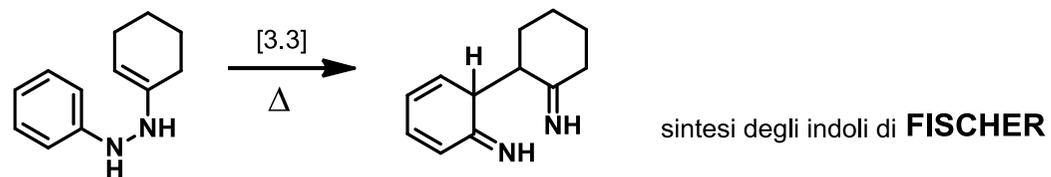
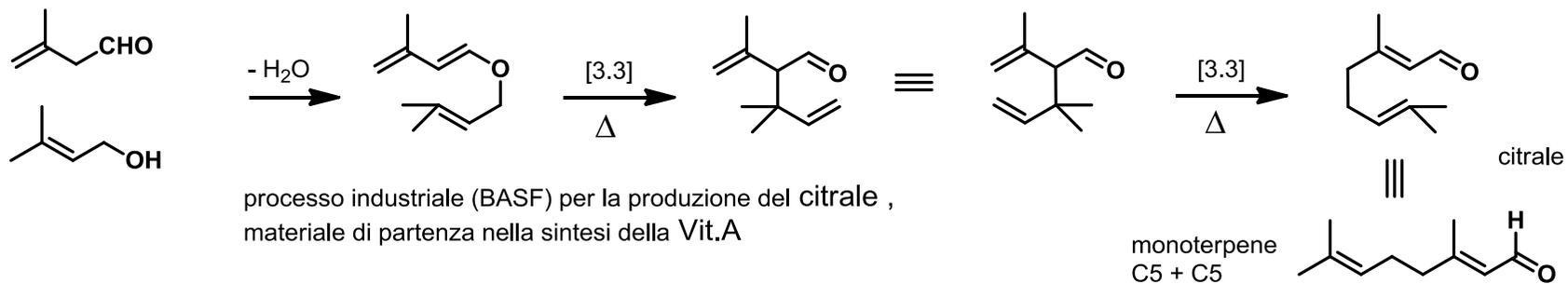
Ireland, R.E.; Mueller, R.H., J. Am. Chem. Soc. 1972, 94, 5897

Acetil Cloruro + alcol allilico = allil acetato

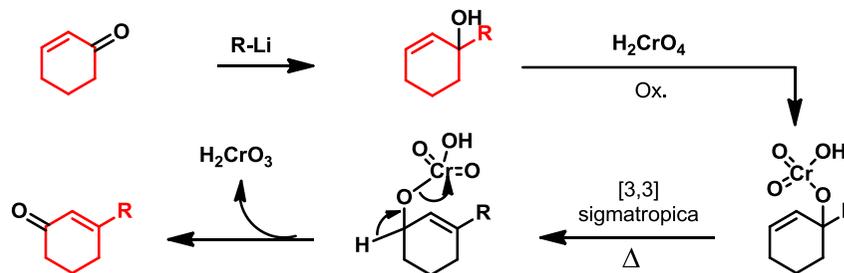
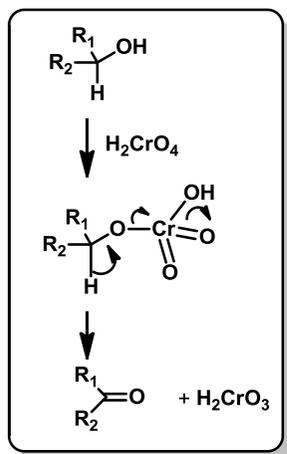




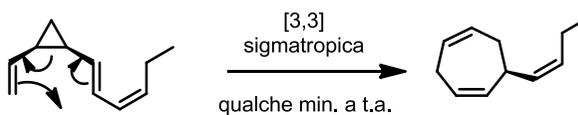
alcuni casi di [3,3]-sigmatropica



alcuni casi di [3,3]-sigmatropica

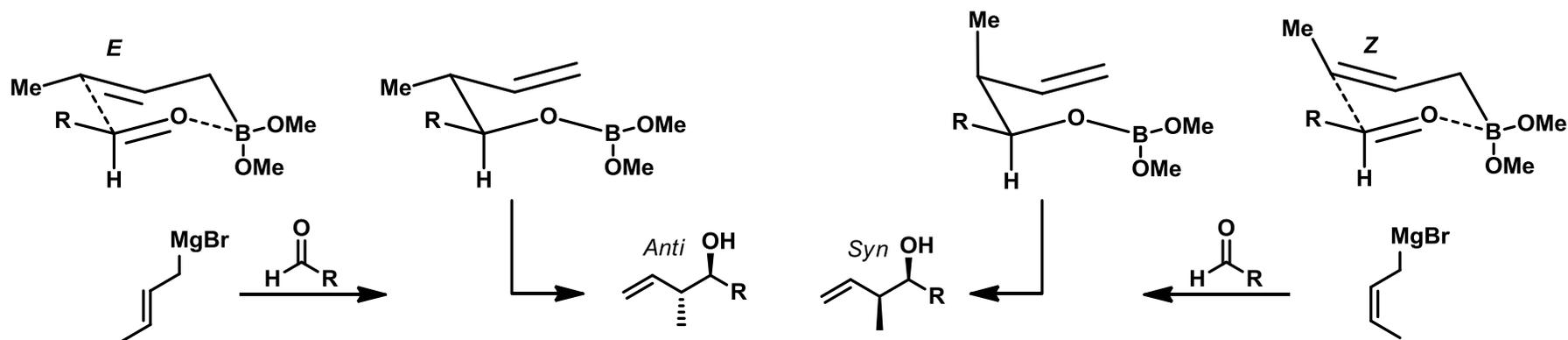
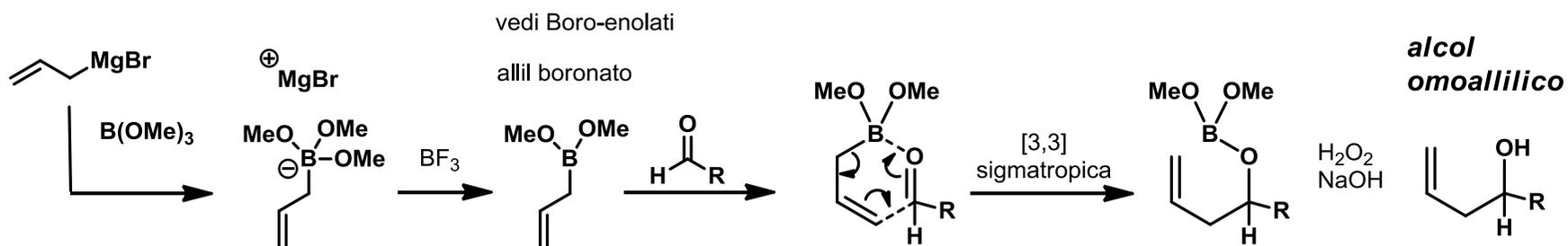
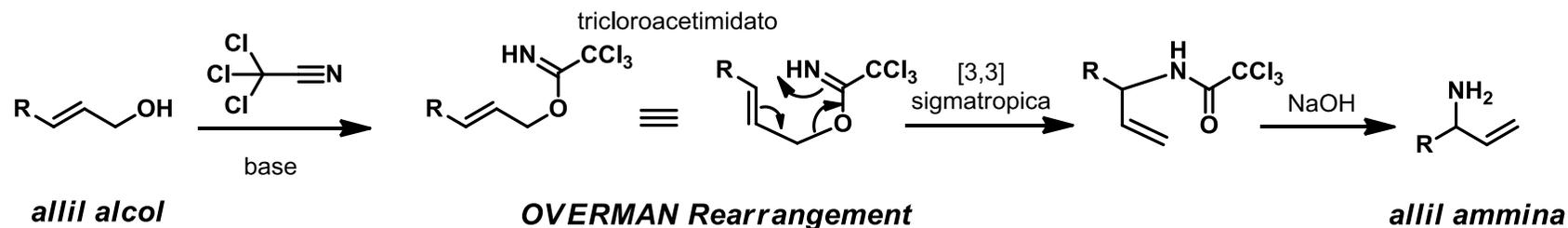


