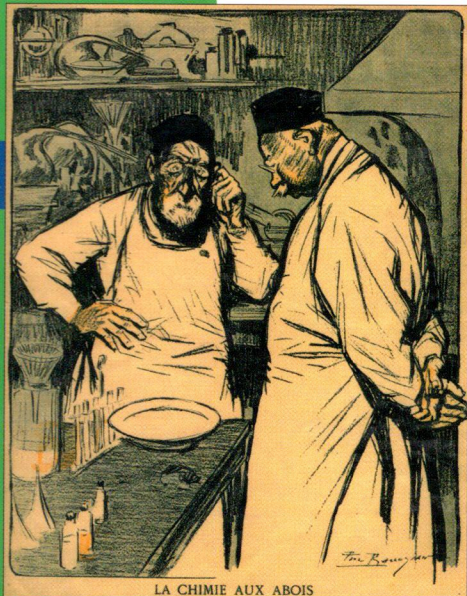




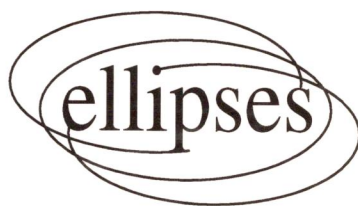
LA CHIMIE AUX ABOIS

UNIVERSITÉS
CHIMIE

Manuel de chimie théorique

*Application à la structure
et à la réactivité
en chimie moléculaire*

Patrick CHAQUIN



UNIVERSITÉS

Ce manuel s'adresse aux étudiants en chimie de 2^e et 3^e cycle des Universités, aux élèves des Grandes Écoles et aux enseignants et chercheurs non théoriciens. L'essentiel de l'ouvrage développe les principes de la chimie quantique qualitative parfois appelée "chimie orbitale". Ces principes sont appliqués à une étude systématique des notions classiques de la chimie moléculaire : études des structures géométriques et électroniques en chimie organique et inorganique, effets électroniques des substituants sur les centres réactifs et sur la stabilité des intermédiaires de réaction. Les principaux mécanismes réactionnels en chimie organique sont analysés à l'aide des méthodes des orbitales frontalières (méthode de Fukui), la méthode de corrélation des orbitales et des états et la méthode de l'aromaticité de l'état de transition.

Un dernier chapitre est consacré à une initiation aux diverses méthodes modernes de calcul quantique, dont le foisonnement et la terminologie parfois sibylline sont propres à décourager le non-spécialiste. On s'est efforcé de donner un aperçu des techniques les plus répandues en réduisant au maximum les développements mathématiques dont les plus classiques sont cependant présentés en annexe. Un supplément présente un petit Atlas d'orbitales calculées de quelques molécules-types de la chimie organique.

Illustration de couverture : Paul Ballurian,

L'assiette au beurre, « — Voyons, sacrédié ! que faut-il en somme pour faire du lait pur ? Un corps gras, des sels phosphatés, de l'albumine, quelques matières organiques, et puis...

— Et puis une vache ! »



ISBN 2-7298-0243-6

TABLE DES MATIERES

I - FONCTIONS D'ONDE ATOMIQUES, ORBITALES

I.1. Équation de Schrödinger	11
I.2. Fonctions d'onde électroniques de l'atome d'hydrogène	12
Expression mathématique des solutions ; représentations graphiques ; énergie de l'atome d'hydrogène et des ions hydrogénoïdes	
I.3. Atomes autres que l'hydrogène.....	15
I.4. Électronégativité et fonction d'onde atomique	16

II - FONCTIONS D'ONDE MOLÉCULAIRES, MÉTHODES DE HÜCKEL

II.1. La méthode CLOA.....	17
II.2. Méthode de Hückel généralisée (Extended Hückel Theory)	17
Solutions approchées de l'équation Schrödinger ; calcul des intégrales S_{ij} et H_{ij} et de l'énergie totale ; expression mathématique des orbitales atomiques	
II.3. Méthode de Hückel simple pour les orbitales π des systèmes conjugués.....	20

