

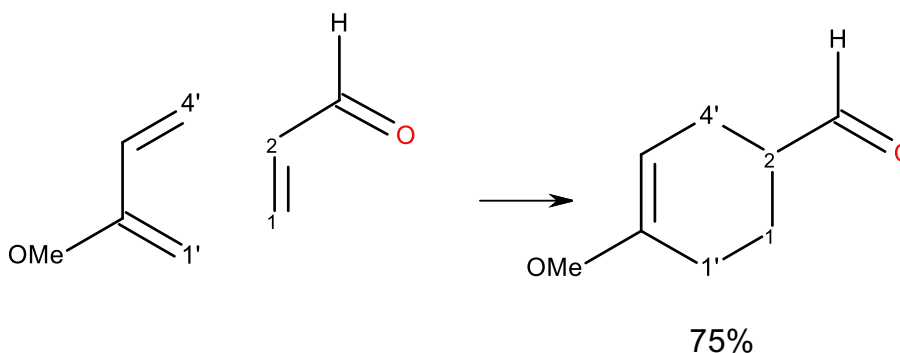
## MODELISATION EN CHIMIE

### Visualisation et exploitation d'orbitales atomiques et moléculaires avec Orbimol

#### *II-Réactivité des molécules (suite)*

*Retour à l'exemple de Diels-Alder traité par Hulis en utilisant Orbimol :*

- Vérifiez si cette théorie des orbitales frontières permet d'expliquer le résultat expérimental suivant :



- Analyser la symétrie des orbitales frontières et vérifiez que le couple d'orbitales frontières a une symétrie compatible.

#### *Comparaison de réactivité :*

Etude de la réactivité entre A et B avec A : formaldéhyde ; B : éthylène

- Chercher pour chaque molécule les valeurs des énergies des OM frontières.
- Donner une représentation de ces OM frontières et les décrire.
- Aurait-on pu observer les OM frontières du formaldéhyde obtenues avec Orbimol avec la méthode de Hückel (logiciel Hulis) ?
- Déduire de ces données quelle est la réaction la plus favorable en précisant quelle molécule va réagir en tant que nucléophile et quelle molécule va réagir en tant qu'électrophile, si on se met sous un contrôle orbitalaire.
- Donner et justifier la régiosélectivité de la réaction la plus favorable.

#### *Substitution aromatique électrophile sur les aromatiques :*

Etude de la substitution électrophile aromatique d'un proton par  $\text{NO}_2^+$  sur différents composés aromatiques.

- Justifier que  $\text{NO}_2^+$  est bien un électrophile.
- Soient les dérivés substitués suivants : Ph-H, Ph-Me, Ph-CN, Ph-OMe (anisole).  
A partir de l'étude des OF, indiquer quel est l'aromatique le plus réactif vis-à-vis de  $\text{NO}_2^+$  ? Ce résultat était-il prévisible qualitativement en étudiant les effets électroniques des substituants du cycle aromatique ?
- Dessiner les différents régioisomères formés lors de la réaction de  $\text{NO}_2^+$  sur l'anisole. Indiquer quel est le régioisomère majoritaire pour la réaction en s'appuyant sur l'étude des OF des molécules.

### *Substitution nucléophile :*

Comparaison de la réaction de substitution nucléophile de l'ion cyanure  $\text{CN}^-$  sur trois dérivés halogénés primaires différents.

1. D'après les données des orbitales frontières de l'ion cyanure  $\text{CN}^-$ , déterminer le site nucléophile de la molécule.
2. L'ion cyanure va-t-il réagir suivant un mécanisme  $\text{S}_{\text{N}}1$  ou  $\text{S}_{\text{N}}2$  avec un dérivé halogéné primaire ?
3. Ecrire le mécanisme de la réaction entre l'ion  $\text{CN}^-$  et le bromométhane.
4. Quelle orbitale frontière du dérivé halogéné est à prendre en compte pour la réaction avec l'ion cyanure ? En déduire quel dérivé halogéné parmi  $\text{CH}_3\text{Br}$ ,  $\text{CH}_3\text{Cl}$  et  $\text{CH}_3\text{I}$  est le plus réactif.
5. Représenter l'approche de l'ion cyanure et commenter les créations et ruptures de liaison lors de la réaction.