**dictiopterene D**  
feromone rilasciato da *Feoficee*  
(alghe brune femmina)  
per attrarre gameti maschili



feromone inattivo

alcuni casi di [3,3]-sigmatropica



un'estremità del legame sigma rimane legata allo stesso gruppo e l'altra estremità è indotta termicamente a migrare in 3

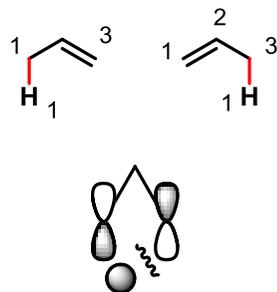
sigmatropica **[1.3]H termica**

**soprafacciale**

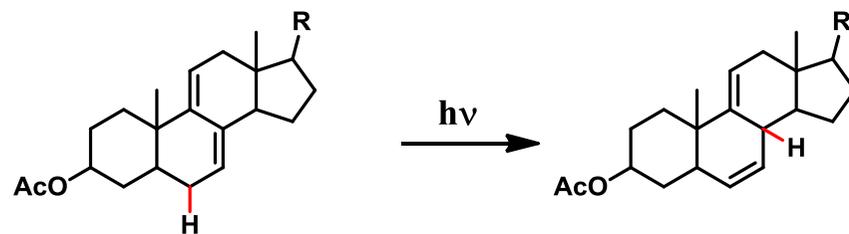
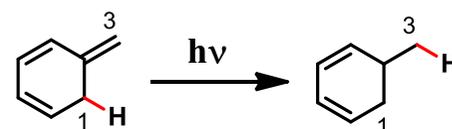
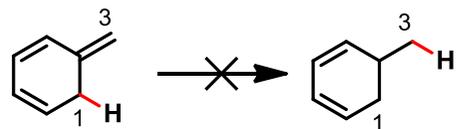
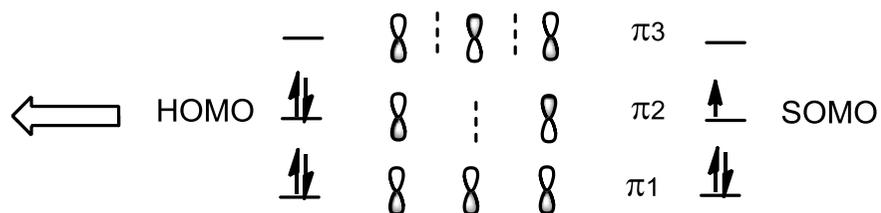
*impedita per simmetria*

**antarafacciale**

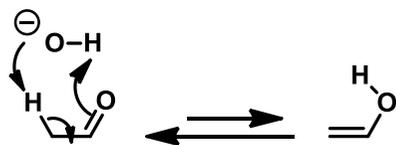
*impedita per geometria*



la reazione può essere descritta come la migrazione di un protone (o un H radicale) da una estremità all'altra del sistema allilanionico (o radicalico).

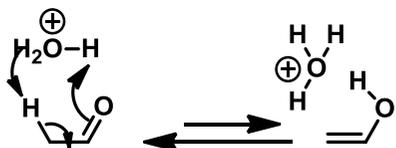


*shift prototropico*

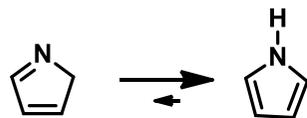
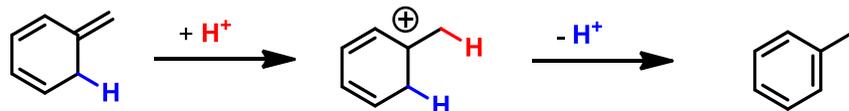


l'enolizzazione è un processo reale semplicemente **non avviene in modo concertato**

in assenza di catalisi acida o basica gli enoli sono termicamente stabili



1,3 H shift prototropico

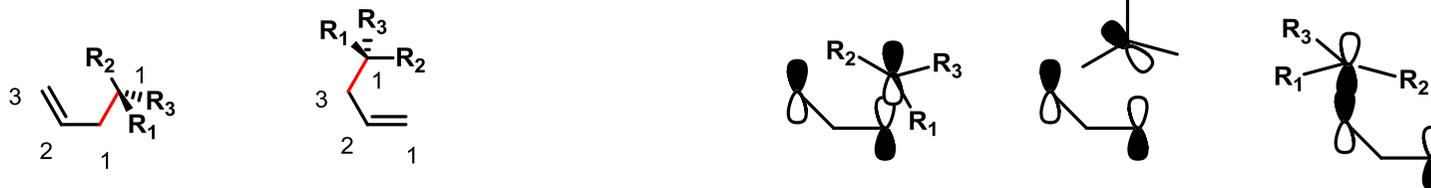


non aromatico

aromatico

1,5 H shift prototropico

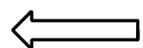
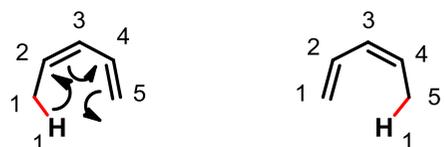
**[1,3] C termica**



