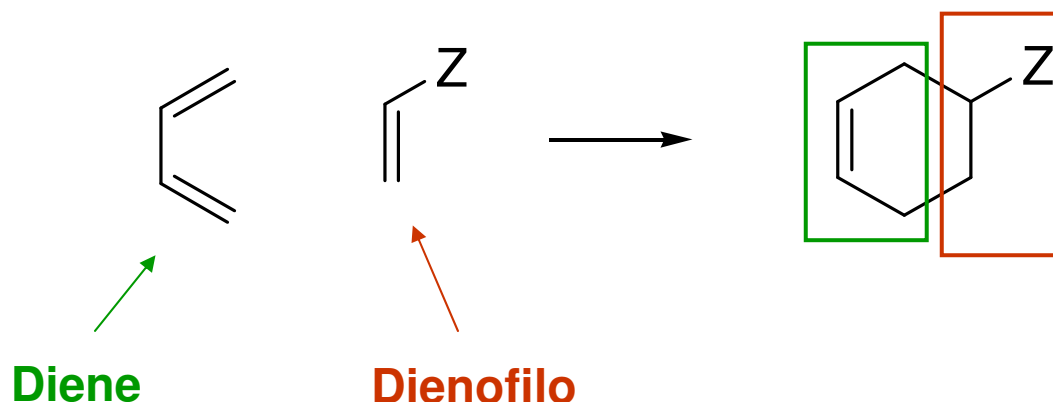


## Formazione di legami C-C: reazione di Diels-Alder

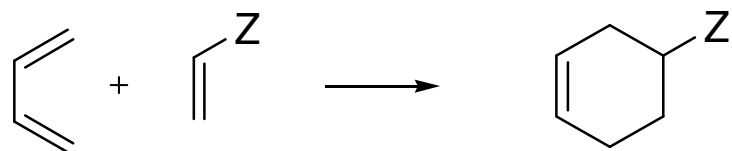


Etilene e altre olefine semplici sono dienofili poveri. La reazione procede bene con dienofili sostituiti con gruppi Z elettronattrattori o coniugati (-X, -NO<sub>2</sub>, -COR, -COOR, -CN, -CH<sub>2</sub>X, -C=C).

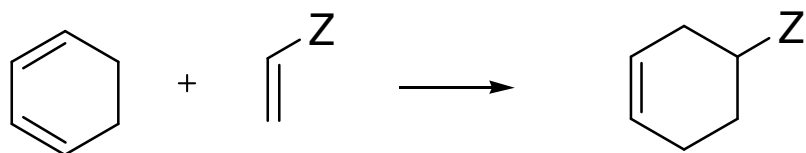
Possono essere utilizzati come dienofili alchini, benzini (*in situ*). Composti con legami doppi e tripli con eteroatomi (-CN, -N=N-, -C=O, O<sub>2</sub>).

Tutti i dieni coniugati vanno bene, possono essere utilizzati anche l'antracene (ma non benzene, naftalene e fenentrene), il furano e composti carbonilici  $\alpha,\beta$  insaturi. Sostituenti elettron-donatori accelerano la reazione.

