

Orbitales frontalières

Exercices

Exercice n° 1 : Réactivité d'un halogénoalcane aliphatique

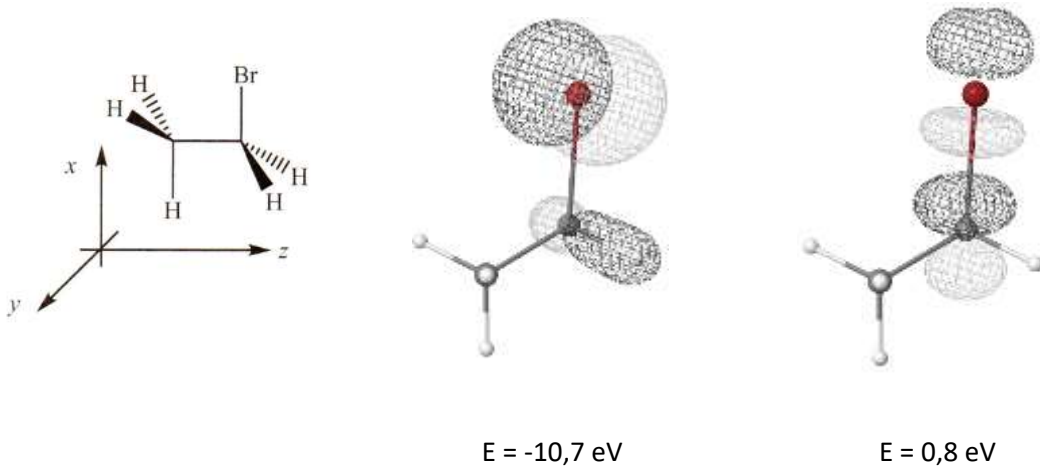
Données :

Énergies des différentes orbitales : $E_{1s}(H) = -13,6 \text{ eV}$; $E_{2s}(O) = -32,4 \text{ eV}$; $E_{2p}(O) = -15,9 \text{ eV}$

Nous allons étudier la réactivité du bromoéthane dissout dans une solution de soude concentrée.

1) Représenter deux mécanismes probables entre l'ion hydroxyde et le bromoéthane.

Les orbitales frontalières du bromoéthane sont les suivantes :



2) Identifier la HO et la BV du bromoéthane.

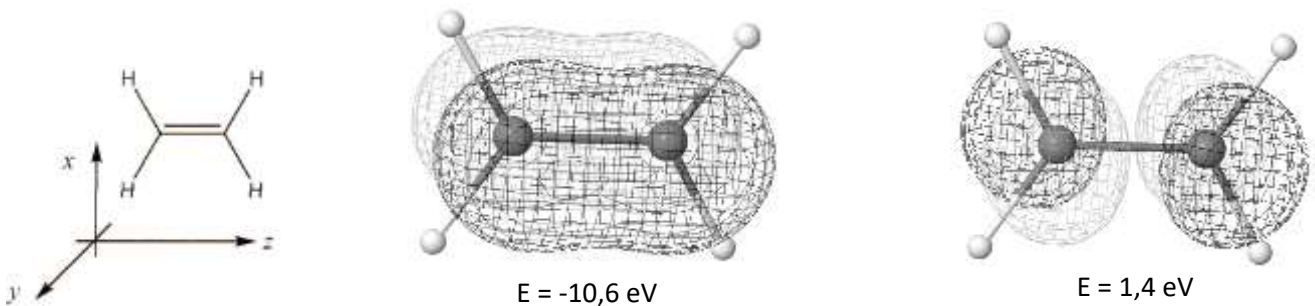
3) Tracer le diagramme d'OM du radical hydroxyde HO.

En pratique les orbitales de l'ion HO^- sont différentes de celles obtenues dans la construction précédente en raison de la charge négative. Pour la suite, on prendra : $E_{\text{HO}}(\text{HO}^-) = -0,9 \text{ eV}$ et $E_{\text{BV}}(\text{HO}^-) = 16,0 \text{ eV}$.

4) Placer sur un diagramme énergétique les OM des deux réactants et identifier l'interaction orbitale prépondérante.

5) Indiquer quelle est la réaction la plus favorable sous contrôle cinétique frontalier.

Le produit majoritaire de la réaction et ses orbitales frontalières sont représentées ci-dessous :



6) Sous quel type de contrôle a eu lieu la réaction entre l'ion hydroxyde et le bromoéthane ?

