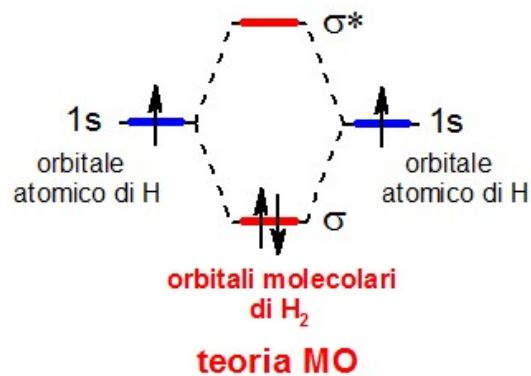
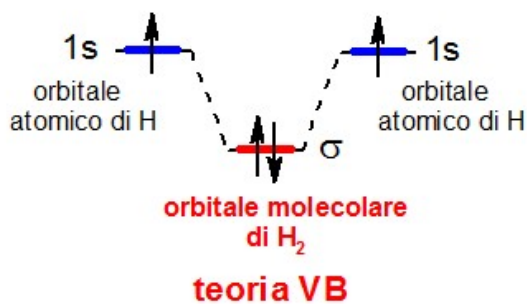
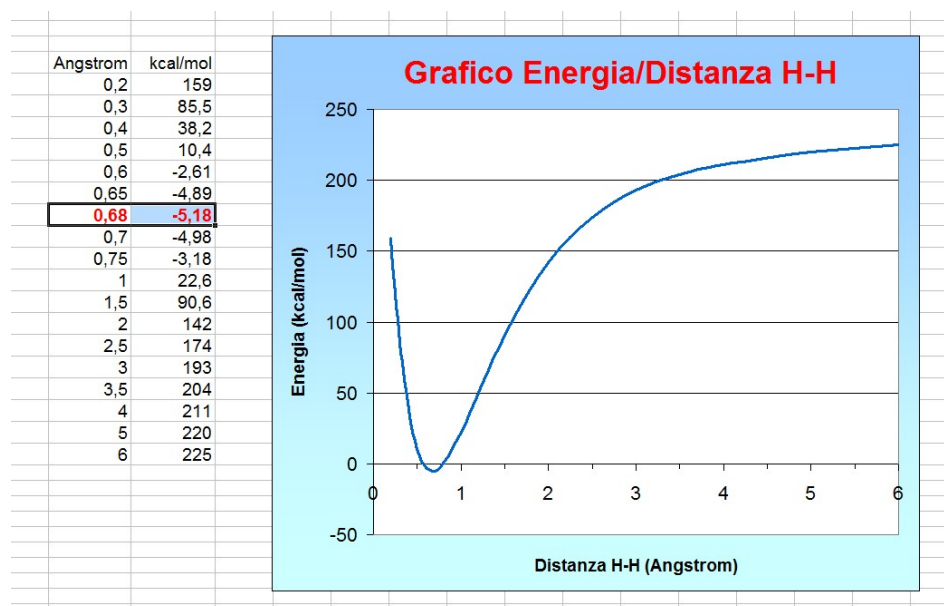


Chimica al computer

Modellistica Molecolare con ArgusLab

1^ Lezione - Legame covalente: H₂

- 1) ArgusLab: <http://www.arguslab.com/>
- 2) Creare la molecola H₂
- 3) Misurare la distanza tra gli atomi
- 4) Ottimizzare la geometria della molecola col metodo UFF e AM1
- 5) Descrivere il legame covalente secondo le due teorie VB e MO
- 5) Creare gli orbitali molecolari
- 6) Calcolare l'energia della molecola per diverse lunghezze di legame H-H
- 7) Disegnare il grafico Energia della molecola H₂ contro Lunghezza del legame H-H



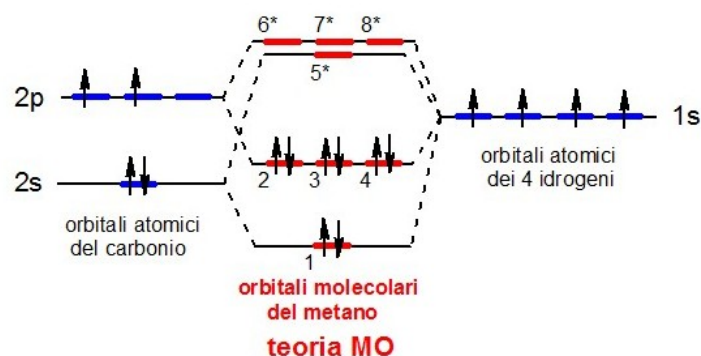
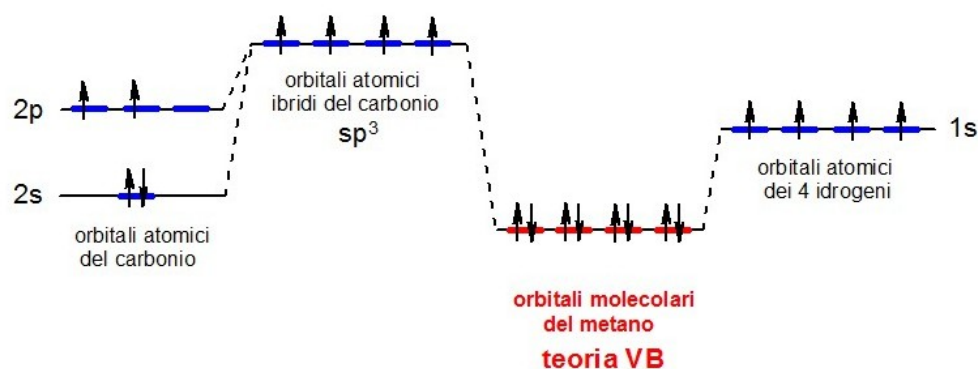
Distanza H-H	$\Delta H_{\text{formazione}}$
6,0 A	225 kcal/mol
5,0 A	220 kcal/mol
4,0 A	211 kcal/mol
3,5 A	204 kcal/mol
3,0 A	193 kcal/mol
2,5 A	174 kcal/mol
2,0 A	142 kcal/mol
1,5 A	90,6 kcal/mol
1,0 A	22,6 kcal/mol
0,75 A	-3,18 kcal/mol
0,7 A	-4,98 kcal/mol
0,68 A	-5,18 kcal/mol
0,65 A	-4,89 kcal/mol
0,6 A	-2,61 kcal/mol
0,5 A	10,4 kcal/mol
0,4 A	38,2 kcal/mol
0,3 A	85,5 kcal/mol
0,2 A	159 kcal/mol

Chimica al computer

Modellistica Molecolare con ArgusLab

2[^] Lezione - Legame covalente: CH₄

- 1) Creare la molecola poliatomica: CH₄
- 2) Ottimizzare la geometria
- 3) Legame covalente secondo la teoria VB
- 4) Legame covalente secondo la teoria MO
- 5) Creare gli orbitali molecolari (MO)
- 6) Confronto tra teoria VB e MO