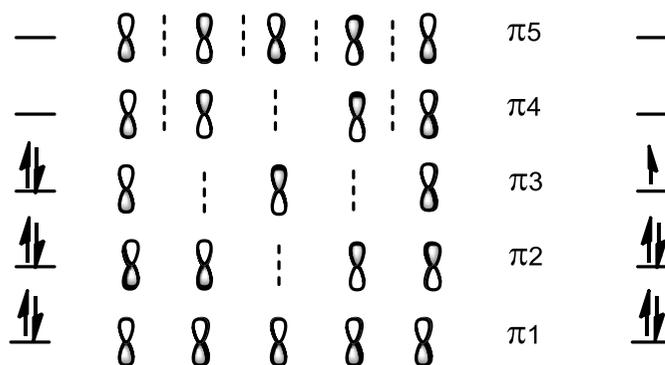
un'estremità del legame sigma rimane legata allo stesso gruppo e l'altra estremità è indotta termicamente a migrare in 5

**[1,5] H termica**

la reazione può essere interpretata come la migrazione di un protone (o un H radicale) da un'estremità all'altra del sistema 2,4-pentadienilanonico (o radicalico)



HOMO



SOMO

un numero dispari di nodi  
inverte la simmetria  
alle estremità

un numero pari di nodi  
conserva la simmetria  
alle estremità

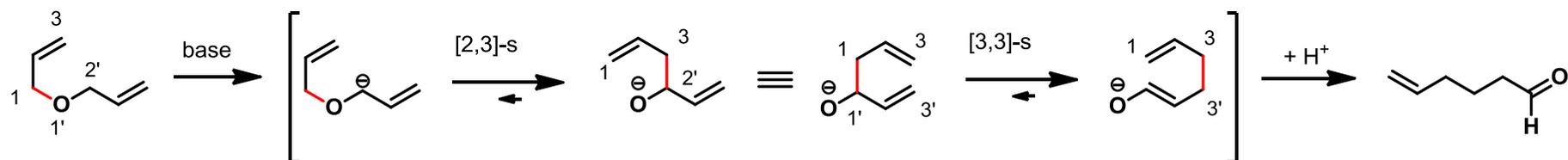
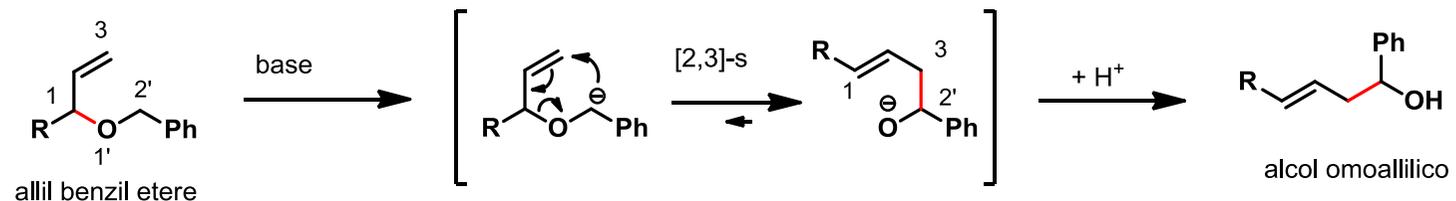
migrazione **soprafacciale**

### [2.3] sigmatropica

nello stato di transizione sono coinvolti 6 elettroni  $\pi$  , ma distribuiti su cinque atomi

#### [2,3]-Wittig rearrangement

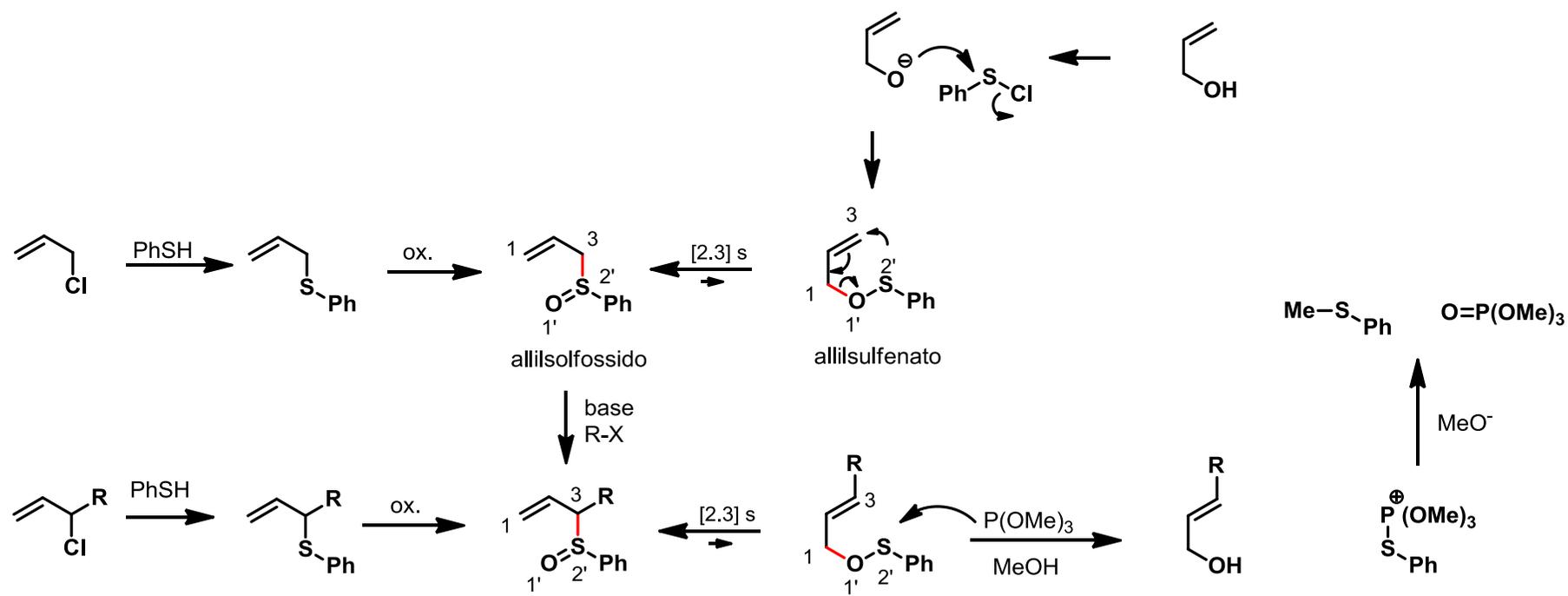
intermedio di reazione carbanionico instabile  
diventa un ossianione più stabile