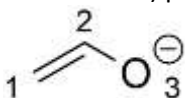
7) Indiquer les symétries σ ou π de la HO et de la BV du produit.

8) L'approximation des orbitales frontalières permet-elle d'expliquer la possibilité d'un mécanisme E2 ? On utilisera ORBIMOL pour étudier plus en détail l'orbitale concernée du bromoéthane.

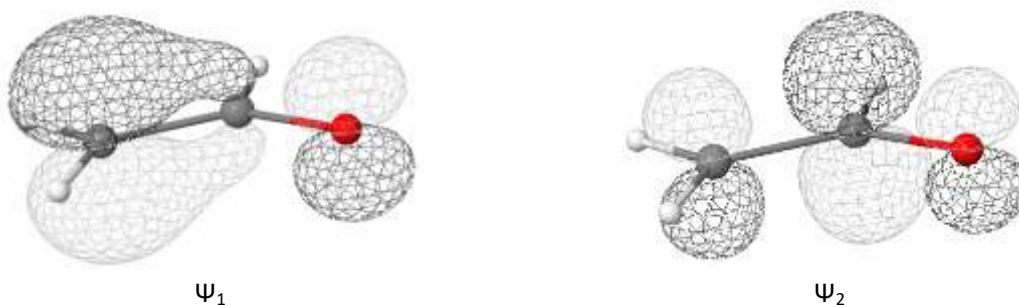
9) À l'aide d'ORBIMOL, comparer la réactivité de l'iodoéthane et du bromoéthane.

Exercice n° 2 : Réactivité d'un énolate

1) Montrer que l'ion éthénolate (structure donnée ci-dessous) possède deux sites nucléophiles.



Un logiciel de calcul permet de déterminer les HO et BV de l'ion éthénolate ainsi que les charges partielles portées par chaque atome :



	C ₁	C ₂	O ₃
Charge	-0,46 e	0,15 e	-0,61 e

2) Identifier la HO et la BV en justifiant votre réponse. Préciser la symétrie σ ou π de ces orbitales.

3) Quel site nucléophile de l'ion éthénolate réagit préférentiellement sous contrôle cinétique frontalier ? Même question sous contrôle cinétique de charge.

4) On fait réagir l'éthénolate sur le 1-bromobutane selon une réaction de substitution nucléophile. Dans chaque cas, proposer un mécanisme et représenter le produit majoritaire.

5) Prévoir quel sera le produit majoritaire sous contrôle thermodynamique. Les approximations faites seront précisées. On donne des énergies de liaison.

Liaison	C – C	C = C	C – O	C = O
Énergie (kJ. mol ⁻¹)	347	615	351	730

Exercice n° 3 : À propos des énamines (adapté de Centrale - 2013)

Le but de ce problème est d'étudier la structure, la réactivité et une voie de synthèse des énamines et de montrer leur intérêt en synthèse organique.

A – Modélisation de structure

L'exemple le plus simple d'énamine correspond à l'éthénamine, molécule dont la structure est $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{NH}_2$.

1. Justifier le nom d'énamine donné aux molécules présentant le groupe fonctionnel caractéristique.
2. Dans le cas de l'éthénamine, le nombre d'électrons π est égal au nombre d'électrons délocalisables. Écrire les formules mésomères et en déduire le nombre d'électrons π .
3. Justifier qualitativement les propriétés nucléophiles d'une énamine. Pourquoi peut-on qualifier une énamine de nucléophile « ambident » ?

B – Application à l'étude de la réactivité nucléophile

L'étude de la réactivité nucléophile des énamines est modélisée par l'étude de l'éthénamine. Les résultats obtenus seront généralisés dans la suite du problème à l'ensemble des énamines.

Les calculs en théorie de Hückel simple appliqués à la structure précédente, en utilisant les paramètres α et β (constantes négatives, homogènes à des énergies) conduisent aux résultats suivants :

- énergies des orbitales moléculaires (OM) π de l'éthène : $E_1 = \alpha + \beta$ et $E_2 = \alpha - \beta$;
- énergies des OM π de l'éthénamine : $E_A = \alpha + 1,9\beta$, $E_B = \alpha + 0,7\beta$ et $E_C = \alpha - 1,1\beta$;
- expressions ψ_i des OM π de l'éthénamine :

$$\begin{aligned}\psi_1 &= 0,24\varphi_1 + 0,47\varphi_2 + 0,85\varphi_3 \\ \psi_2 &= 0,72\varphi_1 + 0,49\varphi_2 - 0,48\varphi_3 \\ \psi_3 &= 0,65\varphi_1 - 0,73\varphi_2 + 0,22\varphi_3\end{aligned}$$

où φ_i représente l'orbitale atomique (OA $2p_z$) centrée sur l'atome i en utilisant la numérotation donnée figure 1.