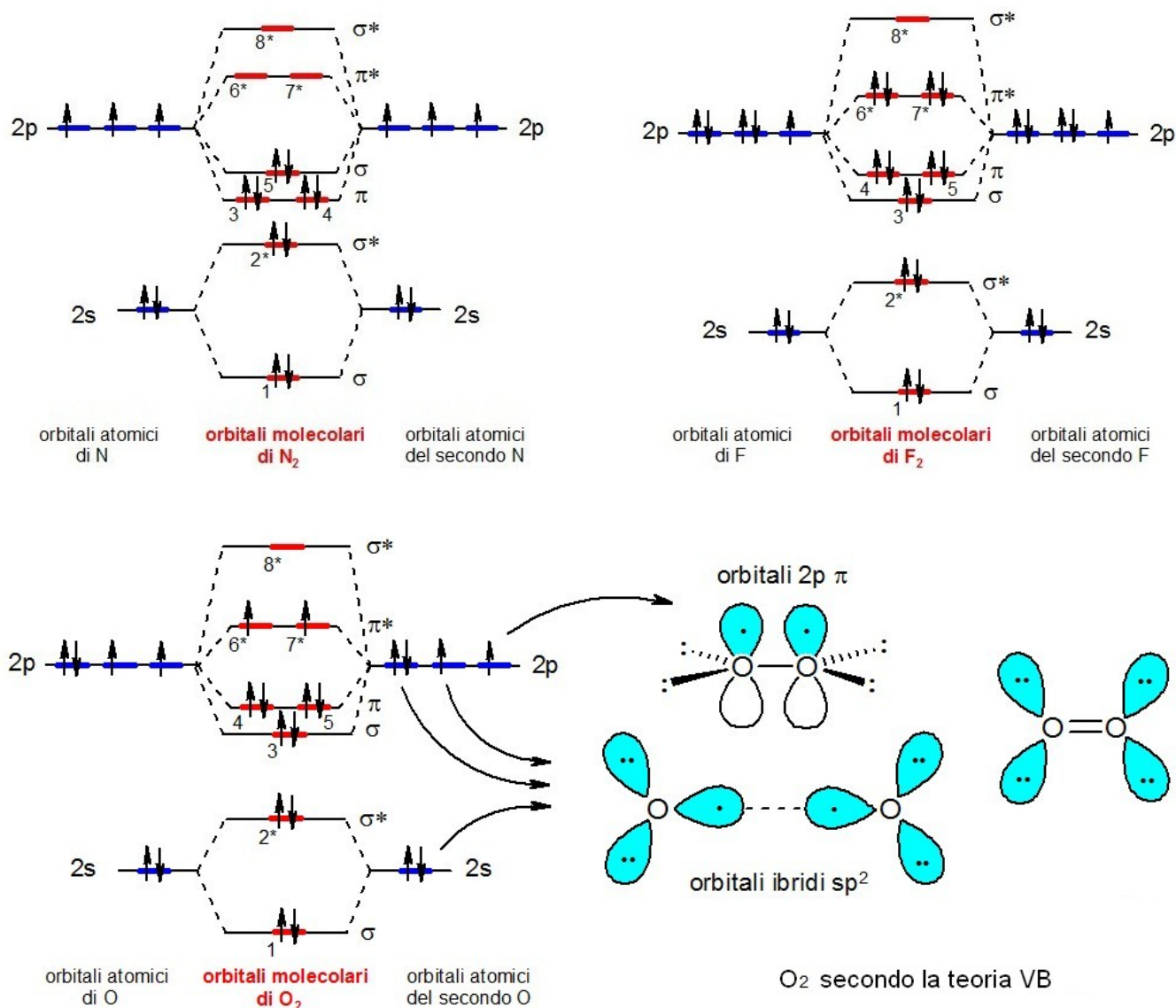


Chimica al computer

Modellistica Molecolare con ArgusLab

3[^] Lezione - Legame covalente: N₂, O₂, F₂

- 1) Creare la molecola biatomica: O₂
- 2) Ottimizzare la geometria col metodo UFF e MNDO (non riesce)
- 3) Creare la molecola biatomica: N₂
- 4) Ottimizzare la geometria col metodo UFF e MNDO
- 5) Creare gli orbitali molecolari di N₂
- 6) Creare la molecola biatomica: F₂
- 7) Ottimizzare la geometria col metodo UFF e MNDO
- 8) Creare gli orbitali molecolari di F₂
- 9) Confrontare la sequenza degli orbitali di N₂ e F₂ (orbitale 2p-sigma)
- 10) Dedurre la sequenza degli orbitali molecolari O₂ (≈ F₂)
- 11) Confrontare le teorie VB ed MO su O₂