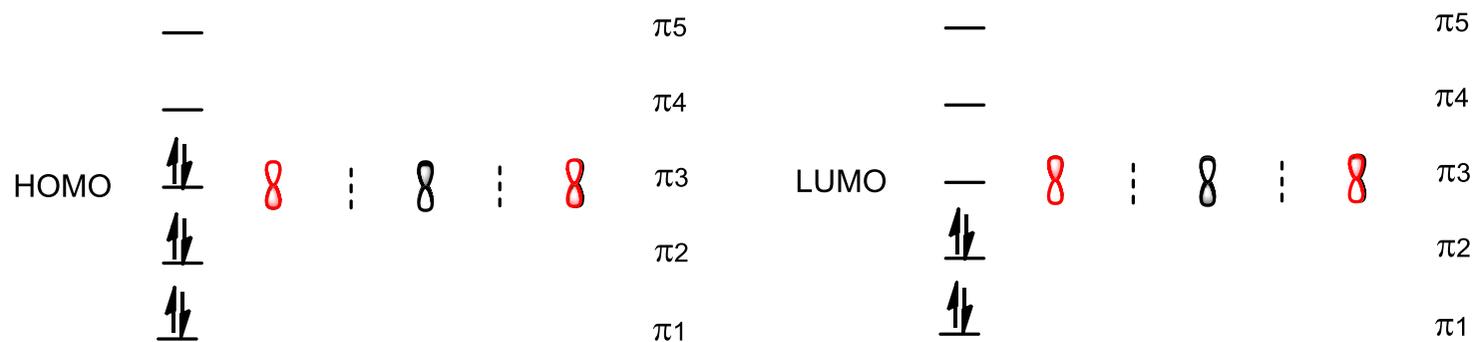
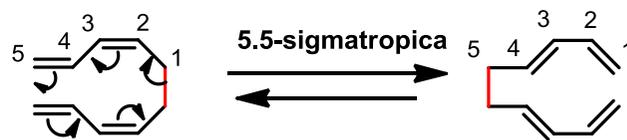


