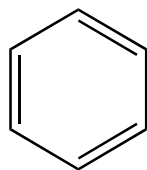
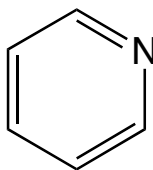

EFFETS INDUCTIFS ET MESOMERES STRUCTURE ELECTRONIQUE D'HETEROCYCLES

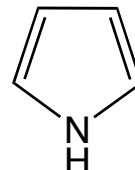
On se propose de déterminer la géométrie et la structure électronique de trois molécules conjuguées : le benzène, la pyridine et le pyrole, schématisées ci-dessous :



benzène



Pyridine



Pyrole

- 1) Pour les trois molécules, calculer le nombre d'orbitales atomiques de valence et le nombre d'électrons de valence.
- 2) Quelles sont les OA de valence susceptibles de former des OM de symétrie σ ? de symétrie π ? En déduire le nombre d'OM π de chaque molécule.
- 3) Donner le nombre d'électrons π de chaque molécule.
- 4) Quel est l'état d'hybridation de l'atome d'azote dans la pyridine ? dans le pyrole ?
- 5) Représenter schématiquement les orbitales hybrides, et distinguant les liaisons de type σ et les liaisons de type π .
- 6) Répertorier les éléments de symétrie existant dans chaque molécule.
- 7) Lancer un calcul d'optimisation de la géométrie de chaque molécule avec la méthode AM1.
Indication 1 : Orienter la molécule dans l'espace de façon à respecter la symétrie moléculaire, en jouant sur l'ordre dans lequel sont entrés les atomes dans le fichier de données.
Indication 2 : Par défaut, le logiciel ne sort qu'un certain nombre d'OM encadrant la HO et la BV. Pour afficher l'ensemble des OM dans le fichier résultat (.out), il faut spécifier les deux mots-clés « VECTORS ALLVECT » dans le champ « ADDITIONAL KEYWORDS ».

Relever dans le fichier résultat (.out) :

- La géométrie optimisée (longueurs et angles de liaison)
- La symétrie, l'énergie des OM et les coefficients LCAO
- Les charges atomiques
- Le moment dipolaire de chaque molécule

- 8) Reporter sur un schéma la valeur des longueurs de liaisons et des charges atomiques. Reproduisent-elles la symétrie de la molécule ?

9) Reporter sur un schéma la polarisation de chaque liaison et l'orientation du moment dipolaire permanent des trois molécules.

10) A partir des coefficients LCAO, identifier les OM frontières (HO et BV) de chaque molécule. Identifier les OM π et relever leur énergie.

11) Ouvrir le fichier `.vis`, et visualiser les OM de symétrie π (menu RESULTS>SURFACES). Construire le diagramme énergétique des OM π en y plaçant les électrons et en donnant une représentation schématisée de chaque OM.

12) Calculer les charges atomiques π pour chaque molécule à partir des coefficients LCAO.

13) On définit l'indice de liaison D_{pq} entre deux OA χ_p et χ_q appartenant respectivement à deux atomes A et B par :

$$D_{pq} = \sum_i n_i C_{pi} C_{qi}$$

où la somme porte sur les OM φ_i occupées. n_i est le nombre d'électrons occupant l'OM φ_i , et les C_{pi} sont les coefficients LCAO.

Pour chaque molécule, calculer l'indice de liaison entre orbitales $2p_z$ centrées sur deux atomes adjacents et reporter les valeurs sur un schéma. Sur quelles liaisons se concentrent majoritairement les électrons π ?

14) Dans le cas des deux molécules contenant un hétéroatome, analyser l'effet inductif (ou mésomère) associé en examinant les charges atomiques et indices de liaison π . Le schéma de Lewis prépondérant de la molécule, s'il existe, est-il cohérent avec les résultats AM1 ?

15) Quels sont les sites préférentiels d'attaque électrophile et nucléophile ?