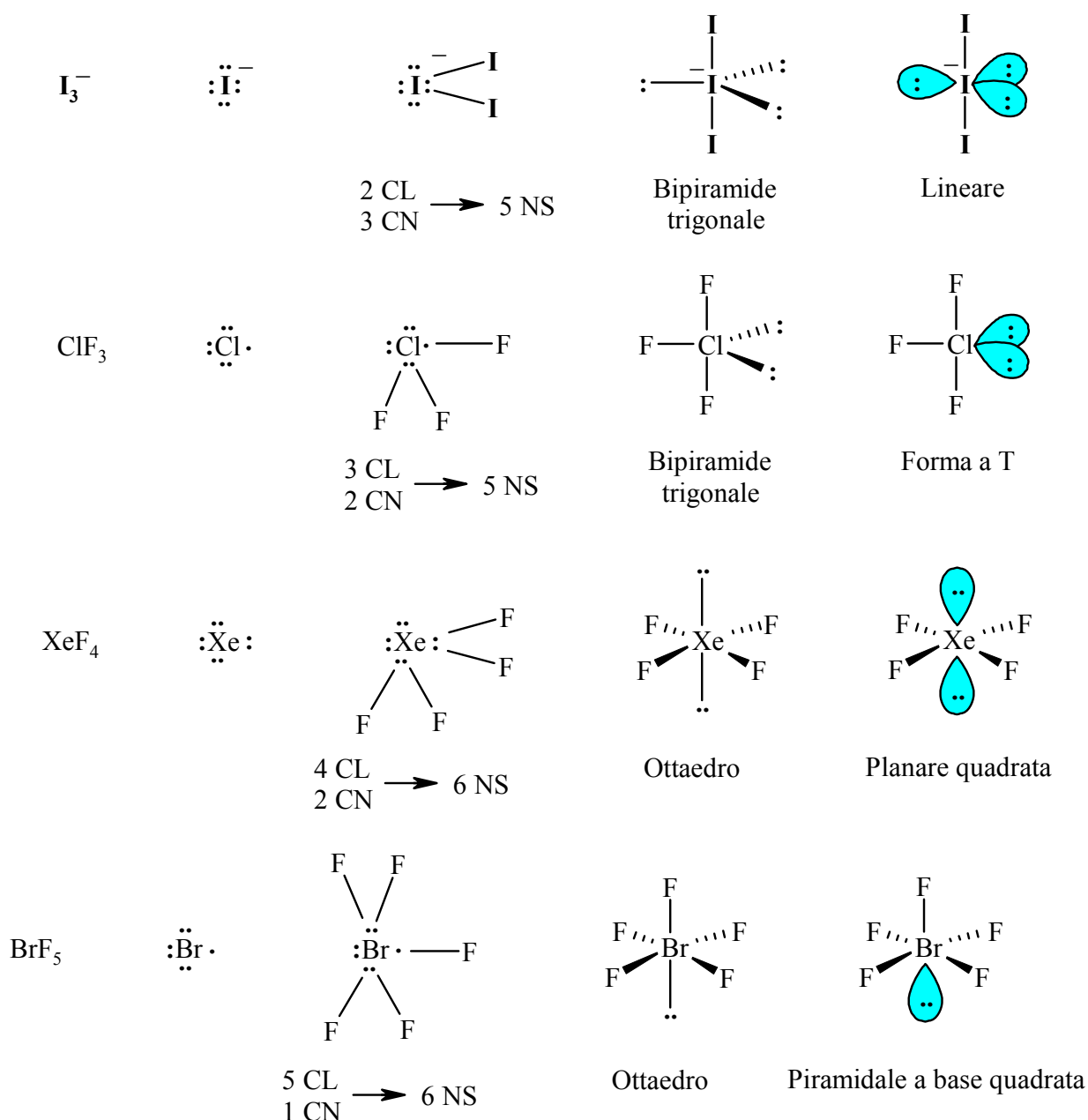


Chimica al computer

Modellistica Molecolare con ArgusLab

4^ Lezione – Teoria VSEPR

- 1) Creare la molecola di CaCl_2 (sp – lineare)
- 2) Creare la molecola di AlCl_3 (sp^2 – planare triangolare)
- 3) Creare la molecola di CH_4 (sp^3 – tetraedica)
- 4) Creare la molecola di PCl_5 (sp^3d – bpiramidale trigonale)
- 5) Creare la molecola di SCl_6 (sp^3d^2 – ottaedrica)
- 6) Sostituire uno o più legami con coppie di non legame
- 7) Determinare la struttura di quattro molecole: I_3^- , ClF_3 , XeF_4 , BrF_5



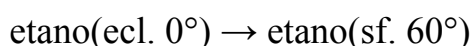
Chimica al computer

Modellistica Molecolare con ArgusLab

5^ Lezione - Conformazione degli alcani (etano)

- 1) Creare la molecola di etano
- 2) Ottimizzare la geometria (forma sfalsata 60°) e calcolare il ΔH di formazione
- 3) Misurare l'angolo diedro, l'angolo di legame e la distanza tra gli atomi
- 4) Portare l'angolo diedro a 0° (forma eclissata 0°)
- 5) Ottimizzare la geometria e calcolare il ΔH di formazione
- 6) Calcolare ΔE tra forma sfalsata ed eclissata
- 7) Calcolare la K_{eq} della rotazione: etano(ecl. 0°) \rightarrow etano(sf. 60°)
- 8) Calcolare la % di etano nella forma sfalsata

$\Delta H^\circ_{\text{formazione}}$ (sf. 60°)	-18,12 kcal/mol	
$\Delta H^\circ_{\text{formazione}}$ (ecl. 0°)	-16,69 kcal/mol	
-----	-----	
ΔE (ecl-sf)	1,43 kcal/mol	(sperimentale 2,8 kcal/mol)



$$\Delta H^\circ = \Delta H^\circ_f(\text{sf. 60°}) - \Delta H^\circ_f(\text{ecl. 0°}) = -1,43 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_{eq} \quad \ln K_{eq} = -\Delta G^\circ/RT \quad (\Delta G^\circ \approx \Delta H^\circ)$$

$$\ln K_{eq} = (1,43 \cdot 4184)/(8,314 \cdot 298) = 2,41$$

$$K_{eq} = 11,19 \quad K_{eq} = \frac{[\text{etano sf. 60°}]}{[\text{etano ecl. 0°}]} = 11,19 \quad \% \text{ etano sfalsato} = 92\% (99\%)$$

Chimica al computer

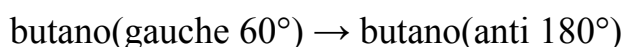
Modellistica Molecolare con ArgusLab

6^ Lezione - Conformazione degli alcani (butano)

- 1) Creare la molecola del **butano**
- 2) Ottimizzare la geometria (forma sfalsata **anti 180°**) e calcolare il ΔH di formazione
- 3) Misurare gli angoli di legame, l'angolo diedro e la distanza tra gli atomi
- 4) Portare l'angolo diedro a 120° (forma **eclissata 120°**)
- 5) Ottimizzare la geometria e calcolare il ΔH di formazione
- 6) Portare l'angolo diedro a 60° (forma sfalsata **gauche 60°**)
- 7) Ottimizzare la geometria e calcolare il ΔH di formazione
- 8) Portare l'angolo diedro a 0° (forma **eclissata 0°**)
- 9) Ottimizzare la geometria e calcolare il ΔH di formazione
- 10) Calcolare ΔE tra le varie conformazioni del butano
- 11) Calcolare la K_{eq} della rotazione tra le due forme più stabili:
butano(sf. gauche 60°) \rightarrow butano(sf. anti 180°)
- 12) Calcolare la % di butano in forma sfalsata a 180° all'equilibrio

$\Delta H^\circ_{\text{formazione}}$ (sf. anti 180°)	-29,02 kcal/mol	
$\Delta H^\circ_{\text{formazione}}$ (ecl. 120°)	-27,36 kcal/mol	
$\Delta H^\circ_{\text{formazione}}$ (sf. gauche 60°)	-28,50 kcal/mol	
$\Delta H^\circ_{\text{formazione}}$ (ecl. 0°)	-25,02 kcal/mol	

ΔE (0°-180°)	4,00 kcal/mol	(sperimentale 4,5 kcal/mol)
ΔE (60°-180°)	0,52 kcal/mol	(sperimentale 0,8 kcal/mol)



$$\Delta H^\circ = \Delta H^\circ_f(\text{ecl. } 180^\circ) - \Delta H^\circ_f(\text{ecl. } 60^\circ) = -0,8 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_{eq} \quad \ln K_{eq} = -\Delta G^\circ / RT \quad (\Delta G^\circ \approx \Delta H^\circ)$$

$$\ln K_{eq} = (0,8 \cdot 4184) / (8,314 \cdot 298) = 1,35$$

$$K_{eq} = 3,86 \quad K_{eq} = \frac{[\text{anti } 180^\circ]}{[\text{gauche } 60^\circ]} = 3,86 \quad \% \text{ butano(anti } 180^\circ) = 80\%$$

