

Table des Matières

Indications générales	1
CHAPITRE I. Que peut-on faire avec les orbitales frontières ?	3
I. Intérêt de la méthode des perturbations	3
II. Utilité des orbitales frontières	4
<i>Cinq questions de réactivité traitées par les orbitales frontières</i>	4
<i>Trois questions de structure traitées par les orbitales frontières</i>	5
CHAPITRE II. Orbitales atomiques et orbitales moléculaires	6
I. Orbitales atomiques	6
II. Orbitales moléculaires	10
III. OM d'une diatomique homonucléaire	10
1. Calcul des OM par la méthode de Hückel avec recouvrement	10
2. Interprétation physique	13
A. Les orbitales moléculaires	13
B. Les paramètres	14
<i>Intégrale coulombienne</i>	14
<i>Intégrale de résonance</i>	14
<i>Intégrale de recouvrement</i>	14
C. Analyse de Mulliken	15
<i>Population de recouvrement</i>	15
<i>Charges atomiques nettes</i>	15
IV. OM d'une diatomique hétéronucléaire	16
1. Calculs	16
2. Interprétation physique	17
V. OM π des molécules polyatomiques	18
1. La méthode Hückel appliquée aux molécules polyatomiques	18
A. OM Hückel de l'allyle	18
B. Formules de Coulson pour les polyènes linéaires	19
C. Indices de liaison et charges nettes	20
2. Calcul pratique des OM Hückel	22
A. Choix des paramètres α et β	22
<i>Hétéroatomes</i>	22
<i>Substituants alkyles</i>	23
<i>Effet inductif du méthyle</i>	23
B. Écriture du déterminant séculaire	24

C. Contrôle des calculs	24
D. Décompte des électrons	25
Pour en savoir plus	26
CHAPITRE III. La méthode des perturbations	27
I. Perturbations et Hückel	27
II. Étude des réactions bimoléculaires par la méthode des perturbations	28
1. Système à deux orbitales	28
A. Les OM de départ sont dégénérées	28
B. Les OM de départ ne sont pas dégénérées	28
2. Système à plus de deux orbitales	29
3. Approximation des orbitales frontières	30
4. Cas des systèmes unimoléculaires	30
III. Utilisation pratique des formules de perturbation	30
1. Calculs numériques	30
<i>Les trois schémas de perturbation</i>	31
2. Applications qualitatives	33
IV. La méthode PMO de Dewar	37
1. Hydrocarbures alternants	37
<i>Théorème d'appariement</i>	37
2. La méthode PMO de Dewar	39
<i>Règles de Hückel</i>	40
<i>Règle d'aromaticité généralisée</i>	41
<i>Règle de Dewar-Zimmerman</i>	42
3. Avantages et inconvénients de la méthode PMO	45
A. Avantages	45
B. Inconvénients	45
Pour en savoir plus	46
CHAPITRE IV. Réactivités absolues et relatives	47
I. Réactivité absolue	47
1. Réactions bimoléculaires	48
A. Cycloadditions	48
B. Justification de l'approximation des orbitales frontières	49
2. Réactions unimoléculaires	51
A. Transpositions sigmatropiques	51
B. Réactions électrocycliques	52
<i>Limites de validité des règles de sélection précédentes</i>	54
II. Réactivités relatives	57
1. Réactions électrophiles	57
<i>Géométrie des complexes « ates »</i>	57
2. Réactions nucléophiles	60
A. Ordre de nucléophile des halogénures	60

B. Assistance électrophile	60
C. Un exemple de chimiosélectivité : ordre de réactivité des composés carbonylés vis-à-vis d'un même nucléophile	61
3. Réactions péricycliques	66
<i>La règle d'Alder</i>	66
III. Limitations des règles 1 et 2	71
1. Problèmes liés à la règle 1	71
A. Réactions chélotropiques	71
<i>Décompte des électrons dans les réactions chélotropiques</i>	73
B. Systèmes faisant intervenir plus de 2 composantes	74
2. Problèmes liés à la règle 2	74
A. Violations apparentes de la règle 2	75
<i>Réactivité comparée des alcènes et des alcynes</i>	75
<i>Ordre de réactivité des composés carbonylés</i>	76
<i>Réaction de Staudinger</i>	76
<i>Comment prévoir les cas de violation</i>	77
B. Pourquoi faut-il négliger le recouvrement ?	77
C. Orbitales frontières « nominales » et orbitales frontières « chimiques »	78
CHAPITRE V. Régiosélectivité	85
I. Cycloadditions	85
II. Réactions électrophiles	93
1. Règle de Markovnikov	93
2. Régiosélectivité des énols et énolates	93
<i>Régiosélectivité des composés soufrés</i>	97
3. Théorie des OF et réactions ioniques	99
<i>Étude des réactions ioniques par la méthode de Hückel</i>	99
<i>Étude des réactions ioniques par les calculs autocohérents (SCF)</i>	100
<i>OF et réactions en phase gazeuse</i>	102
III. Réactions nucléophiles	102
<i>Additions sur les carbonyles conjugués</i>	102
IV. Réactions radicalaires	106
V. Périsélectivité	108
VI. Limitations de la règle 3	109
CHAPITRE VI. Stéréosélectivité	124
I. Réactions péricycliques	124
1. Réactions électrocycliques	124
A. Torquosélectivité	124
B. Extensions de la théorie de Rondan-Houk et analyses quantitatives	126
<i>Généralisations</i>	126
<i>Analyses quantitatives</i>	127
C. Un exercice d'analyse qualitative	130