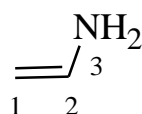


Figure 1 : la molécule d'éthénamine est dans le plan xOy

4. Donner une représentation conventionnelle des trois OM π .
5. Attribuer à chaque OM ψ_i l'énergie E_x qui lui correspond, en justifiant simplement la réponse.
6. Quelles sont les orbitales HO (plus haute orbitale moléculaire occupée) et BV (plus basse orbitale moléculaire vacante) de l'éthénamine sachant que les OM étudiées sont des OM π ?
7. Quel est, sous contrôle frontalier, le site de fixation préférentiel d'un réactif électrophile sur l'éthénamine ?
8. À partir des OM, il est possible de déterminer d_j la densité électronique π (exprimée en nombre d'électrons) de chaque atome j en utilisant l'expression $d_j = \sum n_i c_{ij}^2$ où n_i représente le nombre d'électrons situés dans l'OM i et

c_{ij} le coefficient de l'OA de l'atome j dans l'OM i (en effectuant la somme sur l'ensemble des OM occupées). Déterminer la densité électronique des atomes de carbone et d'azote dans l'éthénamine.

9. La charge nette q_j d'un atome j représente la différence entre le nombre d'électrons π apportés par cet atome dans la délocalisation (1 pour chaque atome de carbone et 2 pour l'azote) et d_j la densité électronique π de cet atome engagé dans la molécule.

a. Déterminer la charge nette des atomes de carbone et d'azote dans l'éthénamine.

b. En déduire le site de fixation préférentiel d'un réactif électrophile sur l'éthénamine lorsque la réaction est soumise à un contrôle de charge. Comparer le résultat à celui qui est obtenu lors d'un contrôle cinétique frontalier.

Attaque 1,2 ou 1,4 de l'acroléine (prop-2-ène) :

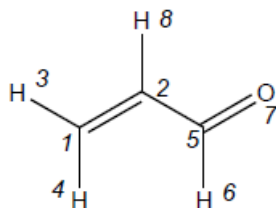


Figure 2 : la molécule d'acroléine

10. Montrer que l'acroléine présente deux sites électrophiles.

11. Dans l'hypothèse d'une réaction sous contrôle de charge, que donnerait l'attaque d'un réactif nucléophile sur l'acroléine ?

12. Dans l'hypothèse d'une réaction sous contrôle cinétique frontalier, quel est le site le plus électrophile. Une fois la bonne orbitale identifiée, on ne considèrera que les orbitales p_y .

13. Écrire les produits d'addition 1,2 et 1,4 obtenus lors de l'action du bromure de phénylmagnésium sur l'acroléine, suivie d'hydrolyse acide. Préciser pour chaque produit un schéma réactionnel.

[Correction détaillée en vidéo](#)



Données (calculées à l'aide du logiciel JIMP2) :Expression et énergie des 16 premières OM ψ_j (issues des OA de valence) de l'acroléine :