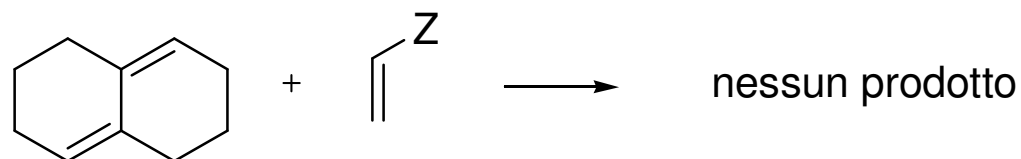
## Reazione di Diels-Alder



Reazione lenta



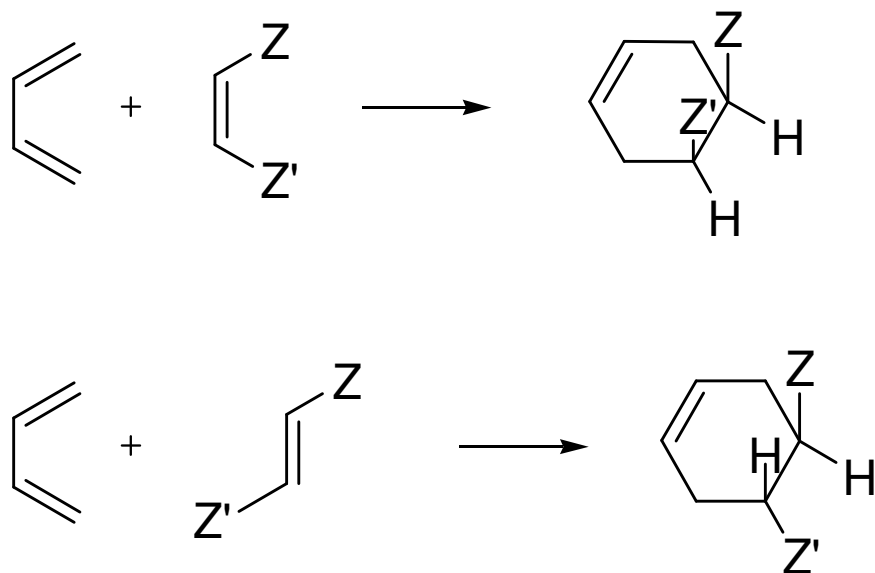
Reazione veloce



Per poter subire la reazione di Diels-Alder, il diene deve poter raggiungere la conformazione cisoide (S-cis).

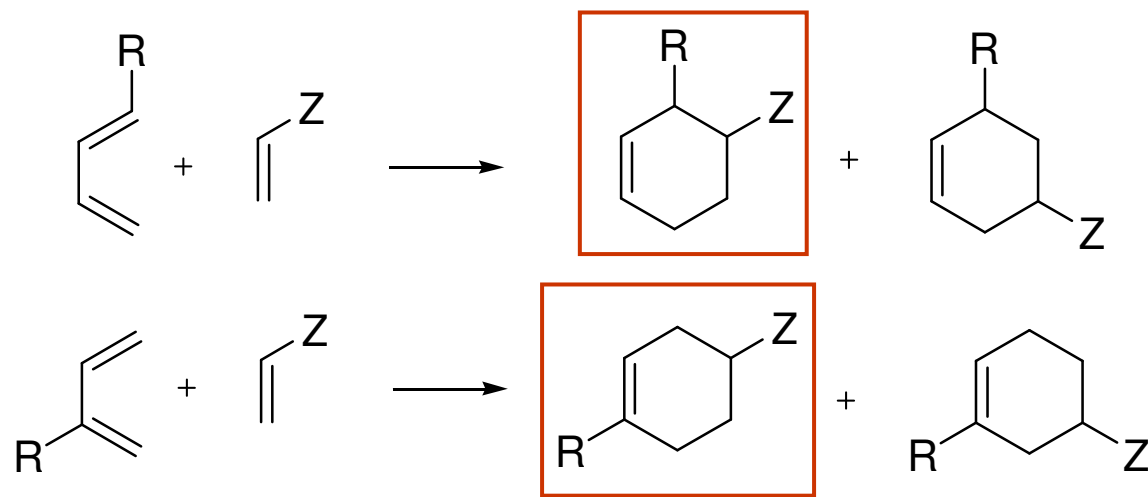


## Reazione di Diels-Alder: orientazione

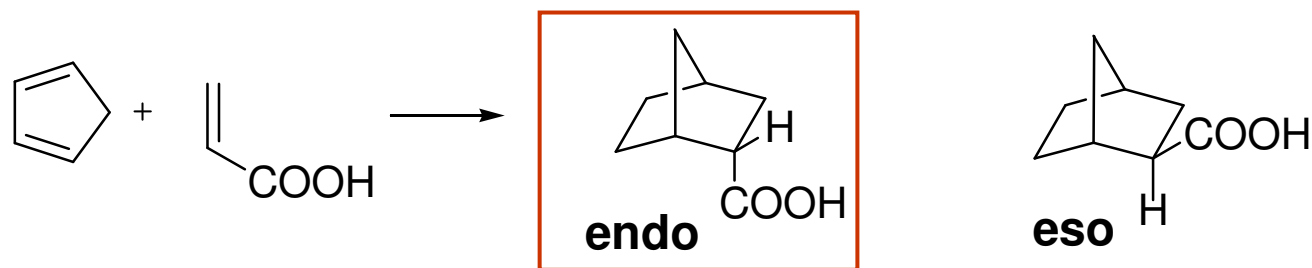


La configurazione del dienofilo (e anche del diene) viene mantenuta nei prodotti: entrambi i nuovi legami vengono formati nello stato di transizione della reazione