Chimica al computer

Modellistica Molecolare con ArgusLab

7^ Lezione - Conformazione del cicloesano

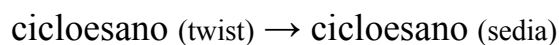
- 1) Creare la molecola del **cicloesano a sedia**
- 2) Ottimizzare la geometria e calcolare il ΔH di formazione
- 3) Creare la molecola del **cicloesano a barca**
- 4) Ottimizzare la geometria e calcolare il ΔH di formazione
- 5) Calcolare il ΔE tra barca e sedia
- 6) Deformare la molecola e ottimizzare ancora la geometria (**cicloesano twist**)
- 7) Calcolare il ΔH di formazione
- 8) Calcolare il ΔE tra twist e sedia
- 9) Calcolare la K_{eq} della trasformazione del cicloesano da twist a sedia:
cicloesano twist \rightarrow cicloesano a sedia
- 10) Calcolare la % di cicloesano a sedia all'equilibrio

$\Delta H^\circ_{\text{formazione (sedia)}}$	-30,96 kcal/mol	
$\Delta H^\circ_{\text{formazione (barca)}}$	-26,52 kcal/mol	

ΔE (barca–sedia)	4,44 kcal/mol	(sperimentale 6,4 kcal/mol)

$\Delta H^\circ_{\text{formazione (twist)}}$	-26,87 kcal/mol	

ΔE (twist–sedia)	4,09 kcal/mol	(sperimentale 5,0 kcal/mol)



$$\Delta H^\circ = \Delta H^\circ_f(\text{sedia}) - \Delta H^\circ_f(\text{twist}) = -4,09 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_{eq} \quad \ln K_{eq} = -\Delta G^\circ / RT \quad (\Delta G^\circ \approx \Delta H^\circ)$$

$$\ln K_{eq} = (4,09 \cdot 4184) / (8,314 \cdot 298) = 6,9$$

$$K_{eq} = 1000 \quad K_{eq} = \frac{[\text{cicloesano sedia}]}{[\text{cicloesano twist}]} = 1000 \quad \% \text{ cicloesano (sedia)} = 99,9\%$$

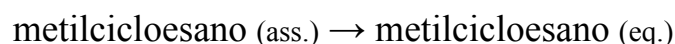
Chimica al computer

Modellistica Molecolare con ArgusLab

8^ Lezione - Conformazione del metilcicloesano

- 1) Creare la molecola del **metilcicloesano equatoriale**
- 2) Ottimizzare la geometria e calcolare il ΔH di formazione
- 3) Creare la molecola del **metilcicloesano assiale**
- 4) Ottimizzare la geometria e calcolare il ΔH di formazione
- 5) Esaminare i dati geometrici del metilcicloesano assiale
- 6) Calcolare il ΔE tra metilcicloesano assiale ed equatoriale
- 7) Calcolare la K_{eq} della trasformazione del metilcicloesano assiale in equatoriale:
metilcicloesano assiale \rightarrow metilcicloesano equatoriale
- 8) Calcolare la % di metilcicloesano che si trova in forma equatoriale

$\Delta H^\circ_{\text{formazione}}$ (metilcicloesano eq.)	-43,71 kcal/mol
$\Delta H^\circ_{\text{formazione}}$ (metilcicloesano ass.)	-42,29 kcal/mol
-----	-----
ΔE (ass.- eq.)	1,42 kcal/mol (stimato = $2 \cdot 0,9 = 1,8$ kcal/mol)



$$\Delta H^\circ = \Delta H^\circ_f(\text{eq.}) - \Delta H^\circ_f(\text{ass.}) = -1,8 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_{eq} \quad \ln K_{eq} = -\Delta G^\circ/RT \quad (\Delta G^\circ \approx \Delta H^\circ)$$

$$\ln K_{eq} = (1,8 \cdot 4184)/(8,314 \cdot 298) = 3,04$$

$$K_{eq} = 20,9$$

$$K_{eq} = \frac{[\text{eq.}]}{[\text{ass.}]} = 20,9$$

$$\% \text{ metilcicloesano (eq.)} = 95\%$$

Chimica al computer

Modellistica Molecolare con ArgusLab

9^ Lezione – Configurazione degli alcheni: cis e trans-2-butene

- 1) Creare la molecola del trans-2-butene
- 2) Ottimizzare la geometria e calcolare il ΔH di formazione
- 3) Creare l'orbitale HOMO
- 4) Creare la molecola del cis-2-butene
- 5) Ottimizzare la geometria e calcolare il ΔH di formazione
- 6) Creare l'orbitale HOMO
- 7) Calcolare il ΔE tra cis e trans-2-butene
- 8) Calcolare la K_{eq} della reazione: cis-2-butene \rightarrow trans-2-butene
- 9) Calcolare la % di trans-2-butene che si forma all'equilibrio

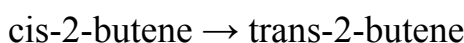
$$\Delta H^\circ_f(\text{trans-2-butene}) = -3,36 \text{ kcal/mol}$$

$$\text{angolo C=C-C} = 123,96^\circ$$

$$\Delta H^\circ_f(\text{cis-2-butene}) = -2,26 \text{ kcal/mol}$$

$$\text{angolo C=C-C} = 126,16^\circ$$

$$\Delta E = 1,1 \text{ kcal/mol}$$



$$\Delta H^\circ = \Delta H^\circ_f(\text{trans-2-butene}) - \Delta H^\circ_f(\text{cis-2-butene}) = -1,1 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_{eq} \quad \text{da cui:} \quad \ln K_{eq} = -\Delta G^\circ/RT \quad (\Delta G^\circ \approx \Delta H^\circ)$$

$$\ln K_{eq} = (1,1 \cdot 4184)/(8,314 \cdot 298) = 1,86$$

$$K_{eq} = 6,4$$

$$K_{eq} = \frac{[\text{trans}]}{[\text{cis}]} = 6,4$$

$$\% \text{ trans-2-butene} = 86\%$$

Chimica al computer

Modellistica Molecolare con ArgusLab

10[^] Lezione – Alcheni mono e disostituiti: 1-butene e 2-butene

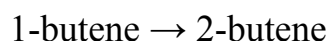
- 1) Creare la molecola di **1-butene**
- 2) Ottimizzare la geometria e calcolare il ΔH di formazione
- 3) Creare l'orbitale HOMO
- 4) Creare la molecola di **trans-2-butene**
- 5) Ottimizzare la geometria e calcolare il ΔH di formazione
- 6) Creare l'orbitale HOMO
- 7) Calcolare il ΔE tra le due molecole
- 8) Calcolare la K_{eq} per la reazione

$$1\text{-butene} \rightarrow \text{trans-2-butene}$$
- 9) Calcolare la % di trans-2-butene che si forma all'equilibrio

$$\Delta H^\circ_f (1\text{-butene}) = 0,1491 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta H^\circ_f (2\text{-butene}) = -3,3647 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta E = 3,51 \text{ kcal/mol}$$



$$\Delta H^\circ = \Delta H^\circ_f (2\text{-butene}) - \Delta H^\circ_f (1\text{-butene}) = -3,51 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_{eq} \quad \text{da cui:} \quad \ln K_{eq} = -\Delta G^\circ / RT \quad (\Delta G^\circ \approx \Delta H^\circ)$$

