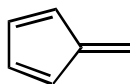
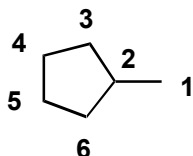


Exercice : Le fulvène

La structure du fulvène est :



La numérotation des carbones est la suivante :



On supposera par la suite que l'axe z est orthogonal au plan (xy) de la molécule de fulvène.

Un logiciel de calcul basé sur la méthode de Hückel simple (la résolution de l'équation de Schrödinger est faite très rapidement grâce à des approximations supplémentaires à celles vues en cours) permet de déterminer la forme et l'énergie des OM de symétrie π .

Les énergies sont données en fonction de deux paramètres α et β tous deux négatifs.

α représente l'énergie des OA $2p_z$ (notées χ_i) des atomes de carbones et β tient compte du recouvrement entre ces OA.

La résolution de ce déterminant donne accès aux énergies puis aux coefficients suivants :

Energie	Expression des OM
$E_1 = \alpha + 2,11\beta$	$\varphi_1 = 0,25\chi_1 + 0,52\chi_2 + 0,43\chi_3 + 0,39\chi_4 + 0,39\chi_5 + 0,43\chi_6$
$E_2 = \alpha + \beta$	$\varphi_2 = 0,50\chi_1 + 0,50\chi_2 + 0,00\chi_3 - 0,50\chi_4 - 0,50\chi_5 + 0,00\chi_6$
$E_3 = \alpha + 0,618\beta$	$\varphi_3 = 0,00\chi_1 + 0,00\chi_2 - 0,60\chi_3 - 0,37\chi_4 + 0,37\chi_5 + 0,60\chi_6$
$E_4 = \alpha - 0,254\beta$	$\varphi_4 = 0,75\chi_1 - 0,19\chi_2 - 0,35\chi_3 + 0,28\chi_4 + 0,28\chi_5 - 0,35\chi_6$
$E_5 = \alpha - 1,618\beta$	$\varphi_5 = 0,00\chi_1 + 0,00\chi_2 - 0,37\chi_3 + 0,60\chi_4 - 0,60\chi_5 + 0,37\chi_6$
$E_6 = \alpha - 1,861\beta$	$\varphi_6 = 0,36\chi_1 - 0,66\chi_2 + 0,44\chi_3 - 0,15\chi_4 - 0,15\chi_5 + 0,44\chi_6$

Pour l'éthylène, on indique que les énergies des orbitales frontalières calculées selon la méthode Hückel simple valent $\alpha + \beta$ et $\alpha - \beta$.

1) Placer les six niveaux E_1 à E_6 sur un axe vertical gradué en énergie. Le nombre d'électrons π étant égal au nombre d'électrons délocalisables dans le fulvène, indiquer le remplissage de ces orbitales.

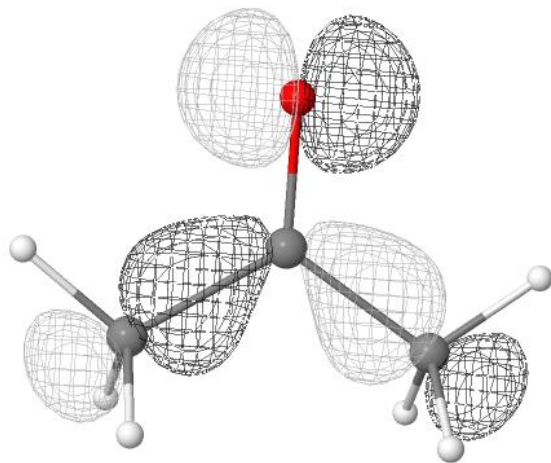
2) Représenter la HO et la BV du fulvène en respectant une échelle qualitative pour la taille des OA. Le fulvène est un alcène ; est-il plus réactif que l'éthylène vis à vis d'un électrophile ? Par la théorie des orbitales frontalières, prévoir sur quel atome de carbone se fera préférentiellement l'addition. Pouvait-on prévoir ce résultat sans la théorie des orbitales frontalières ? Ecrire le (ou les) composé(s) obtenu(s) par réaction avec l'électrophile H^+ .

3) Le fulvène peut aussi jouer le rôle d'électrophile. On compare sa réactivité lors de l'addition nucléophile du chlorure de méthylmagnésium à celle de ce même organomagnésien sur l'acétone (propanone).