## Reazione di Diels-Alder: orientazione

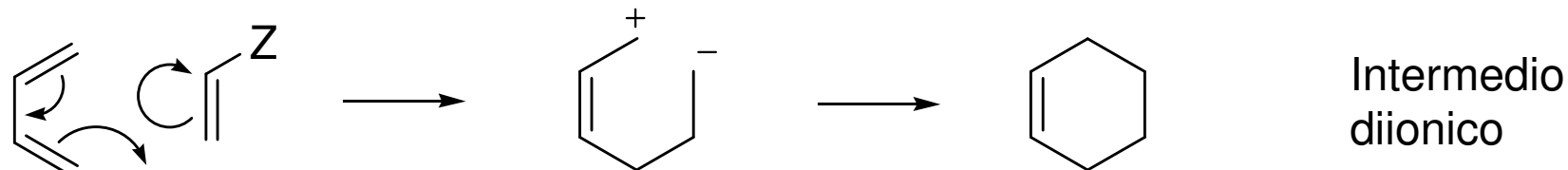
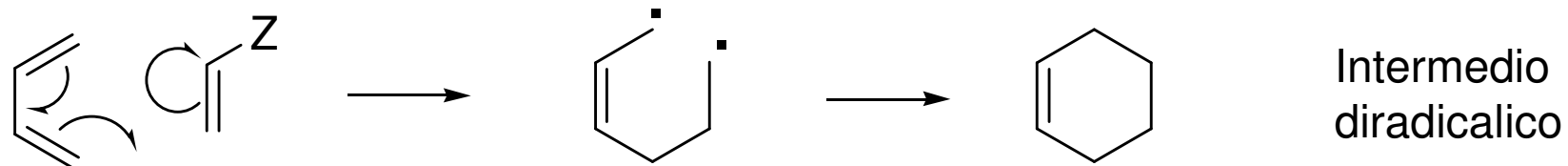
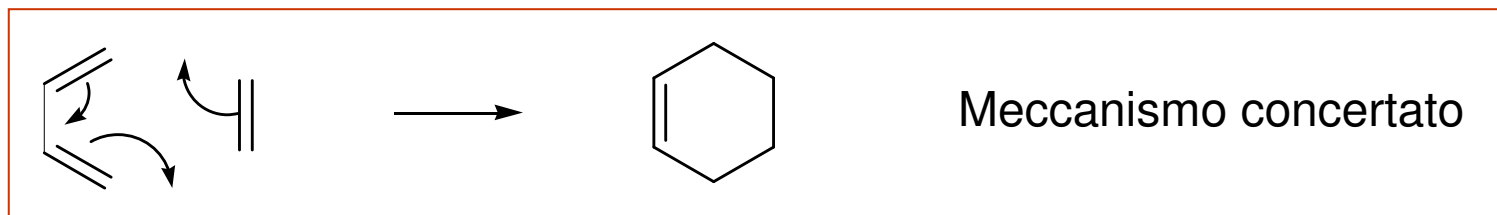


La reazione tra un diene e un dienofilo asimmetrici porta preferenzialmente alla formazione dei prodotti "orto" e "para". La selettività è molto alta se  $Z = \text{NO}_2$ .