$$\ln K_{eq} = (3,51 \cdot 4184) / (8,314 \cdot 298) = 5,93$$

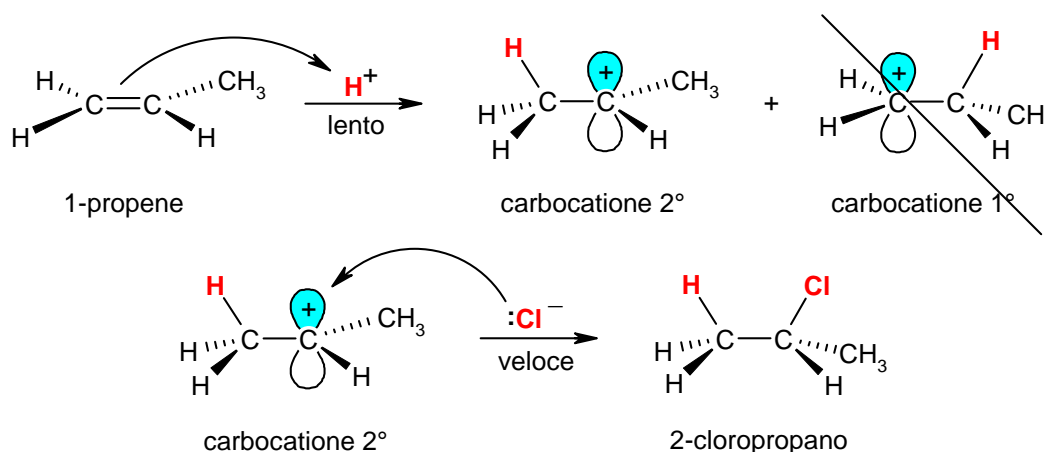
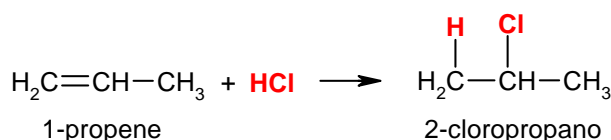
$$K_{eq} = 377,6 \quad K_{eq} = \frac{[2\text{-butene}]}{[1\text{-butene}]} = 377,6 \quad \% \text{ trans-2-butene} = 99,7\%$$

Chimica al computer

Modellistica Molecolare con ArgusLab

11[^] Lezione – Regola di Markovnikov (stabilità dei carbocationi)

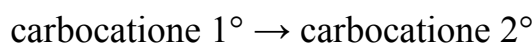
- 1) Creare la molecola di **1-propene**
- 2) Legare un H^+ sul C-1 dell'1-propene per formare un **carbocatione 2°**
- 3) Ottimizzare la geometria e calcolare il ΔH di formazione
- 4) Creare l'orbitale LUMO
- 5) Legare un H^+ sul C-2 dell'1-propene per formare un **carbocatione 1°**
- 6) Ottimizzare la geometria e calcolare il ΔH di formazione
- 7) Creare l'orbitale LUMO
- 8) Calcolare la ΔE tra i due carbocationi
- 9) Calcolare la K_{eq} della reazione: carbocatione 1° \rightarrow carbocatione 2°
- 10) Calcolare la % di carbocatione 2° che si forma all'equilibrio



$$\Delta H_f^\circ(\text{C}^+ 2^\circ) = 191,85 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{C}^+ 1^\circ) = 207,74 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta E = 15,89 \text{ kcal/mol}$$



$$\Delta H^\circ = \Delta H_f^\circ(2^\circ) - \Delta H_f^\circ(1^\circ) = -15,89 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_{eq} \quad \text{da cui:} \quad \ln K_{eq} = -\Delta G^\circ / RT \quad (\Delta G^\circ \approx \Delta H^\circ)$$

$$\ln K_{eq} = (15,89 \cdot 4184) / (8,314 \cdot 298) = 26,83$$

$$K_{eq} = \frac{[\text{C}^+ 2^\circ]}{[\text{C}^+ 1^\circ]} = 4,5 \cdot 10^{11} \quad \text{\% (carbocatione } 2^\circ) = 100\%$$

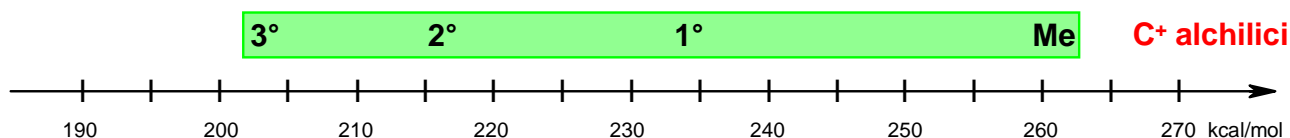
Chimica al computer

Modellistica Molecolare con ArgusLab

12[^] Lezione – Carbocationi alchilici: metilico, 1°, 2°, 3°

- 1) Creare la molecola del **metano**
- 2) Ottimizzare la geometria e calcolare il ΔH di formazione
- 3) Strappare un H al metano per formare il **carbocatione metilico**
- 4) Ottimizzare la geometria e creare l'orbitale LUMO
- 5) Calcolare il ΔH di formazione e calcolare il ΔE tra carbocatione metilico e metano
- 6) Creare le molecole di **etano, propano e 2-metilbutano (isobutano)**
- 7) Ottimizzare la geometria (e calcolare il ΔH di formazione)
- 8) Strappare a ognuna un H per formare i **carbocationi 1°, 2°, 3°**
- 9) Ottimizzare la geometria e creare l'orbitale LUMO
- 10) (Calcolare il ΔH di formazione e il ΔE tra carbocatione e molecola neutra)
- 11) Confrontare gli orbitali LUMO dei diversi carbocationi
- 12) Mettere in un grafico i ΔE dei diversi carbocationi

Metano	-8,7806	C ⁺ metilico	252,3468	$\Delta E = 261,13$	(-----)
Etano	-17,4241	C ⁺ primario	216,7750	$\Delta E = 234,20$	(-26,9)
Propano	-24,2758	C ⁺ secondario	191,8483	$\Delta E = 216,12$	(-17,4)
Isobutano	-29,3834	C ⁺ terziario	173,8863	$\Delta E = 203,27$	(-12,8)