III - COMBINAISON DE DEUX ORBITALES ATOMIQUES

III.1. Cas de deux orbitales identiques : exemple de la molécule H_2	21
Orbitales liante et antiliante de la molécule H_2 ; énergie des orbitales σ et σ^*	
III.2. Cas de deux orbitales différentes : approximation de la perturbation	25
III.3. Étude du recouvrement. Orbitales σ et π	26
Conditions de symétrie pour l'interaction de deux orbitales atomiques ; orbitales σ et orbitales π ; dépendance angulaire du recouvrement	
III.4. Résumé des points importants et bilan énergétique.....	28
III.5. Fonctions d'onde de deux électrons dans deux orbitales	30

IV - INTERACTION DE DEUX SYSTÈMES À COUCHES ÉLECTRONIQUES COMPLÈTES

IV.1. Termes d'échange et de Coulomb.....	33
IV.2. Approximation frontalière des interactions d'échange (méthode de Fukui).....	34
Approximation frontalière ; règle de Walsh ; interaction HO-BV dominante	
IV.3. Notions de dureté et de mollesse des réactifs	35
Interactions molles et interactions dures ; dureté et mollesse des réactifs ; échelles de dureté des réactifs ; remarque sur les notions d'acido-basicité et d'électro-nucléophilie.	

V - MOLÉCULES DIATOMIQUES

V.1. Molécules de type AH, hybridation des orbitales atomiques et polarisation des liaisons	38
Hybridation de A dans les molécules AH ; interaction à trois orbitales ; construction simplifiée du diagramme de AH	
V.2. Molécules A ₂	41
Diagramme énergétique ; configuration électronique et étude de la liaison A-A	
V.3. Molécules non symétriques AB	44

VI - MOLÉCULES POLYATOMIQUES DU TYPE AH_n

VI.1. Méthode des fragments	45
VI.2. Molécules AH ₂	45
Orbitales du groupe H ₂ ; molécules AH ₂ linéaires ; molécules AH ₂ angulaires ; diagramme de Walsh et géométrie des molécules AH ₂	
VI.3. Molécules AH ₃	49
Orbitales du groupe H ₃ triangulaire ; molécules AH ₃ planes symétriques ; molécule AH ₃ pyramidale ; géométrie des molécules AH ₃	
VI.4. Molécules AH ₄	53
Molécules tétraédriques ; molécule AH ₄ plan-carré ; déformation de plan-carré à tétraédrique	
VI.5. Molécules AH ₅ bipyramidales	56
Orbitales du groupe H ₅ (géométrie bipyramidale) ; molécules AH ₅ bipyramidales	
VI.6. Molécules AH ₆ octaédriques	58
Orbitales du groupe H ₆ (octaèdre régulier) ; molécule AH ₆ (octaèdre régulier) ; molécules hypervalentes	
VI.7. Retour sur la notion d'hybridation	60

VII - MOLÉCULES-TYPES DE LA CHIMIE ORGANIQUE

VII.1. Molécules insaturées non conjuguées	61
Éthylène ; formaldéhyde (méthanal) ; acétylène	
VII.2. Hydrocarbures conjugués linéaires	64
Calcul des indices de liaisons π , de la charge π et de l'énergie de résonance par la méthode de Hückel simple ; butadiène ; autres polyènes, formule de Coulson	
VII.3. Polyènes cycliques (annulènes), aromaticité	67
Calcul des énergies par la méthode de Frost et Musulin ; aromaticité et antiaromaticité. Règle des $4n + 2$ électrons ; annulènes de Möbius. Règle des $4n$ électrons ; exemple de quelques annulènes	
VII.4. Système allyle et systèmes isoorbitales	72
VII.5. Triméthylène méthane et systèmes isoorbitales	73
VII.6. Cyclopropane	73

VIII - ANALYSE CONFORMATIONNELLE

VIII.1. Rotation d'un méthyle	75
Conformation de l'éthane ; conformation du propène ; conformation de l'éthanal ; conformations du cation éthyle	
VIII.2. Conformations <i>s-cis</i> et <i>s-trans</i>	78
Butadiène ; glyoxal CHO-CHO	
VIII.3. Conformation de molécules de formule générale A_2H_4	79
Éthylène ; hydrazine (N_2H_4)	
VIII.4. Molécule du type A_2H_2 : le peroxyde d'hydrogène H_2O_2	81
VIII.5. Conclusion : retour sur la notion d'encombrement stérique	81