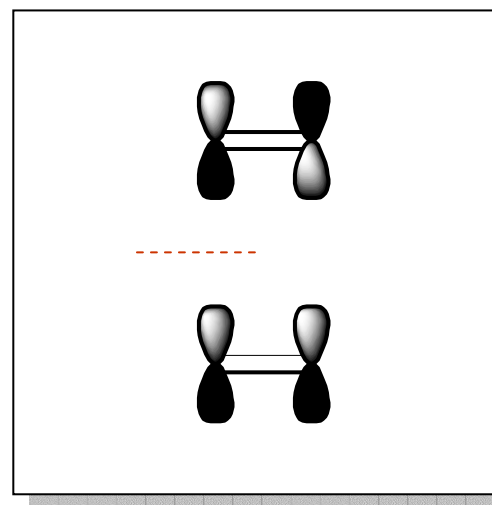
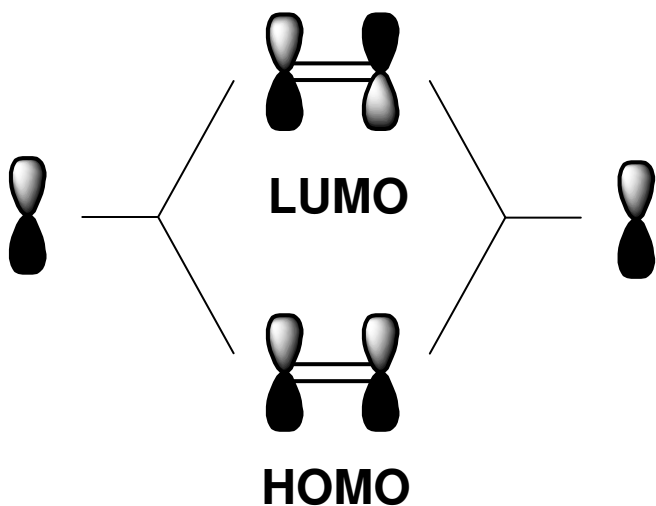
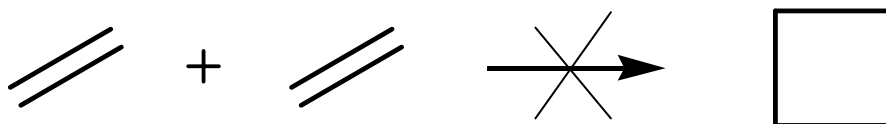
La reazione tra un diene ciclico e un dienofilo asimmetrico porta