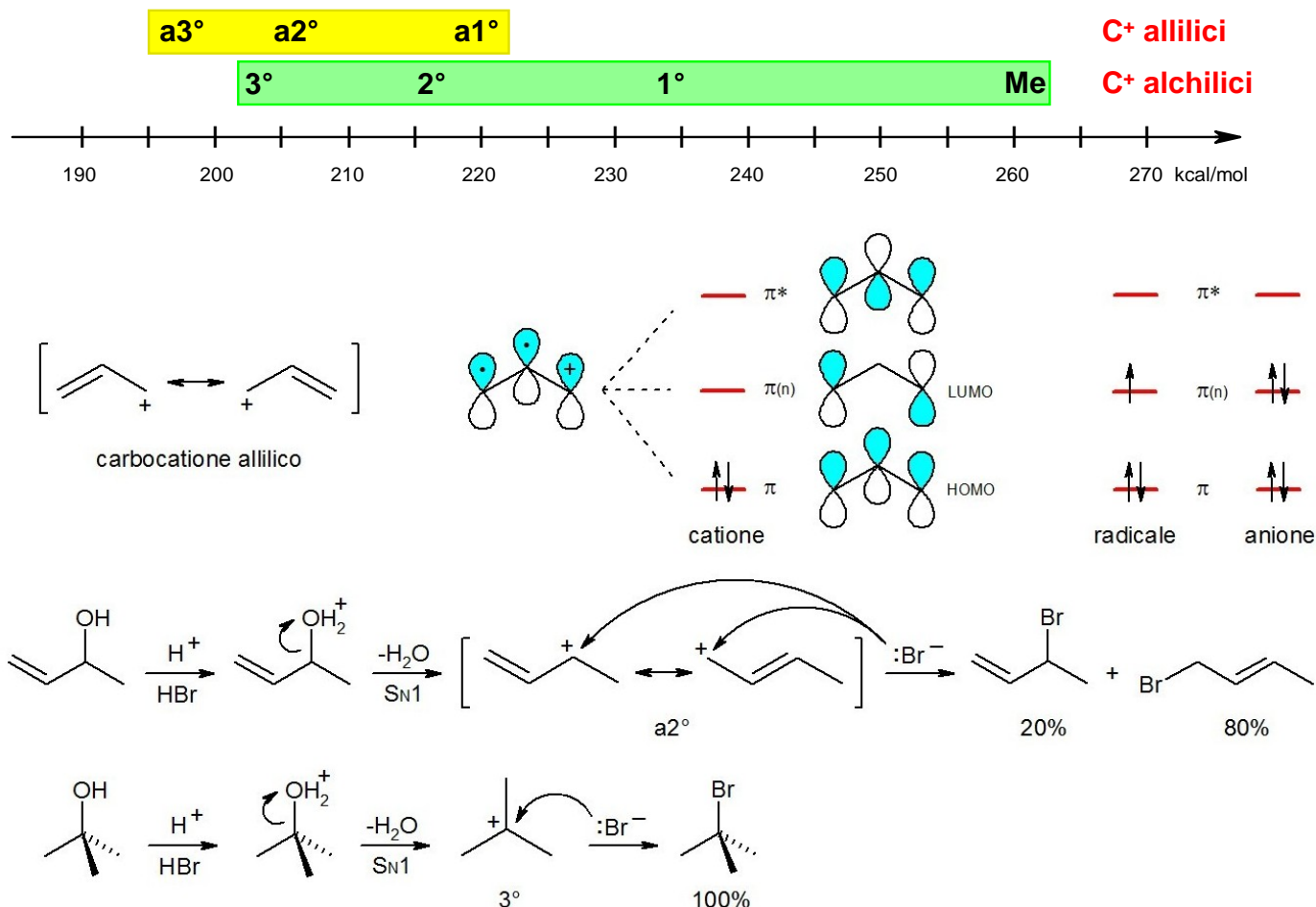
Chimica al computer

Modellistica Molecolare con ArgusLab

14[^] Lezione – Carbocationi allilici

- 1) Creare la molecola del **propene**
- 2) Ottimizzare la geometria, calcolare il ΔH di formazione e creare l'orbitale HOMO
- 3) Strappare un H al propene per formare il **carbocatione allilico 1°**
- 4) Ottimizzare la geometria e creare gli orbitali HOMO e LUMO
- 5) Calcolare il ΔH di formazione e il ΔE tra C⁺ allilico 1° e propene
- 6) Creare le molecole di **1-butene** e **3-metil-1-butene**
- 7) Ottimizzare la geometria (e calcolare il ΔH di formazione)
- 8) Strappare a ognuna un H per formare il **carbocatione allilico 2° e 3°**
- 9) Ottimizzare la geometria e creare gli orbitali HOMO e LUMO
- 10) (Calcolare il ΔH di formazione e il ΔE tra carbocatione e molecola neutra)
- 11) Confrontare gli orbitali LUMO dei diversi carbocationi
- 12) Mettere in un grafico i ΔE dei diversi carbocationi

Propene	6,5562	C ⁺ Allilico 1°	226,1979	$\Delta E = 219,6417$	(-----)
1-butene	0,1488	C ⁺ Allilico 2°	205,7711	$\Delta E = 205,6223$	(-14,02)
3-metil-1-butene	-4,3900	C ⁺ Allilico 3°	192,1256	$\Delta E = 196,5156$	(-8,87)