IX - EFFETS ÉLECTRONIQUES DES SUBSTITUANTS

IX.1. Introduction	82
IX.2. Effets des substituants sur les orbitales π de l'éthylène	82
Effet attracteur σ (type A) ; effet donneur π (type D) ; substituants alkyles, hyperconjugaison ; extension de conjugaison ; substituants idéaux et substituants réels	
IX.3. Polarisation en 1,4 des diènes	88
IX.4. Effets des substituants sur les carbocations et les carbanions	90
Effets électrostatiques et effets orbitaires ; substituants attracteurs σ (type A) ; substituants donneurs π (type D) ; substituants conjuguants	
IX.5. Influence de la classe des amines sur leur basicité et leur nucléophilie	93

X - COMPLEXES DES MÉTAUX DE TRANSITION

X.1. Généralités	94
Les métaux (M) ; les ligands (L) ; interactions métal-ligands ; symétrie ; notations de la théorie des groupes	
X.2. Le complexe ML_6 octaédrique (O_h), structure de base	98
X.3. Complexes ML_5 – Édifices dérivés du fragment ML_5	100
Complexe ML_5 pyramidal à base carrée (C_{4v}) ; distorsion C_{4v} du complexe pyramidal à base carrée ; structure bipyramidale à base triangulaire (D_{3h}) ; déformation bipyramidale-triangulaire (D_{3h}) – pyramidale-carrée (C_{4v}) ; complexes dérivés du fragment ML_5	
X.4. Complexes ML_4 et édifices dérivés des fragments ML_4	105
Complexe ML_4 plan-carré (D_{4h}) ; complexe ML_4 tétraédrique (T_d) ; déformation plan carré-tétraédrique ; fragments ML_4 et édifices dérivés	
X.5. Fragments ML_3 pyramidal (C_{3v}), MCp et édifices dérivés	110
Fragment ML_3 ; fragment MCp et métallocènes	
X.6. Fragment ML_2 angulaire (C_{2v})	113
X.7. Comparaison des fragments ML_5 , ML_4 , ML_3 et ML_2	114

XI - INTRODUCTION A L'ÉTUDE DE LA RÉACTIVITÉ

XI.1. Contrôle thermodynamique et contrôle cinétique des réactions.....	115
XI.2. Surfaces d'énergie potentielle, points stationnaires	115
Degrés de liberté interne ; points stationnaires, coordonnée de réaction	
XI.3. Étude qualitative de réactions sous contrôle cinétique.....	119
Réactions relevant du postulat de Hammond ; réactions concertées : méthode de Woodward-Hoffmann de corrélation des orbitales et des états ; réactions péricycliques : méthode de Dewar-Zimmermann de l'aromaticité de l'état de transition ; étude de l'état de transition par la méthode de Fukui ; vue d'ensemble des méthodes qualitatives d'étude de la réactivité	

XII - RÉACTIONS IONIQUES

XII.1. Réactions d'addition électrophile	121
Addition sur les alcènes, règle de Markovnikov ; addition aux diènes	
XII.2. Réaction de substitution nucléophile	123
Mécanismes SN1 et SN2 ; stéréosélectivité de substitutions bimoléculaires ; influence de la nucléophilie	
XII.3. Réactions d'élimination	126
Mécanisme monomoléculaire E1 ; mécanisme bimoléculaire E2	
XII.4. Réactions de substitution électrophile aromatique : règles de Holleman	128
Utilisation du postulat de Hammond ; interactions frontalières des réactifs	
XII.5. Addition nucléophile sur le groupement carbonyle	130
XII.6. Conclusion.....	132

XIII - CORRÉLATION DES ORBITALES MOLÉCULAIRES ET DES ÉTATS, AROMATICITÉ DE L'ÉTAT DE TRANSITION, EXEMPLE DES RÉACTIONS D'ÉLECTROCYCLISATION