2. Transpositions sigmatropiques	132
A. Torquosélectivité	132
B. Transpositions de Cope	132
3. Orientations dans les cycloadditions	133
A. Orientation endo-exo	133
B. Orientation syn-anti	136
II. Réactions d'addition	138
1. Additions nucléophiles	138
A. L'attaque non perpendiculaire de Dunitz-Bürgi	138
B. Les règles de cyclisation de Baldwin	139
C. Le problème de l'induction asymétrique 1,2	143
<i>Les modèles de Cram, de Cornforth et de Felkin</i>	143
<i>Le modèle de Karabatsos</i>	149
<i>La règle de l'aplatissement</i>	149
<i>À défaut d'être constant, il importe d'être flexible !</i>	153
<i>Le classement G, M, P des substituants et le modèle de Cieplak</i>	154
D. Quels facteurs contrôlent l'induction asymétrique ?	157
E. Quelques modèles récents	162
<i>Modèle de Houk pour les additions électrophiles sur les alcènes</i>	162
<i>Modèle de Morokuma pour les additions conjuguées</i>	163
<i>Additions radicalaires aux alcènes</i>	164
<i>Les modèles d'Evans</i>	164
<i>L'effet alcoxy interne (inside alkoxy effect)</i>	164
2. Additions électrophiles	165
3. Application à l'aldolisation	168
III. Réactions de substitution	171
1. Substitutions électrophiles bimoléculaires	171
2. Substitutions nucléophiles bimoléculaires	171
IV. Limitations de la règle 4	174
CHAPITRE VII. Quelques problèmes structuraux	180
I. Principe de la méthode	180
II. Conformations stables	181
1. Aldéhydes, alcènes et éthers d'énol	
A. Éthanal et propène	181
<i>Orbitales CH du groupe méthylène</i>	183
B. Propanal et méthyl vinyl éther	184
C. Chloroéthanal et 2-chloropropanal	188
2. Conformations de quelques ions	189
<i>Orbitales de Walsh</i>	189
A. Le cation cyclopropylcarbinyne	190
B. Les ions éthyles substitués	190
<i>Application à la stéréochimie des S_N2 vinyliques</i>	192
3. Effet anomère	193
A. Les paires libres des éthers	193

B. L'effet anomère	194
C. Applications	195
D. Mise en garde	195
4. Effet géminé	196
5. Effet gauche	197
<i>Deux paires libres adjacentes</i>	198
<i>Une paire libre adjacente à une liaison polaire</i>	198
<i>Deux liaisons polaires adjacentes</i>	199
III. Conformations réactives	199
IV. Comment stabiliser des espèces instables	201
<i>Le cyclobutadiène</i>	201
<i>Le triméthylèneméthane</i>	203
<i>Des carbènes stables</i>	203
V. Liaisons de longueurs anormales	203
1. Conséquences structurales de l'interaction HO-BV	203
2. Applications aux additions nucléophiles	205
A. Additions et additions-éliminations	205
B. Réactions réversibles et irréversibles. Réactions en plusieurs étapes	205
3. Effet de substituants	205
A. Fragmentations, énoisations et réactions apparentées	205
<i>Comment couper une liaison CC</i>	205
<i>Comment couper une liaison CH</i>	207
B. La réaction de Cope	209
<i>Substitutions sur les positions 3 et 4. La réaction oxy-Cope anionique</i>	209
<i>Substitutions sur les autres positions</i>	210
<i>Polysubstitutions</i>	212
C. La réaction de Claisen	215
D. Le cyclopropane substitué	219
VI. Angles de valence anormaux	220
CHAPITRE VIII. Pour aller plus loin	223
I. Limitations de la théorie des orbitales frontières	224
1. Les hypothèses simplificatrices de la théorie des orbitales frontières	224
2. Conséquences	224
<i>Limitations dues à l'approximation (1)</i>	224
<i>Limitations dues à l'approximation (2)</i>	224
<i>Limitations dues à la condition (3)</i>	225
<i>Limitations dues à l'approximation (4)</i>	226
<i>Limitations dues à la condition (5)</i>	226
II. Les possibilités de la chimie computationnelle	226
1. Problèmes structuraux	226
2. Problèmes de réactivité	227

3. Au delà des surfaces de potentiel et des états de transition	227
III. Les différentes méthodes de chimie quantique	228
1. Les raisons des approximations	228
2. Les principaux modèles théoriques	229
A. Les modèles <i>ab initio</i> et semi-empiriques	229
B. Les bases	230
C. Les modèles théoriques incluant la corrélation	232
<i>Les interactions de configurations</i>	232
<i>Les méthodes de Møller-Plesset</i>	233
<i>Les méthodes de la fonctionnelle de densité</i>	233
D. Effets de solvants	234
3. Quelques questions techniques	234
<i>Choix du modèle</i>	234
<i>Choix de la base</i>	235
Pour en savoir plus	236
APPENDICE. Catalogue des OM	237
I. Organisation du catalogue	237
II. Chapitre 3	237
III. Chapitre 4	239
IV. Chapitre 5	254
V. Chapitre 6	264
Tableau récapitulatif des molécules citées	265
Remerciements	270
Index	271