preferenzialmente alla formazione del prodotto "endo".

## Reazione di Diels-Alder: meccanismi



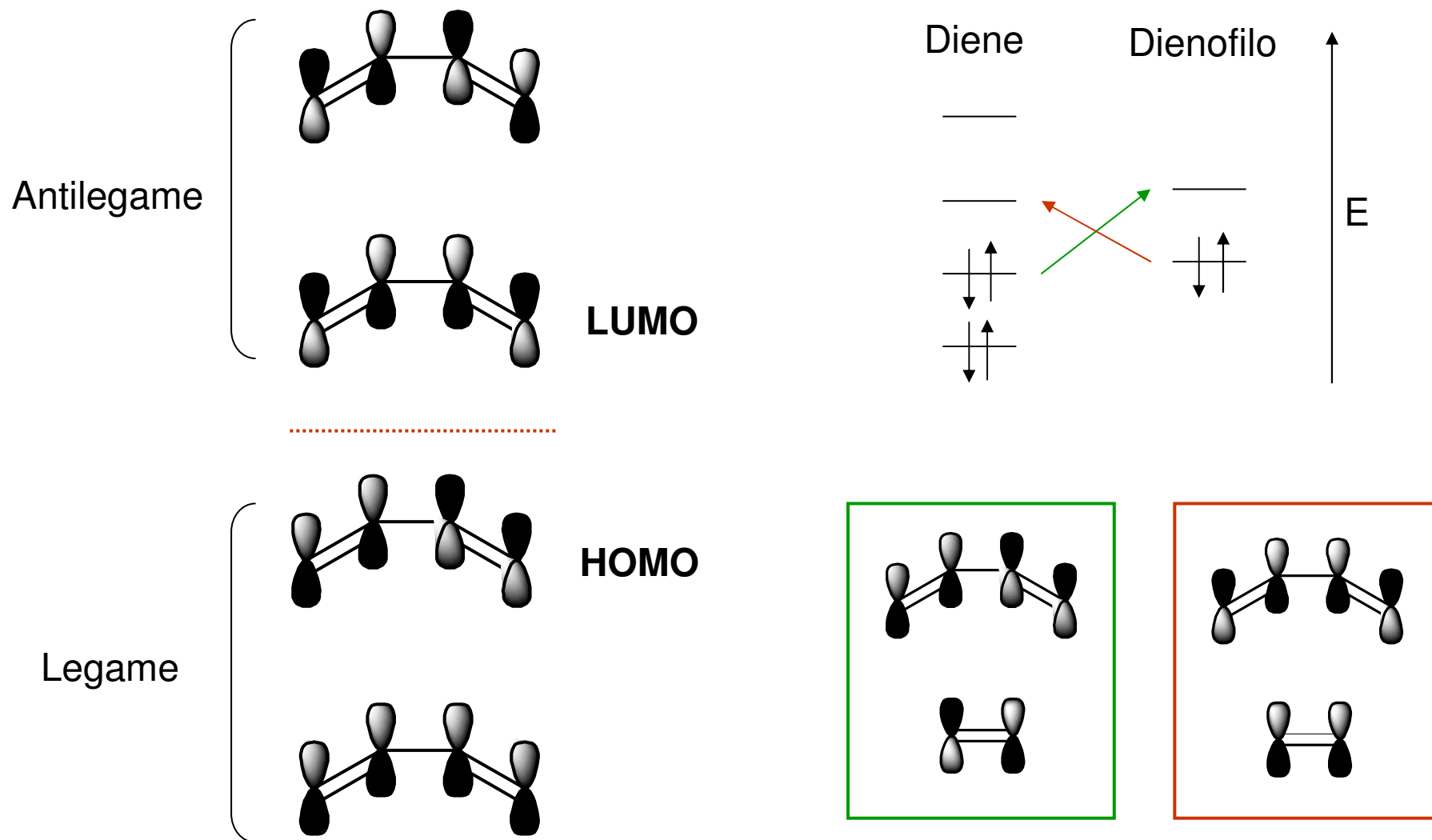
## Reazione di Diels-Alder: orbitali di frontiera