XIII.1. Diagramme de corrélation des orbitales moléculaires	133
Domaine de validité ; conservation de la symétrie des OM et non croisement des OM de même symétrie ; construction du diagramme de corrélation	
XIII.2. Diagrammes de corrélation des OM des réactions d'électrocyclisation	135
Processus conrotatoire et disrotatoire ; cyclisation disrotatoire du butadiène ; cyclisation conrotatoire du butadiène ; cyclisation disrotatoire de l'hexatriène ; cyclisation conrotatoire de l'hexatriène ; généralisation	
XIII.3. Diagrammes de corrélation des états	138
XIII.4. Méthode de l'aromaticité de l'état de transition (Dewar-Zimmermann)	140
Domaine de validité : réactions péricycliques ; principe de la méthode : exemple des électrocyclisations	
XIII.5. Relations entre la corrélation des OM et l'aromaticité de l'état de transition ...	141
XIII.6. Autres réactions d'électrocyclisations	142

XIII.7. Compléments sur la corrélation des orbitales : corrélations naturelles	144
Croisements évités d'orbitales de même symétrie ; construction des diagrammes de corrélations naturelles	

XIV - RÉACTIONS DE CYCLOADDITIONS

XIV.1. Stéréochimie des réactions de cycloaddition	147
Approches suprafaciales et antarafaciales et aromaticité de l'état de transition ; stéréochimie <i>endo/exo</i> ; conséquences sur la stéréochimie des produits ; périsélectivité, régiosélectivité	
XIV.2. Réaction de Diels-Alder	150
Stéréochimie supra-supra de la réaction ; interactions frontalières : diènes et diénophiles ; périsélectivité ; régiosélectivité ; sélectivité <i>endo/exo</i> ; exemple de deux diènes ; diagramme de corrélation des OM	
XIV.3. Cycloadditions 2 + 2	155
Réaction supra-supra ; approche supra-antara	
XIV.4. Exemple d'une addition 6 + 4	159
XIV.5. Dipôles 1,3 et réactions 2 + 3	160

XV - RÉACTIONS DE TRANSPOSITION – RÉACTIONS D'INSERTION

XV.1. Réactions de transposition sigmatropiques	164
Définition et méthodes d'étude ; transpositions [1,j] ; transpositions [3,3] thermiques	
XV.2. Réactions d'insertion	169
Insertion d'un atome dans une liaison σ ; insertion du carbène dans un alcène	

XVI - RADICAUX ET BIRADICAUX

XVI.1. Interactions radical-molécule	174
Radicaux électrophiles et radicaux nucléophiles ; bilan des interactions à un et trois électrons ; exemple des réactions en chaîne	
XVI.2. Stabilité et réactivité des radicaux	176
XVI.3. Additions radicalaires sur les alcènes	176
Régiosélectivité de l'addition radicalaire de HBr aux alcènes substitués ; polyadditions alternées	
XVI.4. Réaction de Birch	178
XVI. 5. Biradicaux	180
Fonctions d'ondes des biradicaux ; réaction de dissociation de H_2 ; isomérisation <i>cis-trans</i> de l'éthylène	

XVII - INTRODUCTION AUX MÉTHODES DE CALCUL QUANTIQUES

XVII.1. Principe de la méthode H-F SCF	184
Approximations ; étapes du calcul H-F SCF ; méthodes RHF et UHF ; discussion de la méthode HF-SCF ; méthodes <i>ab initio</i> et méthodes semi-empiriques	

XVII.2. Méthodes ab initio post-H-F : interactions de configurations	187
Interactions de configurations à une seule configuration de référence ; méthodes SCF multiconfigurationnelles ; méthodes mixtes	
XVII.3. Méthodes SCF semi-empiriques	188
XVII.4. Méthodes des fonctionnelles de la densité (DFT)	189
XVII.5. Les bases d'orbitales atomiques	189
Bases "tous électrons" ; pseudo potentiels	
XVII.6. Mécanique moléculaire	189
XVII.7. Que peut-on calculer ?	191
Énergie ; géométrie des points stationnaires ; moment dipolaire et charges atomiques ; fréquences de vibrations ; états électroniques excités	
XVII-A - APPENDICE AU CHAPITRE XVII	192
Bibliographie	203
Supplément : petit Atlas d'orbitales	204
Index	214