[2.3] sigmatropica

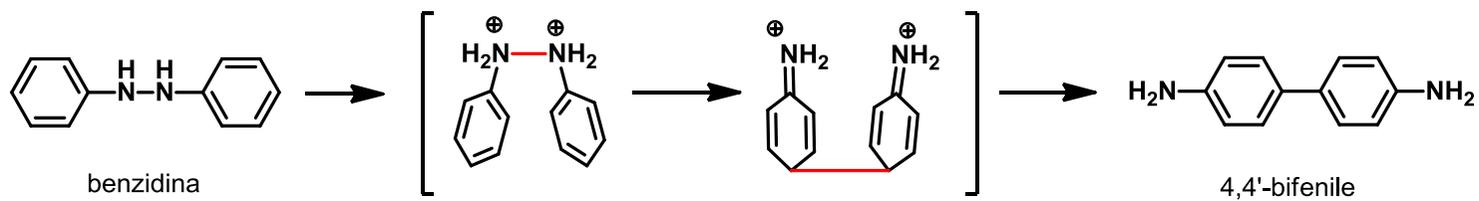
con stato di transizione neutro

[2,3]-Mislow-Evans rearrangement



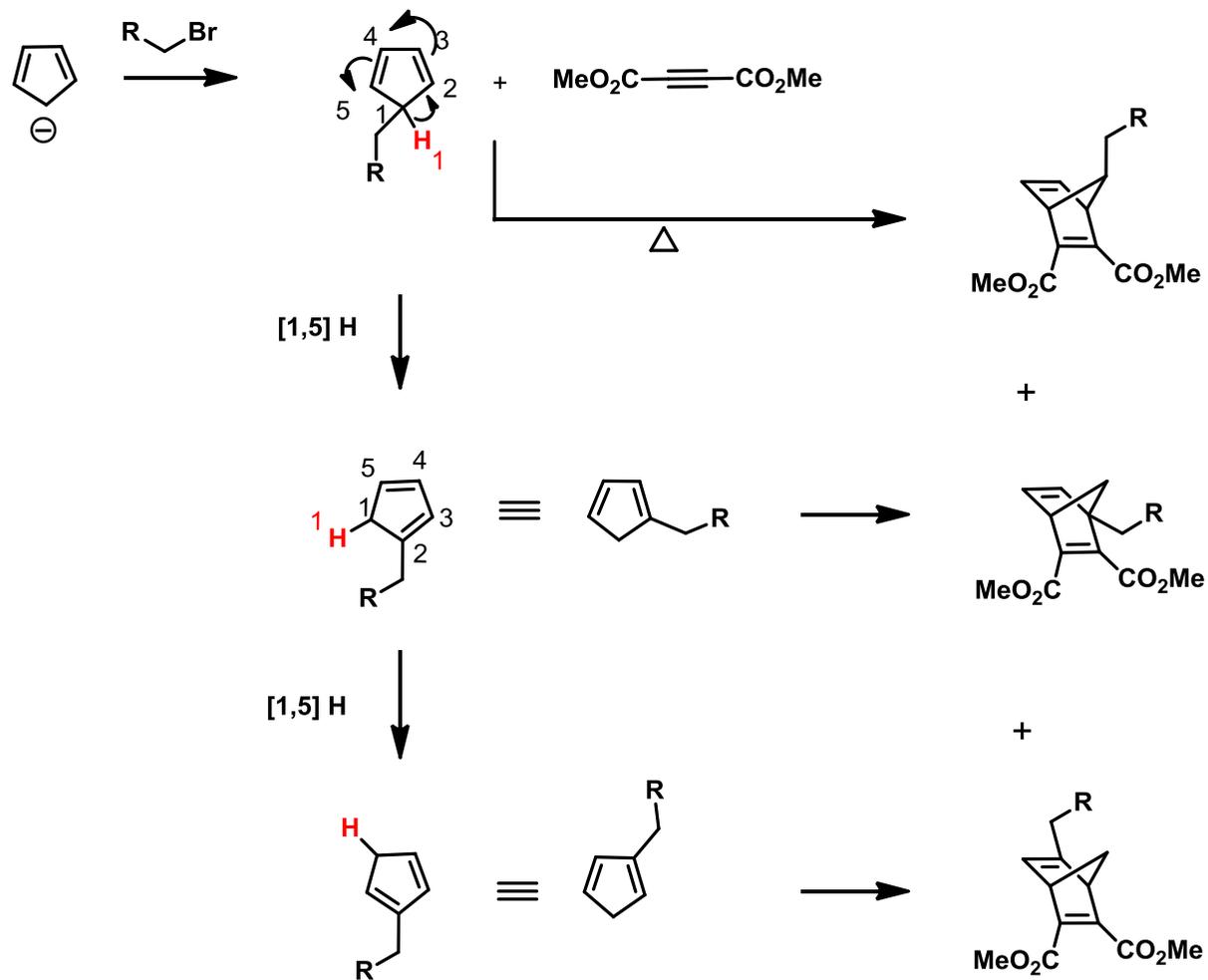


**trasposizione benzidinica**



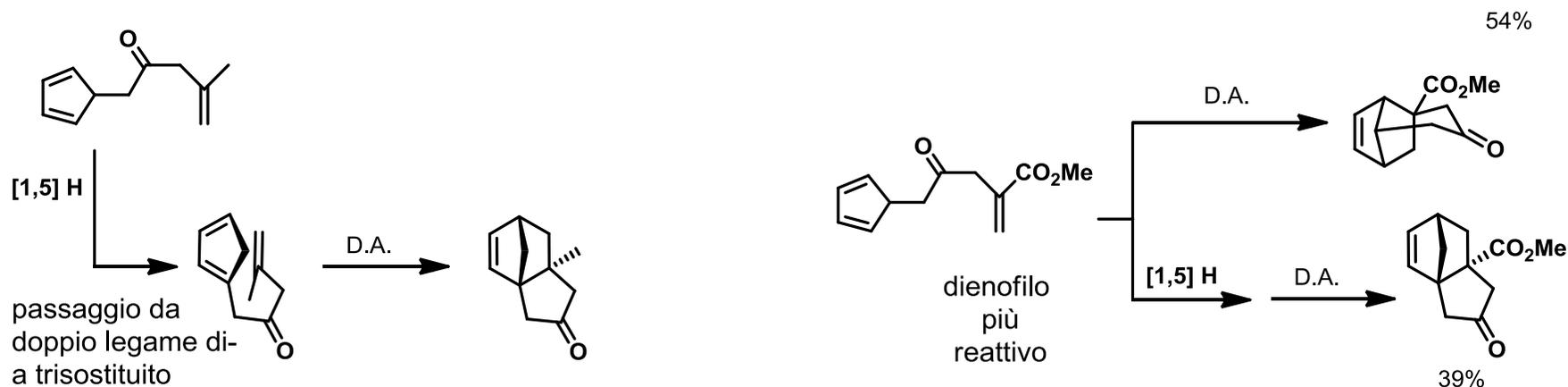
migrazioni [1,5]H su alchil ciclopentadieni

*circumambulatory rearrangements*

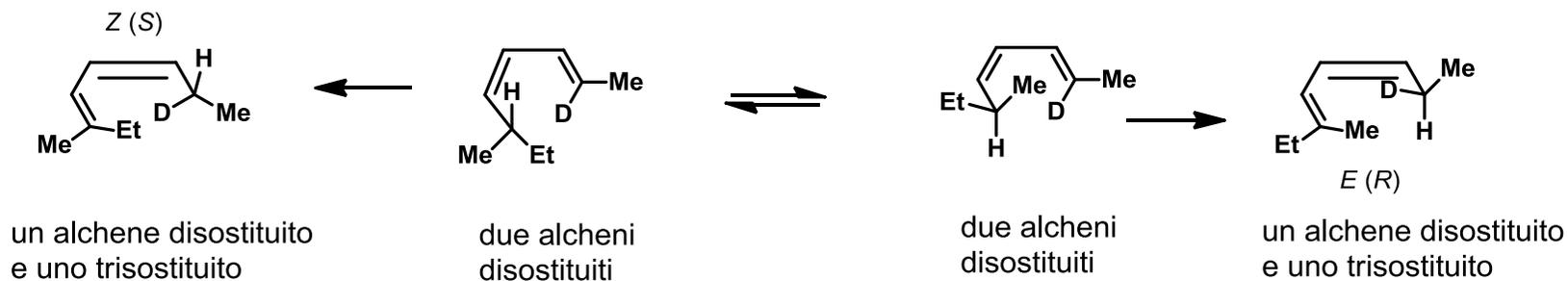


giustificano la formazione di tre cicloaddotti di Diels-Alder isomerici

migrazioni [1,5]H su alchil ciclopentadieni  
seguite da Diels-Alder intramolecolare

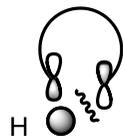


Il tipo di stereochimica che si osserva nei prodotti è in accordo con un processo di migrazione [1,5] H sigmatropica **soprafacciale**

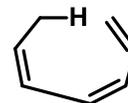
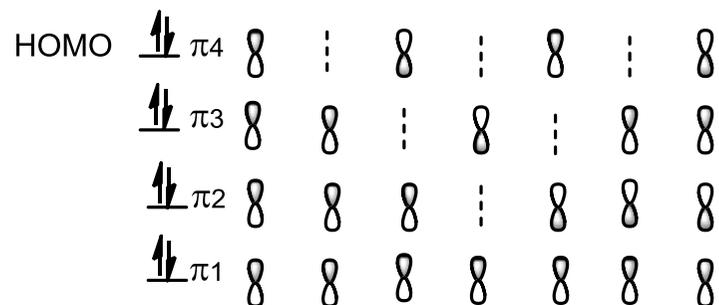


un'estremità del legame sigma rimane legata allo stesso gruppo e l'altra estremità è indotta termicamente a migrare in 7

**[1.7]H sopraffacciale**  
*impedita per simmetria*



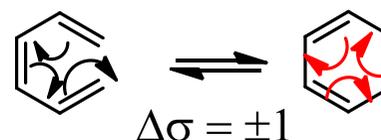
**[1.7]H antarafacciale**  
*permessa per simmetria e per geometria*



**[1,7] H shift termico antarafacciale:**

la flessibilità della lunga catena carboniosa permette il trasferimento.

