

Chapitre VIII

Orbitales et réactivité

Introduction à la « chimie orbitale »

1. Energie d'interaction de deux molécules

1.1. Interaction coulombienne et interaction d'échange

Lors de la réaction chimique de deux molécules A et B, leur approche provoque l'apparition de termes énergétiques provenant de l'interaction des particules (noyaux et électrons) de A et de celles de B.

Un calcul de perturbation montre qu'il est possible de séparer l'interaction totale en un terme *coulombien* ou *interaction de charges* et un terme *d'échange* ou *interaction orbitale*. Le terme coulombien (Fig. 1) est l'interaction électrostatique des charges nettes des atomes, résultant de différences d'électronégativité telles qu'elles sont calculées par la méthode de Mulliken (cf. IV.5.2) : toutes les charges q_{Ai} de la molécule A interagissent avec toutes les charges q_{Bj} de la molécule B, d'où l'énergie ΔE_c d'interaction totale

$$\Delta E_c = \sum_{i,j} \frac{q_{Ai} q_{Bj}}{r_{ij}}$$

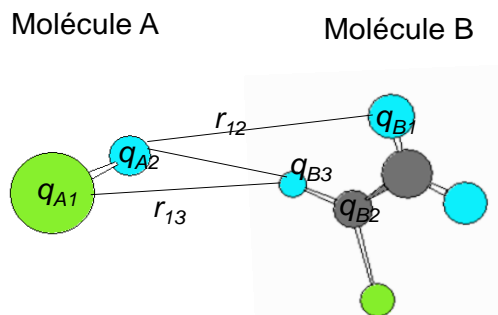


Fig. 1. Décomposition du terme de Coulomb ΔE_c dans l'interaction de deux molécules

Le terme d'échange correspond aux interactions deux à deux de chaque orbitale de A avec chaque orbitale de B. Nous avons vu au chapitre VI que ces interactions peuvent être répulsives si elles impliquent quatre électrons (interaction de deux orbitales occupées) ou attractive si elles en impliquent deux (interaction d'une orbitale occupée et d'une orbitale vacante).

1.2. Approximation des orbitales frontalières pour les interactions d'échange

i) Les interactions attractives ΔE_a (à deux électrons) de deux niveaux i et j (l'un occupé, l'autre vacant) sont inversement proportionnelles à leur différence d'énergie et proportionnelles au carré de H_{ij} , lui-même proportionnel au recouvrement S_{ij} , des orbitales correspondantes soit :

$$\Delta E_a = -k \frac{S_{ij}^2}{|E_i - E_j|}$$

Cette expression résulte directement du calcul IV.4.3. En conséquence, les termes les plus importants se rencontrent pour les valeurs les plus faibles du dénominateur, c'est-à-dire entre

les couples HO (orbitale occupée de plus haute énergie)-BV (orbitale vacante de plus basse énergie)¹. Les autres pourront être négligés en première approximation (Figure 2).

ii) Les interactions répulsives ΔE_r à quatre électrons entre orbitales occupées sont de la forme (ce résultat peut être démontré) :

$$\Delta E_r = k' S_{ij}^2$$

Or, les orbitales « profondes » (de basse énergie) présentent entre elles des recouvrements faibles. En effet, ces orbitales doivent leur basse énergie au fait que les électrons y sont « contractés », près des noyaux. Donc ces fonctions prennent une valeur négligeable dans les régions de l'espace où l'orbitale du partenaire prend une valeur notable. Le terme répulsif principal provient alors de l'interaction HO-HO.

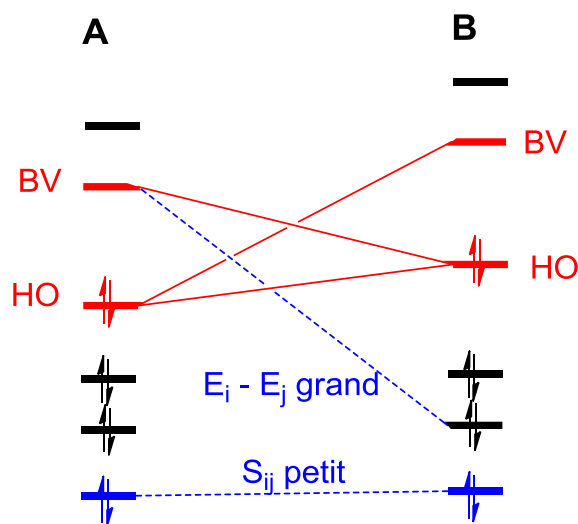


Fig. 2. Interactions d'échange de deux molécules A et B. En bleu, interactions négligeables ; en rouge, interactions HO-BV (prédominantes).

Finalement, il apparaît que les interactions d'échange les plus importantes doivent avoir lieu entre les *orbitales frontalières*² : les couples, marqués en bleu, HO-BV qui impliquent une interaction à quatre électrons, déstabilisante, et deux interactions à deux électrons stabilisantes. Cette *approximation frontalière* peut paraître sévère, mais elle a été justifiée a

¹ Les acronymes anglais correspondants sont également utilisés : HOMO (highest occupied molecular orbital) et LUMO (lowest unoccupied molecular orbital).

² Les orbitales *frontalières* sont les orbitales bordant la « frontière » imaginaire qui sépare les orbitales occupées de orbitales vacantes. Cette expression est préférable à celle, pourtant plus couramment employée, d' « orbitales frontières », décalque de l'anglais « frontier orbitals ».

posteriori par son puissant pouvoir explicatif des phénomènes chimiques, dont la réactivité. Elle est due à Fukui, prix Nobel de Chimie.