Le reazioni avvengono per **sovrapposizione** tra l'orbitale molecolare occupato a più alta energia (**HOMO**) di un reagente e l'orbitale vuoto a più bassa energia (**LUMO**) dell'altro solo se i lobi positivi e negativi di ciascun orbitale si **sovrappongono**.

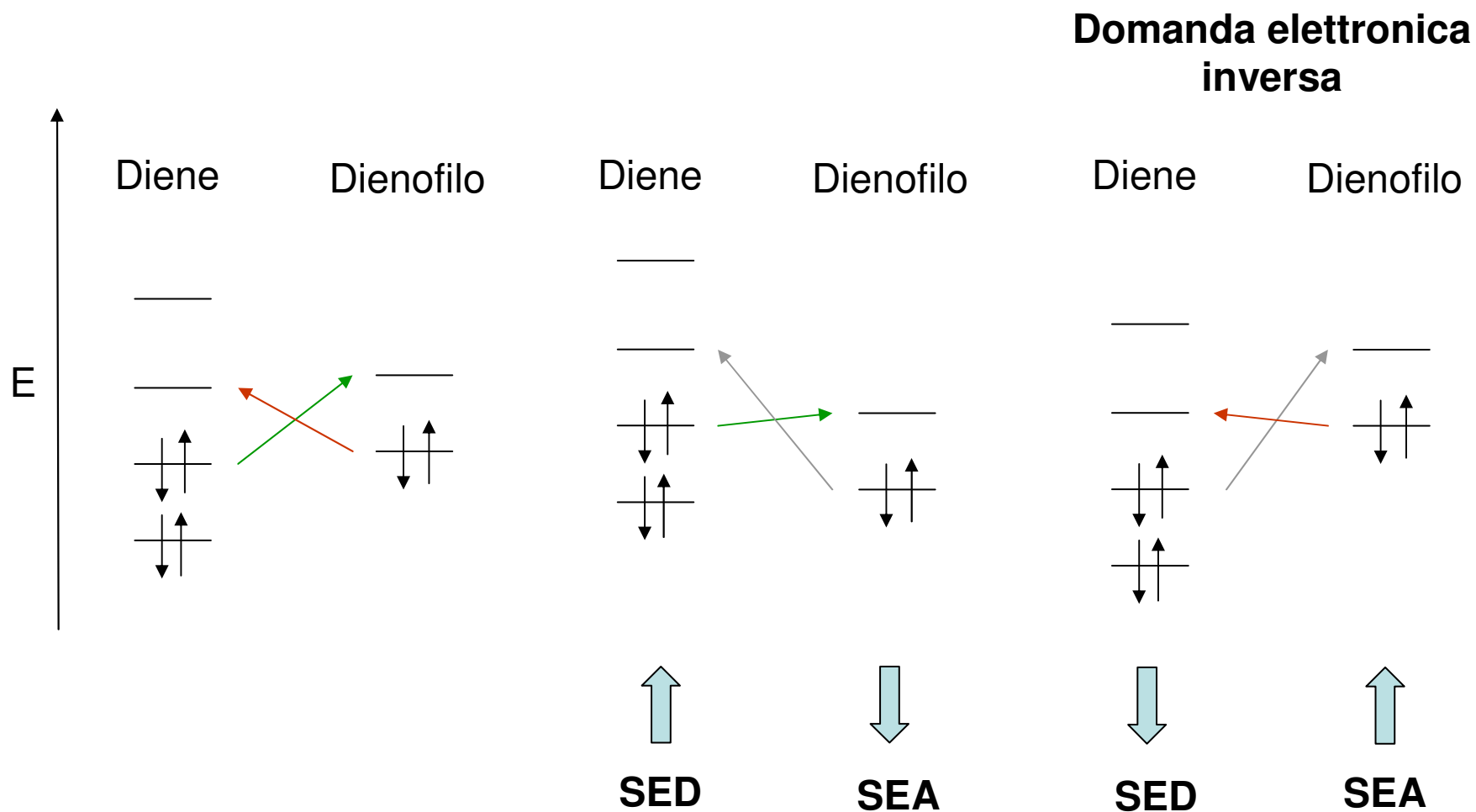


Non c'è corretta  
sovrapposizione

## Reazione di Diels-Alder: orbitali di frontiera



## Reazione di Diels-Alder: effetto dei sostituenti

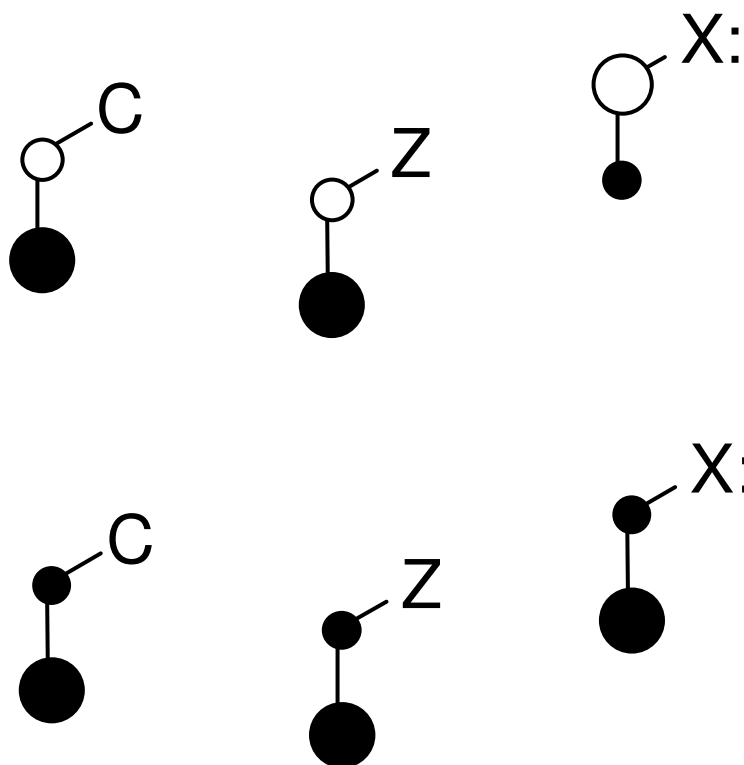




## Reazione di Diels-Alder: orientazione

I sostituenti non alterano solamente l'energia degli orbitali molecolari, ma anche la loro distribuzione.