REAZIONI ELETTROCICLICHE

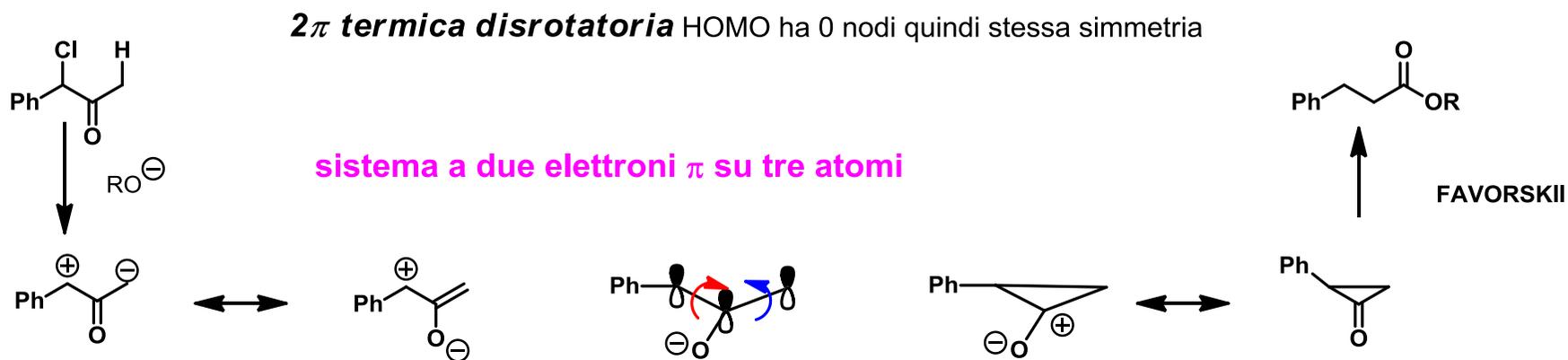


HOMO del diene (poliene) contiene gli elettroni  $\pi$  a più alta energia.

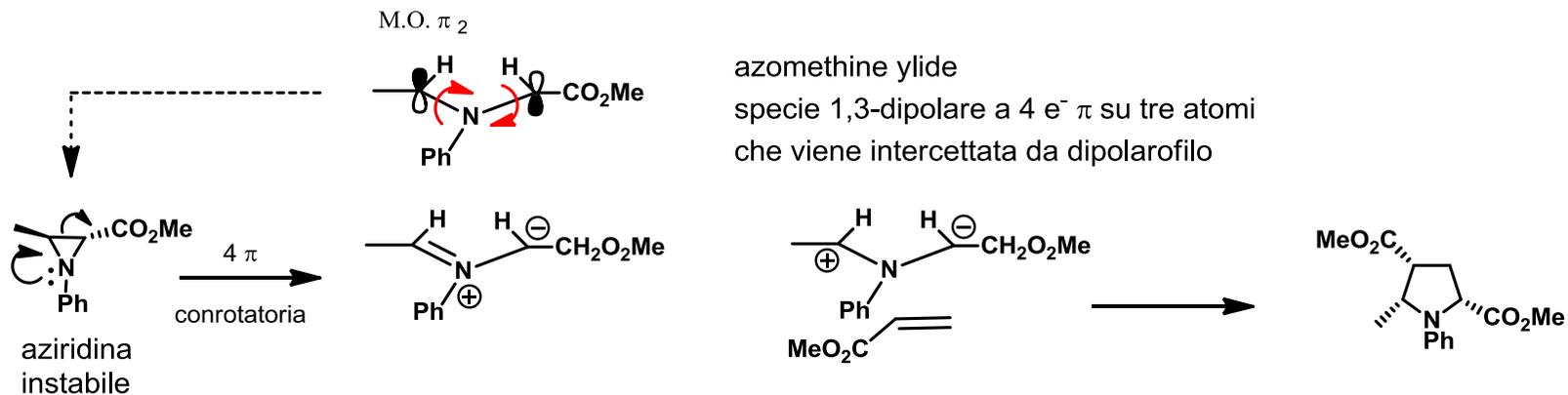
Tali elettroni rappresentano, per la molecola, ciò che gli elettroni di valenza rappresentano per un atomo.

Quando avviene una reazione elettrociclica, i due carboni alle estremità del sistema  $\pi$  devono ruotare in maniera sincrona lungo l'asse del doppio legame.

La rotazione, conrotatoria o disrotatoria, consente agli orbitali p di sovrapporsi e dopo reibridazione di formare il nuovo legame sigma.

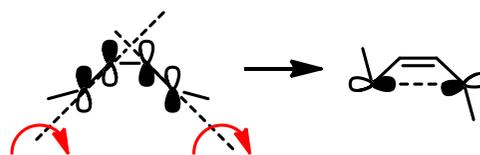
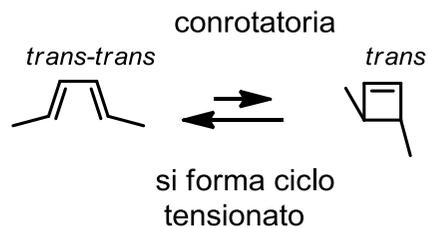


$4\pi$  termica conrotatoria HOMO ha 1 nodo quindi simmetria opposta **sistema a quattro elettroni  $\pi$  su tre atomi**

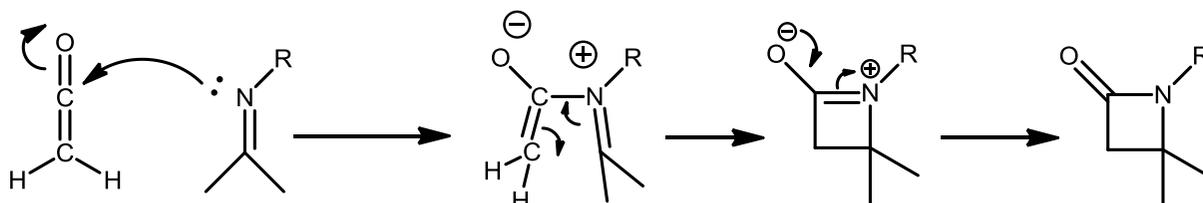


$4\pi$  termica conrotatoria

**sistema a quattro elettroni  $\pi$  su quattro atomi**



E' la simmetria degli orbitali che determina il tipo di movimento conrotatorio o disrotatorio.

