

Table des matières

AVANT-PROPOS.....	1
ANNEXE I. Une discipline métisse : la chimie quantique	5
CHAPITRE I. Introduction à la théorie des orbitales moléculaires	21
I. L'approximation des particules indépendantes.....	21
II. Orbitales atomiques et moléculaires.....	23
II.1. Orbitales atomiques. Principe de construction et principe d'exclusion. Règle de Hund. Configurations électroniques.....	23
<i>Quelques orbitales atomiques réelles</i>	25
II.2. Orbitales moléculaires.....	26
III. Orbitales moléculaires des molécules diatomiques.....	26
III.1. OM d'une diatomique homonucléaire.....	26
A. Calculs.....	26
B. Orbitales moléculaires liantes et antiliantes.....	28
C. Interactions à 1, 2 ou 4 électrons.....	29
D. L'interaction à 3 électrons.....	29
III.2. OM d'une diatomique hétéronucléaire.....	31
A. Calculs.....	31
B. Allure et énergie des OM.....	32
C. Les paramètres.....	33
D. Analyse de Mulliken.....	34
III.3. Application à la détermination des OM de A_2 ($A = \text{Li, Be, B, C, N, O, F, Ne}$).....	35
IV. Molécules polyatomiques.....	37
IV.1. Équations séculaires.....	37
IV.2. Orbitales moléculaires et symétrie.....	38
IV.3. Orbitales moléculaires de cycles d'hydrogènes.....	39
CHAPITRE II. Méthode des orbitales de fragment	41
I. Molécules AH_2 , AH_3 et AH_4	41
I.1. Molécules AH_2 linéaires.....	41
I.2. Molécules AH_2 coudées.....	44
I.3. Molécules AH_3 planes.....	47

I.4. Molécules AH ₃ pyramidales.....	50
I.5. Molécules AH ₄ tétraédriques.....	53
II. Grosses molécules	54
II.1. La molécule d'éthylène	55
II.2. La molécule d'éthane.....	58
II.3. La molécule de cyclopropane.....	59
<i>Application: structure du cation cyclopropylcarbinyle</i>	60
III. Diagrammes de corrélation.....	62
III.1. Exemples modèles de H ₃ ⁺ et H ₃ ⁻	62
III.2. Règles de base pour le tracé des diagrammes de corrélation	63
A. Conservation de la symétrie des OM.....	63
B. Règle de non-croisement entre OM de même symétrie	64
C. Règle de la HO	65
III.3. Applications: géométrie des molécules AH ₂ et AH ₃	65
A. Molécules AH ₂	65
B. Molécules AH ₃	68
III.4. Conclusion.....	68
CHAPITRE III. Théorie de Hückel	71
I. Molécules conjuguées.....	71
II. OM du butadiène dans l'approximation de Hückel	72
III. Formules de Coulson	74
III.1. Polyènes linéaires	74
III.2. Annulènes.....	75
III.3. Méthodes graphiques.....	76
A. Niveaux d'énergie des polyènes linéaires.....	76
B. Niveaux d'énergie des annulènes	76
C. Allure des OM des polyènes linéaires	77
IV. Analyse des orbitales moléculaires de Hückel	77
IV.1. Indices de liaisons.....	77
IV.2. Charges atomiques nettes.....	79
V. Calcul pratique des OM de Hückel	79
V.1. Choix des paramètres α et β . Décompte des électrons.....	80
A. Hétéroatomes	80
B. Substituants alkyles.....	81
C. Comment modéliser les effets de charge.....	81
V.2. Écriture du déterminant séculaire	82
V.3. Le cas des OM dégénérées	82
VI. Aromaticité, antiaromaticité	83
VI.1. Règle $4n+2/4n$ de Hückel.....	83
VI.2. Énergie de résonance.....	84
VI.3. Aromaticité à 3 dimensions	87
VI.4. Généralisation	89

CHAPITRE IV. Applications des Diagrammes de Corrélation	91
I. Le problème des "réactions sans mécanisme"	91
II. Réactions électrocycliques.....	92
II.1. Définitions.....	92
II.2. Diagrammes de corrélation d'OM. Règles de sélection	94
II.3. Diagrammes de corrélation d'états.....	97
III. Cycloadditions.....	103
III.1. Définitions.....	103
III.2. La réaction de Diels-Alder.....	106
III.3. Généralisation. Règles de sélection.....	108
IV. Diagrammes de corrélation pour les molécules hautement symétriques ...	109
<i>R.B. Woodward and R. Hoffmann</i>	114
CHAPITRE V. Théorie des perturbations et modèle des orbitales frontières	117
Guide d'étude	117
I. Perturbations et Hückel.....	118
II. Interaction de deux molécules ou fragments moléculaires par la méthode des perturbations	119
II.1. Système à deux orbitales	119
A. Les OM de départ sont dégénérées.....	119
B. Les OM de départ ne sont pas dégénérées	120
II.2. Système à plus de deux orbitales.....	120
<i>Les trois schémas de perturbations</i>	122
III. Utilisation pratique des formules de perturbation	123
III.1. Exemple d'application : les OM du propène	123
III.2. Interactions à 3 orbitales: construction schématique	125
IV. Le modèle des orbitales frontières	128
IV.1. Réactions bimoléculaire	128
IV.2. Cas des systèmes unimoléculaires	128
IV.3. Peut on justifier l'approximation des orbitales frontières?.....	129
IV.4. Exemple d'application : la règle de Markownikov	130
V. Application du modèle des orbitales frontières: réactivité absolue.....	131
V.1. Règles de sélection.....	131
A. Exemples	132
B. Généralisation	133
V.2. Réactions photochimiques.....	134
ANNEXE II. La méthode des perturbations	135
I. Perturbations non dégénérées. Corrections du premier et du second ordre	135
II. Perturbations dégénérées.....	139
CHAPITRE VI. Réactivités relatives. Chemosélectivité	141

