Conférencier plénier de l'Assemblée générale 1981 de la S.C.F., à Rennes,

Le professeur R. Hoffmann, Prix Nobel de chimie 1981

La Société Chimique de France se félicite d'avoir eu le privilège d'entendre, au cours de son Assemblée annuelle de Rennes, une brillante conférence plénière du Professeur R. Hoffmann, auquel a été décerné récemment le Prix Nobel de Chimie 1981.

Le professeur R. Hoffmann est né, en 1937, à Zloczow (Pologne). Ayant échappé aux massacres nazis, il émigra aux États-Unis en 1949 et prit la nationalité américaine en 1955. Il a obtenu son Bachelor degree en chimie, *summa cum laude*, à Columbia, puis son Master degree (1960) en physique et son doctorat (1962) en chimie physique à Harvard. Sa thèse fut dirigée par M. Gouterman et W. Lipscomb. Ce dernier a reçu le Prix Nobel de chimie, en 1976, pour ses recherches sur les boranes pour lesquelles Hoffmann mit au point justement la méthode de Hückel généralisée (extended Hückel).

En 1965, Woodward et Hoffmann introduisirent le principe de la conservation de la symétrie des orbitales, qui permit de clarifier enfin les fameuses « réactions sans mécanismes » (réaction de Diels-Alder, transposition de Cope...). Les règles de Woodward-Hoffmann ont une importance dépassant largement le domaine des réactions péricycliques proprement dites, car les mêmes méthodes de raisonnement et les mêmes outils (diagramme de corrélation, orbitales frontières) ont rapidement servi à résoudre bien d'autres problèmes.

Depuis 1974, Hoffmann a axé ses recherches sur la chimie organométallique. Des structures, très variées, de complexes de métaux de transition ont été étudiées par la méthode des fragments moléculaires qui consiste à décomposer mentalement le complexe en plusieurs composantes dont on étudie les interactions. Cette méthode transpose ainsi, en chimie organométallique, le concept de substitution de la chimie organique, chaque édifice étant considéré comme formé d'un squelette fondamental et de fragments substituants dont les caractéristiques se retrouvent presque inchangées dans tous les complexes.

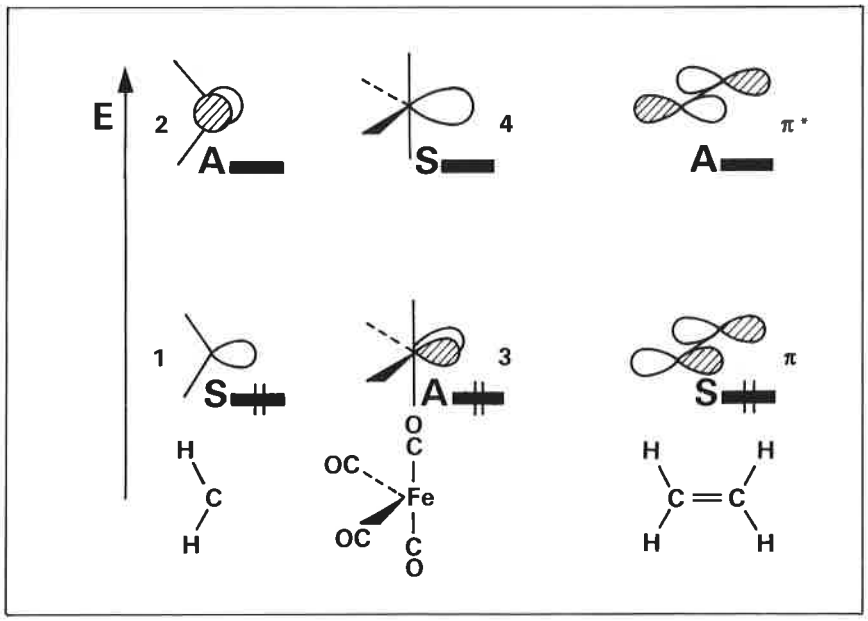
Cette analyse s'est avérée très fructueuse et on peut dire qu'il n'existe plus guère aujourd'hui de structure, si bizarre soit-elle, qui soit vraiment « incompréhensible » au chimiste. Elle a conduit au concept d'analogie isolobale qui permet d'établir un parallèlisme entre les problèmes organiques et inorganiques et d'utiliser ainsi les résultats connus dans un domaine pour faire des prédictions de structure ou de réactivité dans l'autre domaine.

Par exemple, le carbène et le groupe $Fe(CO)_4$ sont isolobaux, car leurs orbitales frontières sont de même symétrie et le nombre d'électrons les occupant est le même.

Si l'on remarque que l'orbitale π de l'éthylène a la bonne symétrie pour interagir avec **1** et **4**, tandis que l'orbitale π^* a la symétrie requise pour se recouvrir avec **2** ou **3**, on peut s'attendre à ce que l'éthylène puisse réagir aussi bien avec le carbène qu'avec le fragment $Fe(CO)_4$. En effet, l'analyse détaillée des orbitales du cyclopropane et du complexe $Fe(CO)_4(C_2H_4)$ révèle des analogies frappantes.

On peut noter que la HOMO du carbène a la même symétrie que la LUMO du $Fe(CO)_4$. L'analogie isolobale implique seulement le même nombre d'électrons et le même nombre d'orbitales frontières de même symétrie mais n'exige pas que ces dernières soient placées dans le même ordre. En effet, les orbitales frontières des systèmes en question sont si proches en énergie que l'ordre peut se renverser sous l'influence du partenaire (oléfine). La discordance observée dans les fragments isolés disparaît une fois l'édifice moléculaire reconstitué.

La Société Chimique Américaine a décerné le prix Cope (Chimie organique), en 1973, à Woodward et Hoffmann et le prix Monsanto (Chimie inorganique), en 1981, à Hoffmann. C'est la première fois qu'un même chercheur est couronné dans ces deux domaines et c'est une belle illustration des services que peut rendre la chimie théorique appliquée, comme Hoffmann aime à qualifier son domaine de recherche. Elle jette un pont entre les travaux théoriques et les travaux expérimentaux et contribue à faire ressortir l'unité profonde de la chimie.



Orbitales frontières du carbène, de $Fe(CO)_4$ et de l'éthylène.