

**MODELISATION EN CHIMIE****Visualisation et exploitation d'orbitales atomiques et moléculaires avec OrbiMol***II-Réactivité des molécules*

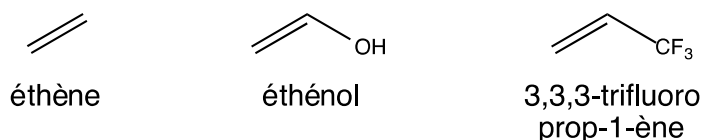
La théorie des Orbitales Frontières dit que les réactions sont modélisables en observant uniquement les orbitales « HOMO » (Highest Occupied Molec. Orbital) et « LUMO » (Lowest Unoccupied Molec. Orb.) des 2 réactifs A et B, nommées HOMO(A), LUMO(A), HOMO(B) et LUMO(B). On procède de la façon suivante :

On regarde les 2 couples croisés HOMO(A)-LUMO (B) et HOMO(B)-LUMO (A) et on sélectionne celui où l'écart des énergies est le plus faible. On met en regard les plus gros coefficients des orbitales frontières du couple pour obtenir le produit majoritaire.

*1. Influence des effets électroniques sur les orbitales frontalières*

Plus une molécule est nucléophile, plus ses OF sont hautes en énergie. A l'inverse, plus une molécule est électrophile, plus ses OF sont basses en énergie.

Pour vérifier cette règle, comparer les trois molécules suivantes.



Pour chacune de ces molécules, tracer le diagramme d'OF en récupérant leurs énergies sur OrbiMol, et représenter les OF. En déduire quelle molécule sera la plus réactive à une attaque électrophile. Chercher dans le fichier « gaussian » les coefficients sur les atomes de carbone de la double liaison C=C dans la HO. Vérifier qu'en écrivant les formes mésomères, on retrouve la même tendance. Indiquer quel atome sera attaqué par un électrophile. Faites apparaître les charges sur les atomes de carbone de la double liaison et retrouver la tendance.

*2. Comparaison de la nucléophilie de deux espèces*

On s'intéresse aux molécules d'eau (H<sub>2</sub>O) et de sulfure d'hydrogène (H<sub>2</sub>S). A l'aide d'Orbimol, tracer le diagramme d'OF de ces deux molécules. Quelle est l'espèce la plus nucléophile ?

*3. Molécule C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> et additions électrophiles*

1. A l'aide d'Orbimol, représenter et commenter le diagramme d'OM de l'éthylène C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. Précisez si la symétrie des orbitales frontières est de type  $\sigma$  ou  $\pi$ .

2. Comparer la réactivité de F<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub> et I<sub>2</sub> vis à vis de l'éthylène dans le cadre d'une addition électrophile. Vous représenterez les orbitales frontières mises en jeu et les positionnerez sur un diagramme énergétique.

3. Comment peut-on augmenter la réactivité de l'alcène ? Proposer un exemple d'alcène plus réactif vis à vis d'une addition électrophile, et illustrer les différences à l'aide d'Orbimol et du fichier gaussian correspondant.

*4. Interprétation d'une régiosélectivité*

Expliquer les résultats expérimentaux suivants à l'aide d'Orbimol, en supposant la réaction sous contrôle cinétique frontalier.