I. Effets de substituants donneurs ou accepteurs sur les niveaux d'énergie des orbitales frontières	142
I.1. Substituants donneurs	142
I.2. Substituants accepteurs	142
A. La BV de l'accepteur est plus haute que celle du substrat.....	143
B. La BV de l'accepteur est plus basse que celle du substrat.....	143
II. Réactivités relatives dans les réactions ioniques	143
II.1. Additions électrophiles	143
II.2. Additions nucléophiles	144
A. Description orbitalaire du groupe carbonyle.....	144
B. Assistance électrophile	146
C. Ordre de réactivité des composés carbonylés vis-à-vis d'un même nucléophile	147
III. Réactivités relatives dans les cycloadditions.....	149
III.1. Diènes/diénophiles riches ou pauvres.....	149
III.2. La règle d'Alder.....	149
III.3. Cycloadditions catalysées par les acides de Lewis.....	150
CHAPITRE VII. Régiosélectivité.....	153
I. Réactivité ambidente, régiosélectivité.....	153
II. Régiosélectivité dans les cycloadditions.....	154
<i>Comment modéliser les réactifs.....</i>	<i>159</i>
III. Réactions électrophiles	160
III.1. Règle de Markownikov	160
III.2. Régiosélectivité des énols et des énoles	160
IV. Additions nucléophiles	164
ANNEXE III. Longueurs et énergies de liaisons	166
ANNEXE IV. La théorie des acides et bases durs et mous (HSAB).....	169
<i>Quelques acides et bases classés par dureté</i>	<i>170</i>
A. Critères structuraux de dureté d'un réactif.....	170
B. Interprétation physique des concepts de dureté et de mollesse.....	171
C. La pratique de HSAB.....	172
<i>Règle de Pearson.....</i>	<i>172</i>
<i>Règle de symbiose</i>	<i>172</i>
D. Limitations de la méthode.....	173
CHAPITRE VIII. Application du modèle des orbitales frontières à la réactivité. Stéréosélectivité	175
I. Orientation endo-exo dans les cycloadditions.....	175
<i>Synthèse de la réserpine par Woodward (1958)</i>	<i>178</i>
II. Attaque nucléophile du carbonyle	180
<i>L'attaque non perpendiculaire de Dunitz-Bürgi</i>	<i>180</i>

CHAPITRE IX. Les transpositions sigmatropiques	183
I. Transpositions sigmatropiques dans les systèmes neutres	183
I.1. Définitions.....	183
I.2. Mécanisme	186
I.3. Règles de sélection	187
I.4. Mécanisme de réaction et géométrie élémentaire.....	188
A. L'alternative chaise-bateau dans une (3s,3s).....	188
B. Migration antarafaciale d'un groupe R	189
C. Réaction supra-antara et contraintes géométriques	189
D. Une jolie vérification des règles de sélection.....	190
II. Cas des ions. réarrangements de Wagner-Meerwein	195
ANNEXE V. Théorie des orbitales frontières : limitations et conseils pratiques	203
I. Les approximations	203
II. Les limitations de la méthode	203
II.1. Limitations dues à l'approximation (1)	203
II.2. Limitations dues à l'approximation (2)	204
II.3. Limitations dues à l'approximation (3)	205
II.4. Limitations dues à l'approximation (4)	206
II.5. Limitations dues à l'approximation (5)	206
III. Conseils pratiques pour les problèmes	206
III.1. Réactifs, produits et conditions expérimentales connus.....	207
A. Réactions en une étape	207
<i>Réactions électrocycliques</i>	207
<i>Cycloadditions</i>	207
<i>Transpositions sigmatropiques</i>	207
B. Réactions en plusieurs étapes	208
III.2. Produits inconnus, réactifs et conditions expérimentales fixés.....	209
III.3. Conclusion.....	210
CHAPITRE X. Problèmes structuraux	211
I. Principe de la méthode.....	211
II. Conformations stables	212
<i>Éthanal, propène, butadiène et méthylvinyléther</i>	212
III. Comment stabiliser des espèces instables.....	214
III.1. Stabiliser le cyclobutadiène en le complexant	215
III.2. Stabiliser le cyclobutadiène par effets de substituants	216
CHAPITRE XI. Introduction à la chimie organométallique	219
Guide d'étude.	219
I. Généralités	220
I.1. Définitions.....	220