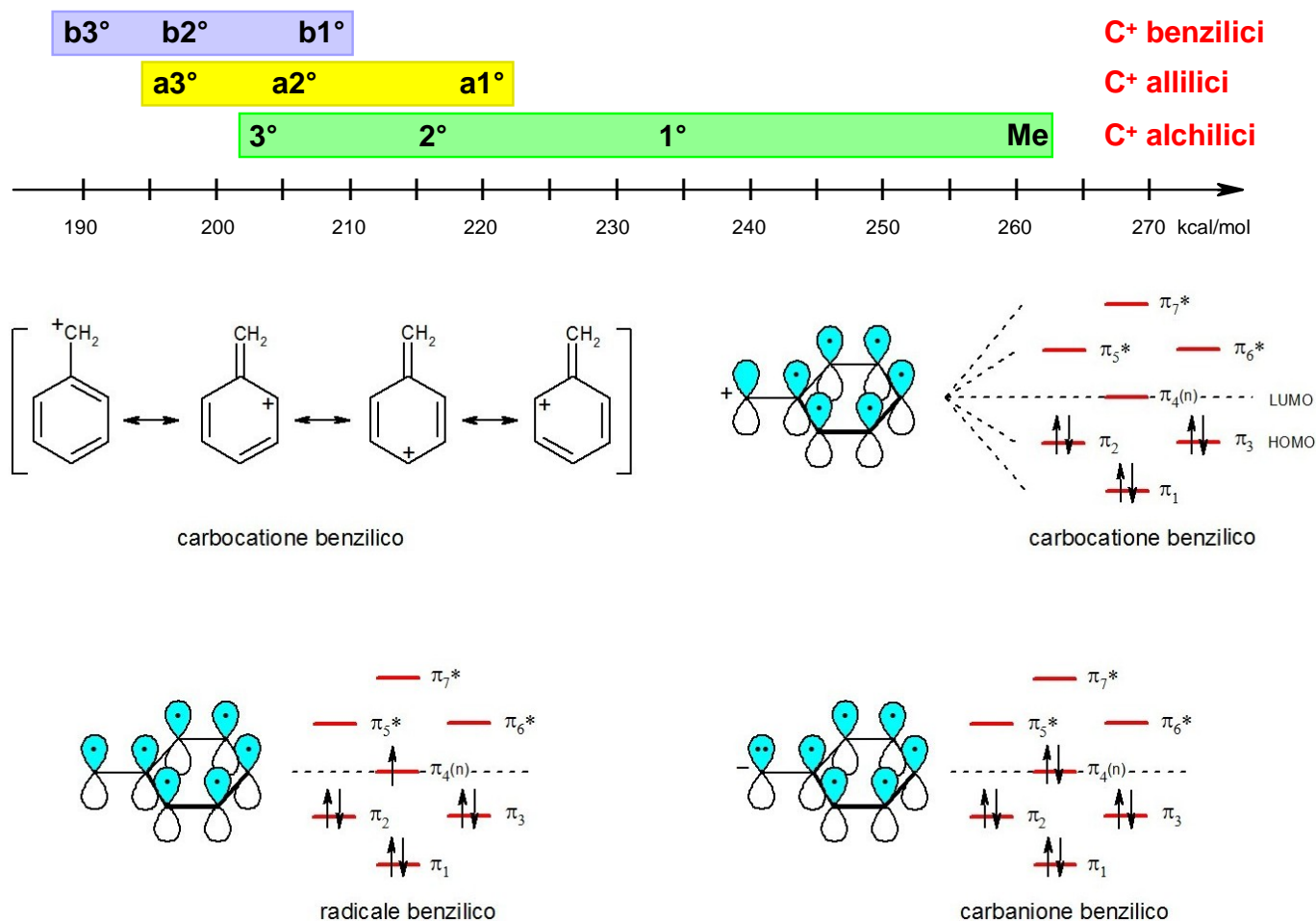
Chimica al computer

Modellistica Molecolare con ArgusLab

14[^] Lezione – Carbocationi benzilici

- 1) Creare la molecola del **toluene**
- 2) Ottimizzare la geometria, calcolare il ΔH di formazione e creare l'orbitale HOMO
- 3) Strappare un H al toluene per formare il **carbocatione benzilico 1°**
- 4) Ottimizzare la geometria e creare gli orbitali HOMO e LUMO
- 5) Calcolare il ΔH di formazione e calcolare il ΔE tra C⁺ benzilico e toluene
- 6) Creare le molecole di **etilbenzene, isopropilbenzene**
- 7) Ottimizzare la geometria (e calcolare il ΔH di formazione)
- 8) Strappare a ognuna un H per formare il **carbocatione benzilico 2° e 3°**
- 9) Ottimizzare la geometria e creare gli orbitali HOMO e LUMO
- 10) (Calcolare il ΔH di formazione e il ΔE tra carbocatione e molecola neutra)
- 11) Mettere in un grafico i ΔE dei diversi carbocationi

Toluene	14,3966	C ⁺ benzilico 1°	222,0836	$\Delta E = 207,687$	(-----)
Etilbenzene	9,0913	C ⁺ benzilico 2°	206,1638	$\Delta E = 197,0742$	(-10,61)
ip-benzene	4,6877	C ⁺ benzilico 3°	194,6413	$\Delta E = 189,9536$	(-7,12)



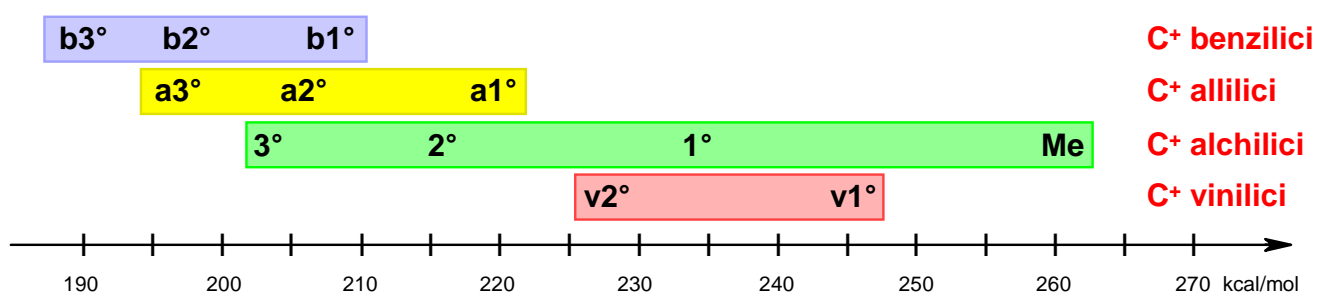
Chimica al computer

Modellistica Molecolare con ArgusLab

15^ Lezione – Carbocationi vinilici

- 1) Creare la molecola dell'**etilene**
- 2) Ottimizzare la geometria e calcolare il ΔH di formazione
- 3) Strappare un H all'etilene per formare il **carbocatione vinilico 1°**
- 4) Ottimizzare la geometria e creare gli orbitali HOMO e LUMO
- 5) Calcolare il ΔH di formazione e calcolare il ΔE tra C⁺ vinilico 1° ed etilene
- 6) Confrontare il carbocatione vinilico 1° con quello alchilico 1°
- 7) Creare la molecola del **propene**
- 8) Ottimizzare la geometria (e calcolare il ΔH di formazione)
- 9) Strappare un H al propene per formare il **carbocatione vinilico 2°**
- 10) Ottimizzare la geometria e creare l'orbitale LUMO
- 11) (Calcolare il ΔH di formazione e il ΔE tra carbocatione e molecola neutra)
- 12) Mettere in un grafico i ΔE dei diversi carbocationi

Etilene	16,4605	C ⁺ vinilico 1°	261,4377	$\Delta E = 245$	(-----)
Propene	6,5562	C ⁺ vinilico 2°	233,6566	$\Delta E = 227,1$	(-17,9)



Chimica al computer

Modellistica Molecolare con ArgusLab

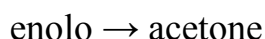
16[^] Lezione – Acetone e tautomeria cheto-enolica (1)

- 1) Creare la molecola dell'**acetone**
- 2) Ottimizzare la geometria e calcolare il ΔH di formazione
- 3) Creare gli orbitali LUMO, HOMO e HOMO-1
- 4) Aggiungere un H^+ all'acetone per formare l'**acetone protonato**
- 5) Ottimizzare la geometria e creare l'orbitale LUMO
- 6) Strappare un H^+ all'acetone protonato per formare l'**enolo**
- 7) Ottimizzare la geometria e creare l'orbitale HOMO
- 8) Calcolare il ΔH di formazione e il ΔE tra enolo e acetone
- 9) Calcolare la K_{eq} della reazione: enolo \rightarrow acetone

$$\Delta H_f^\circ(\text{acetone}) = -49.22 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{enolo}) = -39.56 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta E = 9,66 \text{ kcal/mol}$$



$$\Delta H^\circ = \Delta H_f^\circ(\text{acetone}) - \Delta H_f^\circ(\text{enolo}) = -9,66 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_{eq} \quad \text{da cui:} \quad \ln K_{eq} = -\Delta G^\circ/RT \quad (\Delta G^\circ \approx \Delta H^\circ)$$

$$\ln K_{eq} = (9,66 \cdot 4184)/(8,314 \cdot 298) = 16,31$$

$$K_{eq} = \frac{[\text{acetone}]}{[\text{enolo}]} = 1,21 \cdot 10^7$$

Chimica al computer

Modellistica Molecolare con ArgusLab

17[^] Lezione – Acetone e tautomeria cheto-enolica (2)