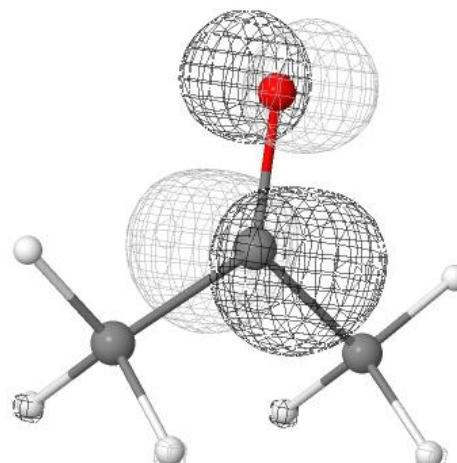
a) Proposer un schéma réactionnel pour l'addition nucléophile du chlorure de méthylmagnésium sur l'acétone suivie d'une hydrolyse en milieu acide.

b) On désire étudier cette réaction par la théorie des orbitales frontalières, l'acétone intervient-elle par sa HO ou sa BV ?

c) On veut comparer la réactivité de l'acétone et du fulvène. Un logiciel de calcul donne l'énergie et la forme de la HO et de la BV de l'acétone :



HO : -10,7 eV

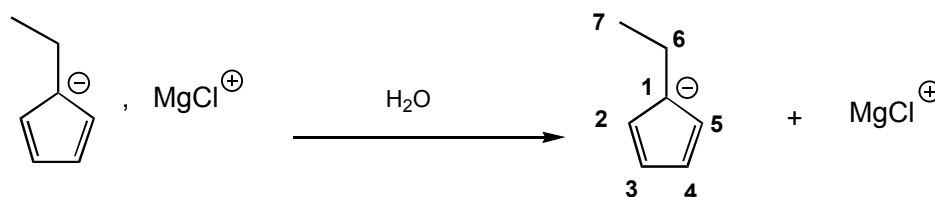


BV : 0,84 eV

Déduire des orbitales frontalières laquelle des deux molécules est la plus réactive vis à vis de l'organomagnésien. On pourra utiliser ORBIMOL.

d) Représenter le produit issu de l'addition de l'organomagnésien sur le fulvène.

4) On cherche maintenant à prévoir dans le cas du fulvène, en s'appuyant sur les orbitales frontalières, quel devrait être le produit majoritaire obtenu après hydrolyse. La prédiction du produit majoritaire de l'hydrolyse de l'intermédiaire A_1 obtenu par attaque de CH_3MgCl sur le fulvène, peut être faite à partir des orbitales frontalières du carbanion éthylecyclopentadiényle. En effet l'eau étant un solvant dissociant et ionisant, on peut considérer que l'intermédiaire A_1 se dissocie en ions éthylecyclopentadiényle (carbanion) et MgCl^+ avant de se protoner selon l'équation bilan :



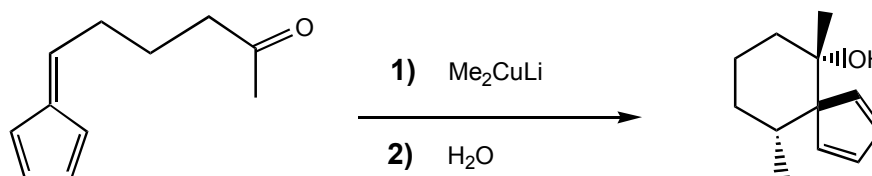
L'hydrolyse en milieu acide du carbanion est une addition électrophile d'un proton H^+ .

La régiosélectivité sous contrôle orbitalaire fait intervenir la HO du carbanion dont les propriétés sont données ci-dessous :

Energie	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6	C_7
$\alpha + 0,491\beta$	0,595	0,242	-0,476	0,242	-0,476	-0,276	0

Prévoir le produit formé.

5) En s'appuyant sur les résultats précédents, proposer un mécanisme pour la réaction suivante :



On admettra que l'organocuprate lithié $(\text{CH}_3)_2\text{CuLi}$ réagit de manière analogue au chlorure de méthylmagnésium (on pourra modéliser par CH_3M). On ne cherchera pas à justifier la stéréochimie de la réaction.