I.2. Le décompte des électrons	221
A. Ligands L et ligands X	221
B. Ligands liés par un ou plusieurs atomes. La nomenclature <i>hapto</i>	222
C. Degré d'oxydation du métal dans un complexe	222
D. Nombre d'électrons du complexe.....	223
E. La règle des 18 électrons et la règle de l'octet.....	224
II. Orbitales moléculaires des complexes	225
II.1. Orbitales moléculaires de quelques ligands.....	225
A. Le monoxyde de carbone CO	225
B. Le carbène CH ₂	227
II.2. Orbitales moléculaires d'un complexe octaédrique. Complexes à haut et bas spin	227
II.3. Les principaux complexes et leurs orbitales frontières.....	231
A. Coordinence 4. Complexe plan-carré (symétrie D _{4h})	231
B. Coordinence 4. Complexe tétraédrique (symétrie T _d).....	232
C. Coordinence 5. Bipyramide trigonale (symétrie D _{3h})	233
D. Coordinence 5. Pyramide à base carrée (symétrie C _{4v})	233
E. Coordinence 3. Complexe trigonal plan (symétrie D _{3h}).....	234
II.4. Liaisons π métal-ligand. Rétrodonation.....	234
A. Interactions π avec les halogènes.....	234
B. Autres substituants possédant des paires libres π	235
C. Interactions π avec CO. Rétrodonation	236
<i>Rétrodonation</i>	236
D. Rétrodonation dans les complexes carbéniques.....	237
<i>Carbènes de Fischer</i>	237
<i>Carbènes de Schrock</i>	238
II.5. Utilité des schémas précédents. Leurs limites	240
III. Orbitales de fragments	244
III.1. Fragment ML ₅ (symétrie C _{4v})	245
III.2. Fragment ML ₄ (symétrie C _{2v})	248
III.3. Fragment ML ₃ (symétrie C _{3v})	250
III.4. Fragment ML ₂ (symétrie C _{2v})	251
IV. Analogie isolobale.....	252
IV.1. L'analogie ML ₅ — CH ₃	254
IV.2. L'analogie ML ₄ — CH ₂	256
IV.3. Conclusion	257
V. Les principales réactions	258
V.1. Additions oxydantes	258
V.2. Éliminations réductrices	259
V.3. Insertions ou cis-migrations	259
V.4. Alpha et bêta-éliminations.....	260
V.5. Couplages oxydants et découplages réducteurs	260
<i>La métathèse des oléfines</i>	260

VI. Quelques cycles catalytiques.....	262
VI.1. Le procédé oxo	262
VI.2. Le procédé Monsanto	263
VI.3. Le catalyseur de Wilkinson.....	263
CHAPITRE XII. Fonctions d'onde polyélectroniques	265
I. Rappel historique	265
II. Définitions.....	267
I.1. Unités atomiques, hamiltonien exact.....	267
I.2. Orbitales, spinorbitales.....	268
III. Théorie des orbitales moléculaires	269
III.1. Déterminants de Slater	269
III.2. Conséquences physiques du principe de Pauli.....	270
III.3. États électroniques	271
III.4. Théorie de Hartree-Fock	272
A. Expression de l'hamiltonien monoélectronique	272
B. Expression de l'énergie totale.....	273
C. Bases d'orbitales atomiques.....	274
IV. Théorie de la liaison de valence ou valence bond.....	275
IV.1. La liaison covalente de H ₂	276
IV.2. Comparaison avec la description OM de H ₂	278
IV.3. Fonction d'onde "exacte".....	279
IV.4. Qu'est ce que la corrélation électronique?.....	280
IV.5. Extension de la fonction de Heitler-London aux molécules polyatomiques.....	280
A. Orbitales atomiques hybrides.....	280
B. Hybridation sp ³ , sp ² , sp.....	282
C. Quelques concepts liés à la théorie VB	284
V. Liaisons locales, hybridation et orbitales moléculaires.....	286
V.1. Orbitales moléculaires canoniques	286
V.2. Orbitaloïdes localisées	286
VI. Conclusion.....	288
<i>L. Pauling</i>	289
ANNEXE VI. Quelques intégrales mettant en jeu des déterminants de Slater à deux orbitales	290
A. Recouvrement entre deux déterminants	290
B. Éléments de matrice de l'hamiltonien polyélectronique exact	290
C. Énergie des fonctions d'onde singulet couche ouverte et triplet	291
ANNEXE VII. Rappels de nomenclature	293
I. Rappels des principales règles.....	293
II. Principales fonctions chimiques	294
III. Quelques sigles, abréviations et noms usuels	295

IV. Nomenclature des composés cycliques	297
IV.1. Composés bi- et tricycliques	297
IV.2. Composés hétérocycliques	298
INDEX	299
TABLEAU PÉRIODIQUE des ÉLÉMENTS	303