- 1) Creare la molecola dell'**acetone**
- 2) Ottimizzare la geometria e creare l'orbitale LUMO
- 3) Strappare un H⁺ all'acetone per formare l'**enolato**
- 4) Ottimizzare la geometria e creare l'orbitale HOMO
- 5) Aggiungere un Cl⁺ all'enolato per formare il **cloroacetone**
- 6) Ottimizzare la geometria e creare l'orbitale LUMO
- 7) Discutere la grande reattività del cloroacetone nelle reazioni SN2

Chimica al computer

Modellistica Molecolare con ArgusLab

18[^] Lezione – Alogenazione degli alcheni – Ponte cloronio

- 1) Creare la molecola del **cis-2-butene**
- 2) Aggiungere un Cl⁺ per formare il **carbocatione 2°**
- 3) Ottimizzare la geometria per formare il **carbocatione aperto**
- 4) Creare l'orbitale LUMO e calcolare il ΔH di formazione
- 5) Ottimizzare la geometria per formare il **ponte cloronio**
- 6) Creare l'orbitale LUMO e calcolare il ΔH di formazione
- 7) Calcolare il ΔE tra carbocatione aperto e ponte cloronio
- 8) Calcolare la K_{eq} della reazione: carbocatione aperto \rightarrow ponte cloronio

$$\Delta H_f^\circ(\text{C}^+ \text{ aperto}) = 199.5962 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{ponte cloronio}) = 195.9106 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta E = 3,68 \text{ kcal/mol}$$



$$\Delta H^\circ = \Delta H_f^\circ(\text{ponte cloronio}) - \Delta H_f^\circ(\text{C}^+ \text{ aperto}) = -3,68 \text{ kcal/mol}$$

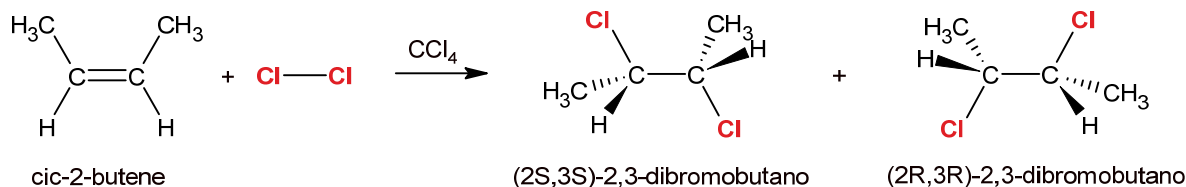
$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_{eq} \quad \text{da cui:} \quad \ln K_{eq} = -\Delta G^\circ / RT \quad (\Delta G^\circ \approx \Delta H^\circ)$$

$$\ln K_{eq} = (3,68 \cdot 4184) / (8,314 \cdot 298) = 6,22$$

$$K_{eq} = \frac{[\text{ponte cloronio}]}{[\text{C}^+ \text{ aperto}]} = 505$$

Alogenazione elettrofila degli alcheni Ponte cloronio

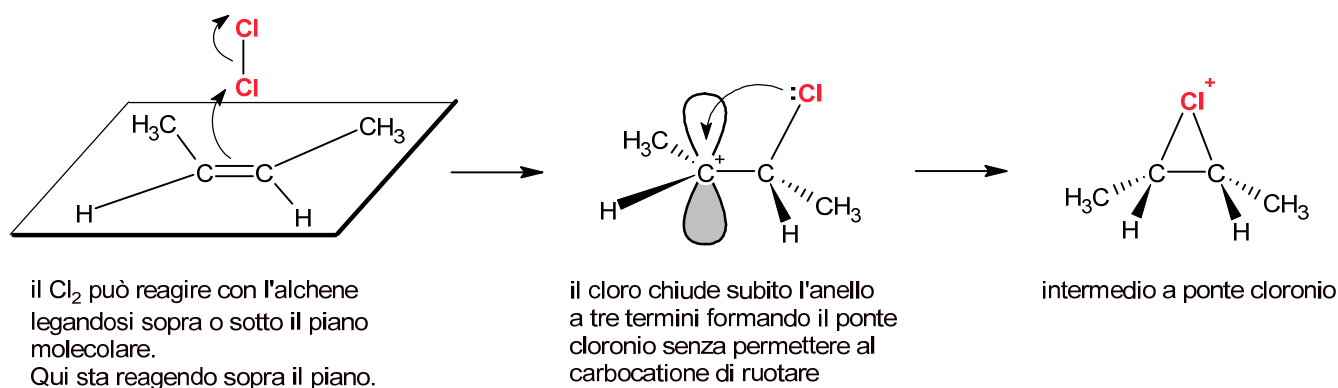
Nella reazione di alogenazione degli alcheni, l'alogeno (cloro o bromo) si somma al doppio legame con un'addizione elettrofila **anti**, cioè i due atomi di alogeno si legano ai due carboni del doppio legame da parti opposte rispetto al piano dell'alchene.



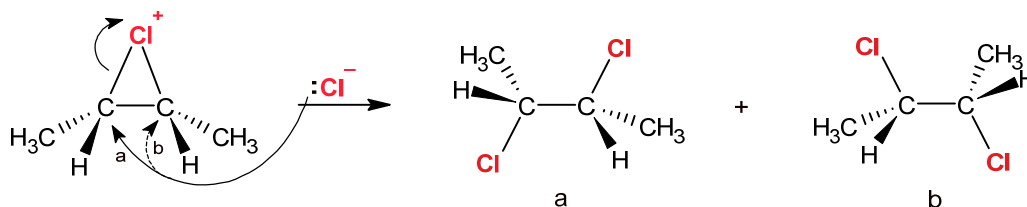
Quindi accade che il primo atomo di cloro, che si lega all'alchene come ione Cl^+ , costringe il secondo atomo di cloro ad entrare dal lato opposto della molecola.

Il meccanismo proposto per spiegare l'andamento della reazione prevede che nell'intermedio carbocationico l'atomo di cloro si leghi ad entrambi i carboni del doppio legame formando un anello a tre termini con un ponte cloronio.

Il doppio legame attacca Cl^+ , si forma inizialmente una carica positiva sul carbonio, ma questa può essere stabilizzata dalla donazione di elettroni di non legame del cloro che assume una parte della carica positiva su di sé. La formazione dell'anello a tre termini permette a tutti gli atomi di raggiungere l'ottetto e questo rende l'intermedio a ponte cloronio più stabile rispetto al carbocatione aperto anche se l'anello ha una forte tensione angolare (angoli di 60°).



L'atomo di cloro che forma il ponte cloronio impedisce l'attacco del secondo cloro dallo stesso lato della molecola e obbliga il Cl^- ad attaccare il carbocatione dalla parte opposta del piano molecolare.



La formazione dell'intermedio a ponte cloronio è stata introdotta per spiegare l'andamento della reazione che procede con una addizione anti coplanare, ma a questo punto ci possiamo chiedere:

- è possibile vedere il ponte cloronio?
- è possibile produrre il ponte cloronio con un programma di modellistica molecolare come ArgusLab?
- la sua energia è davvero minore di quella del carbocatione a struttura aperta?