### Effetto dei sostituenti sugli MO del dienofilo



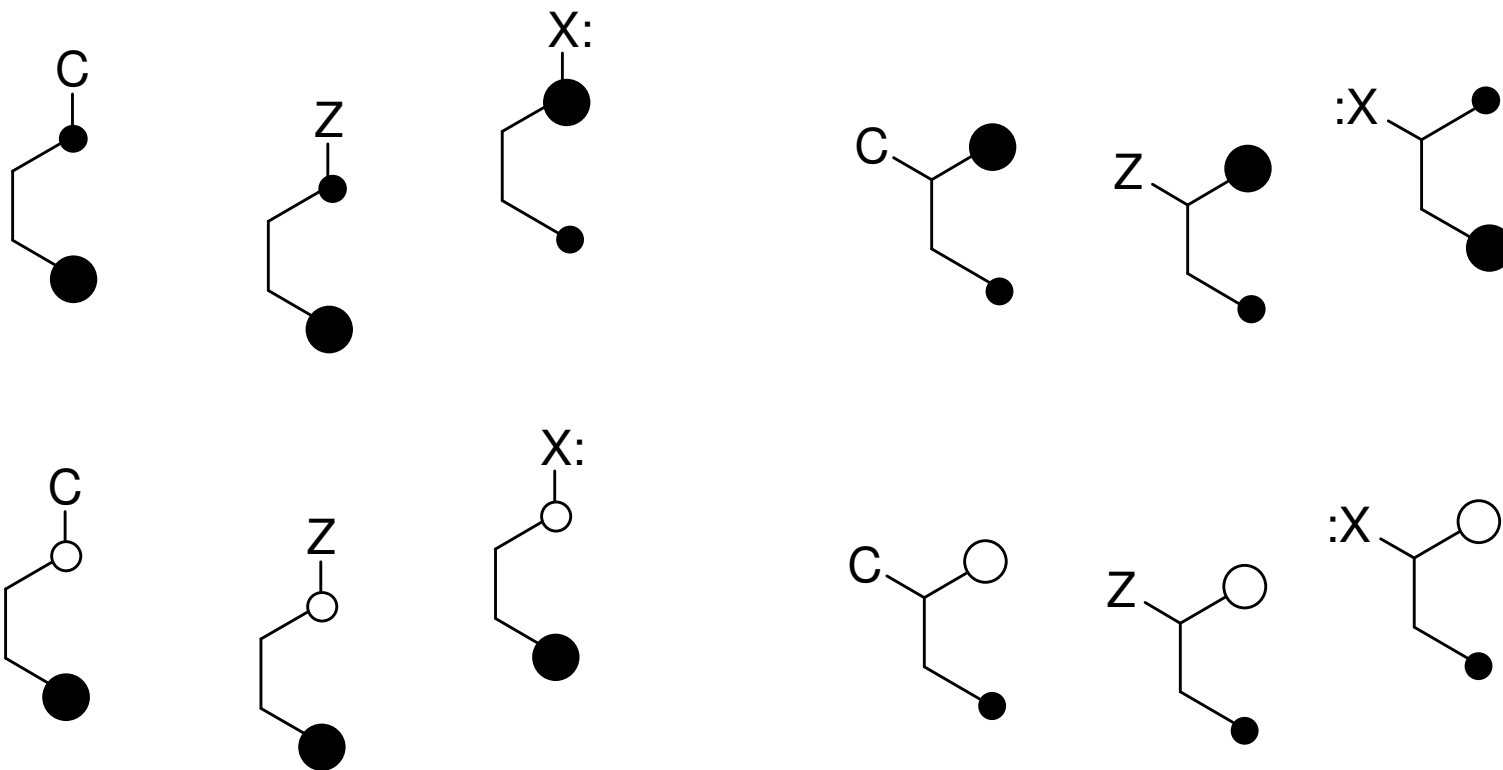
C: sost. debolmente ED

Z: sost. EA

X: Sost. fortemente ED

## Reazione di Diels-Alder:

Effetto dei sostituenti sugli MO del diene

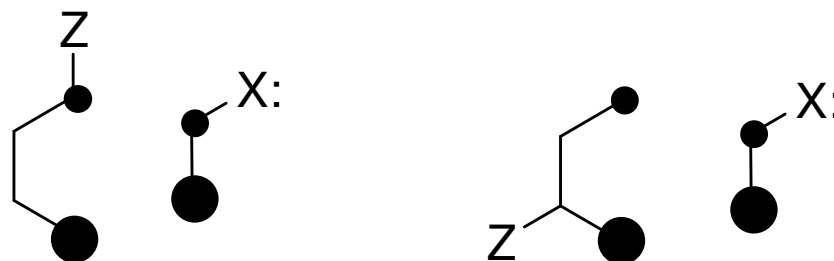


## Reazione di Diels-Alder

Domanda elettronica  
"normale"



Domanda elettronica  
inversa



## Reazione di Diels-Alder: selettività endo-eso