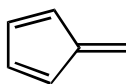
		1-()	2-()	3-()	4-()	5-()	6-()	7-()	8-()
ENERGY =		-38.9299	-32.9927	-27.7942	-25.4657	-22.8057	-21.6216	-20.1645	-19.1085
1 C	2 s	-0.02694	0.40535	-0.39364	0.09414	0.00139	0.00066	-0.00735	0.00000
1 C	2 px	-0.00461	0.10852	0.10813	-0.12235	-0.03211	-0.47193	-0.05404	0.10669
1 C	2 py	-0.00225	0.04594	0.04887	-0.03709	0.04906	-0.20993	0.02492	-0.24746
1 C	2 pz	-0.00172	-0.00553	0.01462	0.10205	0.40988	-0.04196	0.31410	0.03799
2 C	2 s	-0.07254	0.46935	0.21482	-0.20682	0.02444	-0.05079	0.02212	0.00000
2 C	2 px	0.00554	-0.08720	0.20575	-0.05507	0.04636	0.44878	0.06539	0.16152
2 C	2 py	-0.00079	-0.03365	0.10111	0.01373	0.05372	0.18504	-0.03336	-0.37456
2 C	2 pz	-0.02070	0.02573	0.08076	0.24418	0.21980	-0.05526	-0.40125	0.05746
3 H	1 s	-0.00426	0.06802	-0.21209	0.14881	0.31809	0.19802	0.32258	0.00001
4 H	1 s	-0.00204	0.06968	-0.21947	0.04326	-0.29031	0.28720	-0.27967	0.00000
5 C	2 s	-0.34183	0.10763	0.26492	0.26687	-0.07304	0.11761	-0.08889	0.00000
5 C	2 px	-0.19556	-0.11197	-0.20040	-0.16830	0.02979	-0.04408	0.02026	0.18012
5 C	2 py	-0.08212	-0.05863	-0.09596	-0.04292	-0.03313	-0.04081	0.05825	-0.41777
5 C	2 pz	0.01429	-0.06745	-0.06225	0.19310	-0.29950	-0.14214	0.32242	0.06414
6 H	1 s	0.00801	0.08548	0.12242	-0.27147	-0.10364	0.21455	0.39982	0.00002
7 O	2 s	-0.67401	-0.14954	-0.21533	-0.15062	0.05344	-0.16433	0.06335	-0.00001
7 O	2 px	0.08089	0.00680	-0.05079	-0.08348	0.05692	-0.12523	0.09429	0.16682
7 O	2 py	0.03428	0.00257	-0.02403	-0.02740	0.00243	-0.06939	0.07515	-0.38695
7 O	2 pz	-0.00387	-0.00234	-0.01391	0.05599	-0.14400	-0.10035	0.22466	0.05941
8 H	1 s	-0.01041	0.00543	0.15000	0.32429	-0.30048	0.00724	0.20940	0.00001
		9-()	10-()	11-()	12-()	13-()	14-()	15-()	16-()
ENERGY =		-16.8814	-15.5207	-11.4568	-4.1946	6.0041	39.8998	53.0802	56.0488
1 C	2 s	-0.03627	0.00000	0.02426	0.00000	-0.00001	-0.01910	-0.12243	0.75773
1 C	2 px	-0.08901	-0.20595	0.06757	0.28448	0.20614	0.05739	0.57691	-0.73508
1 C	2 py	-0.04918	0.47761	0.03305	-0.65972	-0.47807	-0.08867	0.32982	-0.26777
1 C	2 pz	-0.07038	-0.07330	0.02545	0.10125	0.07337	-0.73900	0.52815	0.32060
2 C	2 s	0.03244	0.00000	-0.12243	0.00000	0.00000	0.17655	0.13144	0.01610
2 C	2 px	0.14607	-0.16720	-0.16229	-0.16953	-0.33434	0.17375	0.45804	-0.27030
2 C	2 py	0.08234	0.38774	-0.10640	0.39316	0.77538	-0.02489	0.20092	-0.12208
2 C	2 pz	0.12608	-0.05951	-0.23728	-0.06034	-0.11900	-0.65046	0.02216	-0.03602
3 H	1 s	-0.05353	0.00000	0.03618	0.00000	0.00000	0.70203	0.02554	-0.99479
4 H	1 s	0.12203	0.00000	-0.09690	0.00000	0.00000	-0.62066	0.81910	-0.56771
5 C	2 s	-0.05109	0.00000	-0.02879	0.00000	0.00000	0.10786	-0.62462	-0.34679
5 C	2 px	-0.28549	0.09686	0.04559	-0.21450	0.31498	0.01857	0.73023	0.19956
5 C	2 py	-0.12694	-0.22465	0.04151	0.49751	-0.73056	-0.07906	0.26951	-0.01667
5 C	2 pz	-0.02501	0.03448	0.14238	-0.07637	0.11214	-0.56707	-0.29520	-0.66909
6 H	1 s	0.01233	0.00000	0.02765	-0.00001	0.00001	-0.87270	-0.34563	0.11640
7 O	2 s	0.36649	-0.00001	-0.00022	0.00000	0.00000	-0.05442	-0.33027	0.03304
7 O	2 px	0.75642	0.23337	-0.04207	0.23796	-0.17507	0.06315	0.11514	-0.06813
7 O	2 py	0.30759	-0.54134	-0.16172	-0.55194	0.40605	0.05430	0.06406	-0.00355
7 O	2 pz	-0.12065	0.08310	-0.93538	0.08472	-0.06234	0.17635	0.09391	0.16827
8 H	1 s	0.19148	-0.00001	0.31709	0.00000	-0.00001	0.47937	0.78780	0.75172