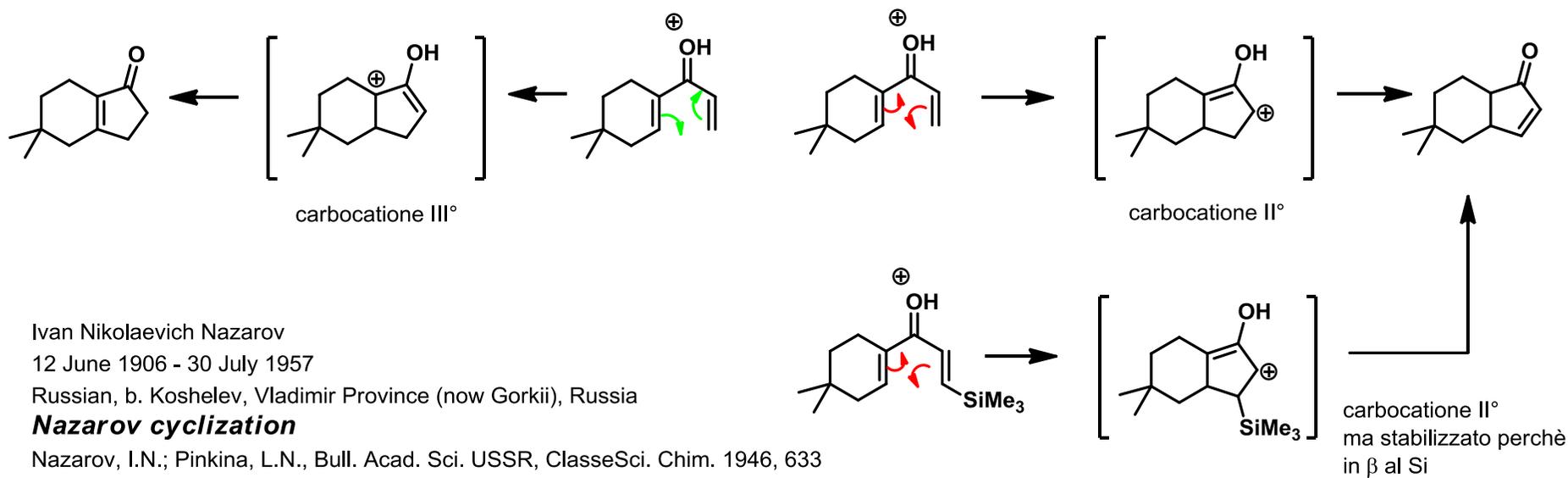
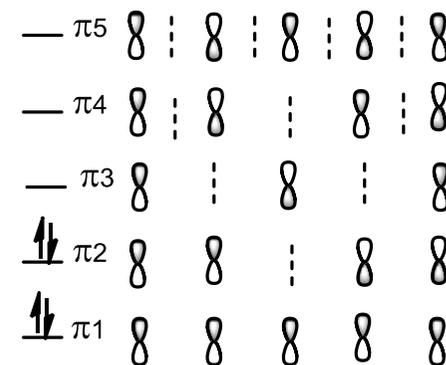
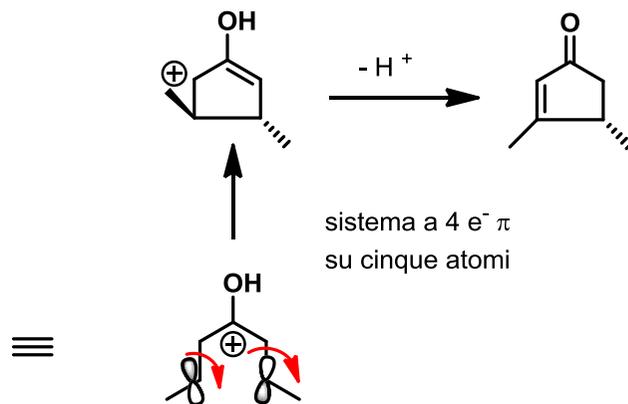
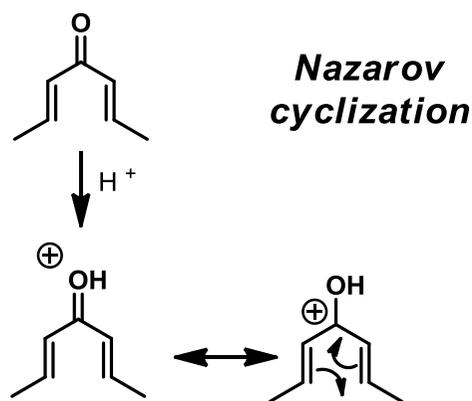


**KI-S Ketene Imine  
Staudinger reaction**

elettrociclica  $4\pi$  o cicloaddizione  $2\pi + 2\pi$  o nessuna delle due?

$4\pi$  termica conrotatoria

sistema a quattro elettroni  $\pi$  su cinque atomi



Silicon directed Nazarov Reaction

Ivan Nikolaevich Nazarov

12 June 1906 - 30 July 1957

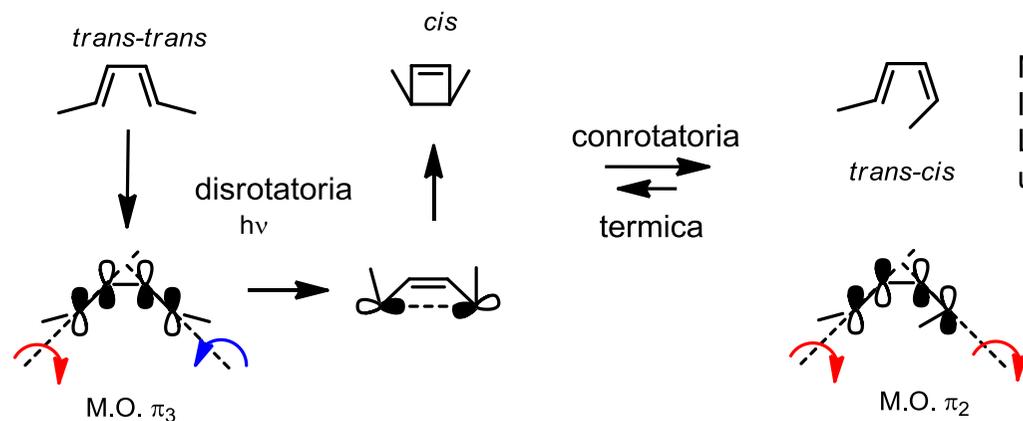
Russian, b. Koshelev, Vladimir Province (now Gorkii), Russia

**Nazarov cyclization**

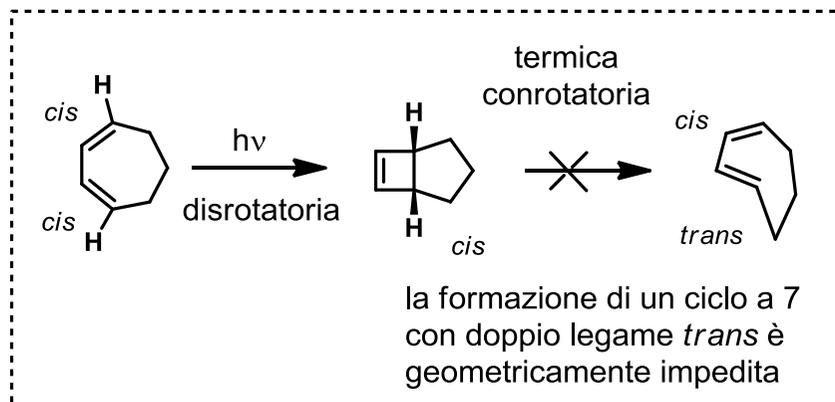
Nazarov, I.N.; Pinkina, L.N., Bull. Acad. Sci. USSR, ClasseSci. Chim. 1946, 633

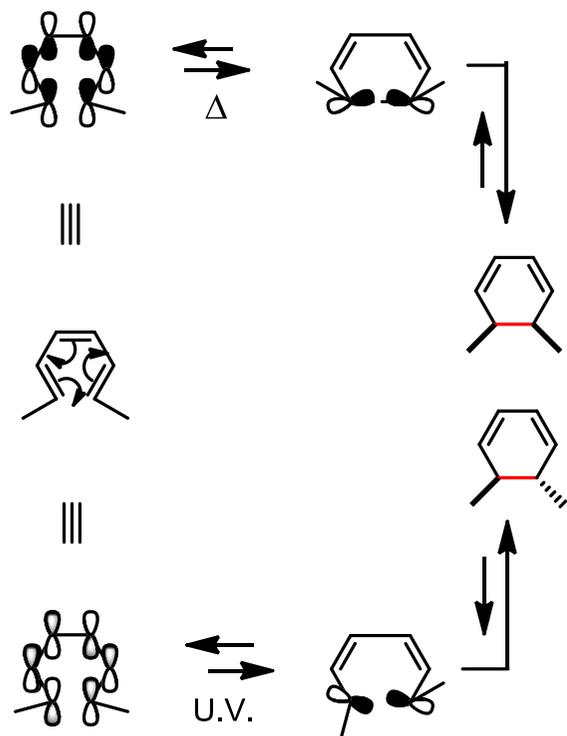
(see Chem. Abs. 1948, 42, 7731i)

**4π foto disrotatoria** HOMO ha 2 nodi quindi stessa simmetria



Mentre la termica (conrotatoria) è reversibile, la foto (disrotatoria) è irreversibile. La ragione è: un diene coniugato assorbe luce UV, il ciclobutene NO





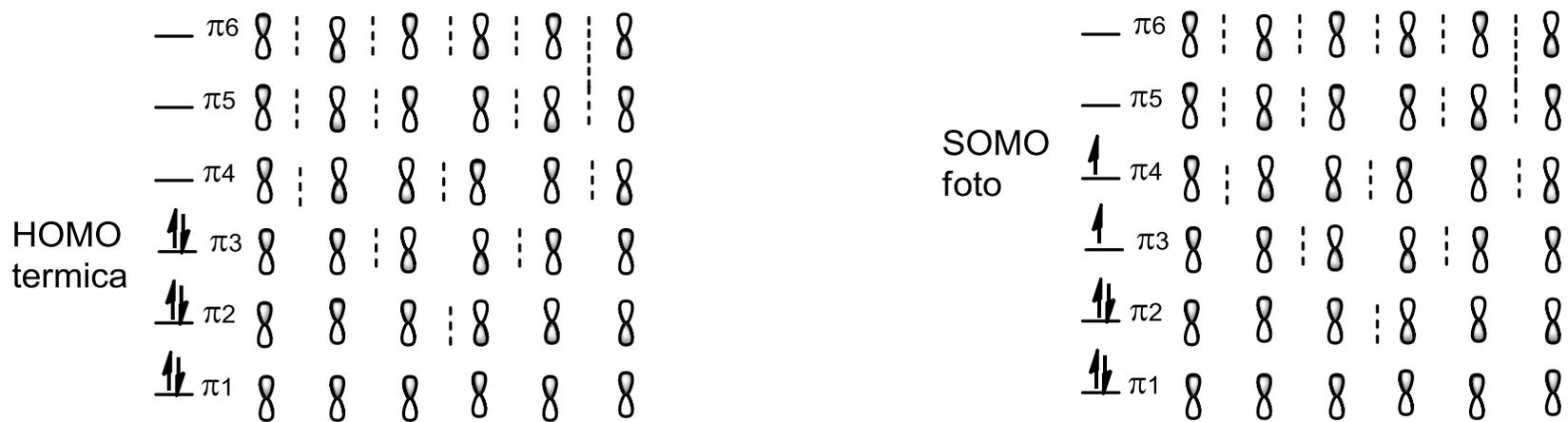
**6π termica disrotatoria**

HOMO ha 2 nodi quindi stessa simmetria

si forma ciclo non tensionato e si guadagna un legame sigma

**6π foto conrotatoria**

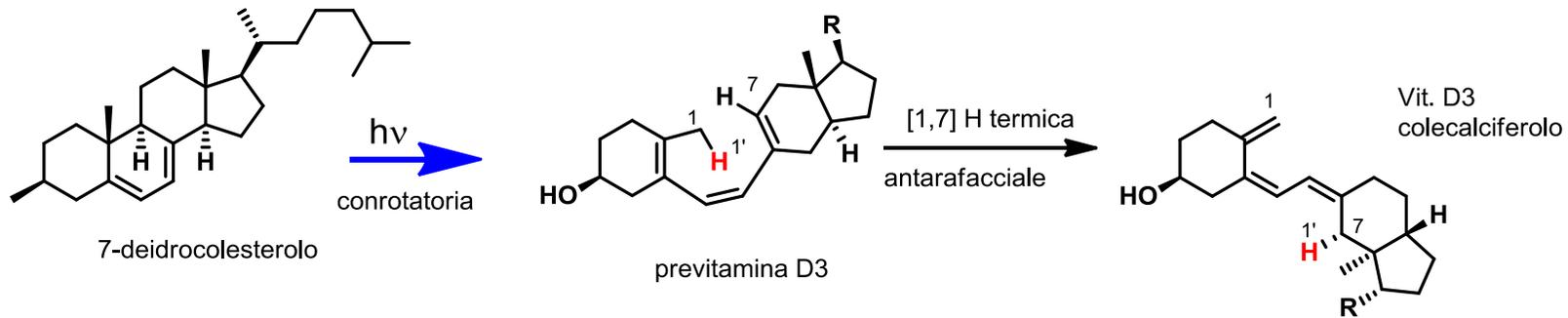
HOMO (SOMO) ha 3 nodi quindi opposta simmetria



reazioni pericicliche biologiche: formazione della VITAMINA D

nel nostro organismo

ormone che controlla il deposito di calcio nelle ossa.



6  $\pi$  foto conrotatoria