Charges atomiques de Mulliken

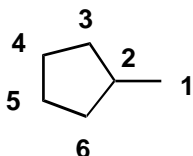
1 C	2 C	3 H	4 H	5 C	6 H	7 O	8 H
0.027	-0.087	0.017	0.016	0.453	0.040	-0.392	-0.076

Exercice n° 4 : Étude du 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 :

Énergie	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.

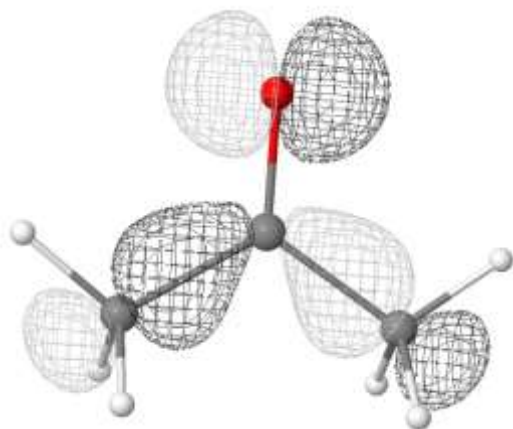
2) Représenter la HO et la BV du fulvène en respectant une échelle qualitative pour la taille des OA. Le fulvène est un alcène ; est-il plus réactif que l'éthylène vis à vis d'un électrophile ? Par la théorie des orbitales frontalières, prévoir sur quel atome de carbone se fera préférentiellement l'addition. 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).

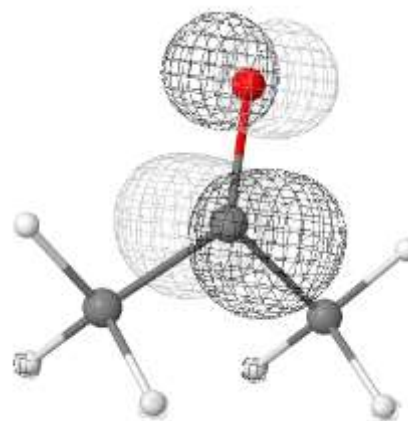
a) Proposer un schéma réactionnel pour l'addition nucléophile du chlorure de méthylmagnésium sur l'acétone suivie d'une hydrolyse en milieu acide.

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

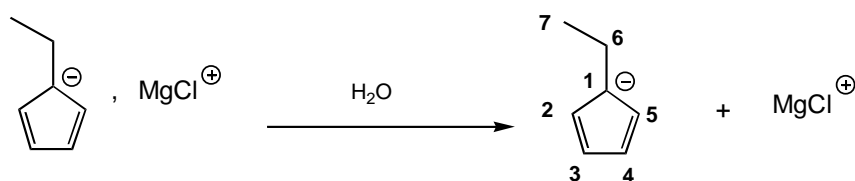


BV : 0,84 eV

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 éthylcyclopentadiényle. En effet l'eau étant un solvant dissociant et ionisant, on peut considérer que l'intermédiaire A_1 se dissocie en ions éthylcyclopentadiényle (carbanion) et MgCl^+ avant de se protoner selon l'équation bilan :



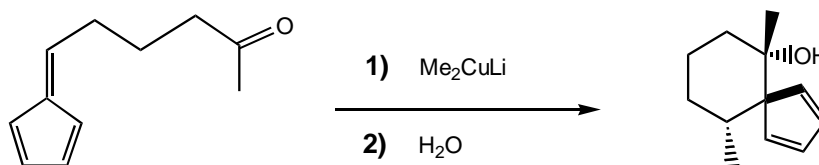
L'hydrolyse en milieu acide du carbanion est une addition électrophile d'un proton H^+ .

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

Énergie	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆
$\alpha + 0,491\beta$	0,595	0,242	-0,476	0,242	-0,476	-0,276

Prévoir le produit majoritairement 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.

[Correction en vidéo](#)