1.3. Interaction frontalière dominante ; interaction acide-base

Lorsque les molécules ne sont pas identiques, il existe une différence d'énergie HO-BV inférieure à l'autre. Dans la Fig. 3 (a), BV(A)-HO(B) est inférieur à HO(A)-BV(B) et constitue l'interaction HO-BV prépondérante. Cette interaction peut devenir prépondérante au point que l'autre est négligeable (Fig. 3b). L'interaction se réduit alors à celle d'une molécule A présentant une orbitale vacante et une molécule B présentant un doublet « disponible » : il s'agit donc d'une interaction acide (A)-base (B) de Lewis. La figure 3c précise cette interaction. Une orbitale issue de l'interaction de A et B se forme, plus stable que la HO de B, constituée essentiellement de cette dernière avec une participation mineure de la BV de A. Les deux électrons initialement localisés sur B, occupent cette nouvelle orbitale et se trouvent ainsi partiellement transférés sur A, d'où l'apparition de charges sur A et B.

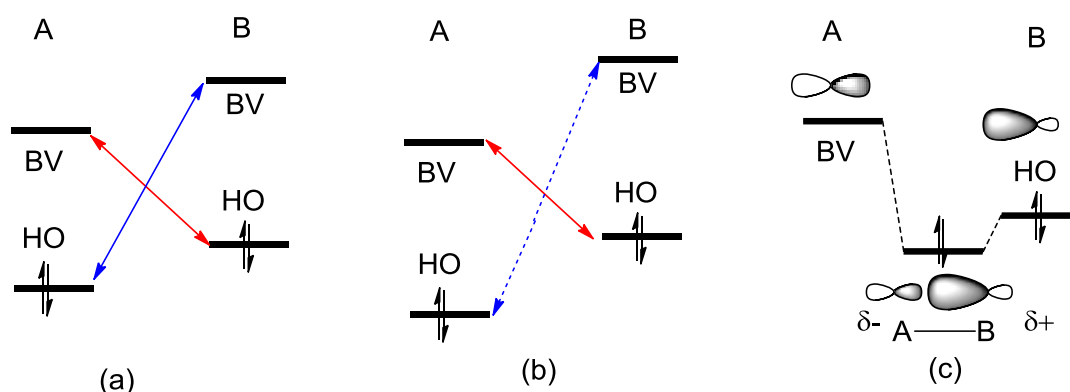


Fig. 3. Interaction HO-BV prépondérante (a) ; en (b), interaction acide-base ; en (c) transfert de charge dans l'interaction acide-base.

Cette interaction, rappelons-le, met en jeu deux électrons : elle est donc stabilisante, et elle va jouer un rôle moteur dans la réactivité chimique dont elle permet d'interpréter de nombreux aspects, comme vont l'illustrer quelques exemples.

2. Application à la réactivité chimique³

2.1. Réactions sous contrôle de charge et sous contrôle orbitalaire

Lorsque des réactifs sont susceptibles de donner des réactions cinétiquement compétitives, deux cas sont a priori possibles :

- la plus rapide est celle qui correspond aux interactions coulombiennes les plus favorables, et la réaction est *contrôlée par les charges* (ou *sous contrôle coulombien*) ;

- la plus rapide est celle qui correspond aux interactions d'échange les plus favorables, et la réaction est *sous contrôle orbitalaire*.

Il arrive fréquemment, d'ailleurs, que les deux types d'interactions favorisent le même produit. Cependant, les réactions de la chimie organiques sont plus fréquemment sous contrôle orbitalaire. En effet, il s'agit rarement de réactions entre deux ions (ou du moins si une telle étape intervient, elle est rapide et ne constitue donc pas une étape limitante) En outre, les charges atomiques sont souvent relativement faibles et la présence d'un solvant concourt à diminuer les interactions électrostatiques (elles sont divisées par ϵ , constante diélectrique du solvant par rapport au vide). Dans beaucoup de réactions, l'étape lente (cinétiquement déterminante) consiste en l'attaque d'une base (nucléophile) par un acide (électrophile)⁴ et peut donc être discutée à l'aide de la seule interaction de la HO du nucléophile avec la BV de l'électrophile. Dans certains cas cependant, les interactions coulombiennes pourront jouer un rôle discriminant.

2.2. Espèces « molles » et « dures »

Lorsque l'interaction d'un acide et d'une base est dominée par le terme d'échange, on dit qu'il s'agit d'une interaction *molle*. Ceci se produit lorsque la différence d'énergie HO(base)-BV(acide) est faible et que le recouvrement de ces OM est important, ce qui nécessite que ces orbitales soient suffisamment « diffuses ».

Au contraire, lorsque cette interaction est dominée par le terme coulombien, on dit qu'il s'agit d'une s'agit d'une interaction *dure*, ce qui nécessite que les espèces soient des ions, ou du moins présentent des sites fortement chargés.

³ Voir P. Chaquin et F. Volatron, *Chimie Organique. Une approche orbitalaire*, DeBoeck, 2015

⁴ La nucléophilie/électrophilie est une notion cinétique (vitesse d'attaque d'un substrat) et l'acido/basicité est une notion thermodynamique (constante de l'équilibre d'association avec un substrat)

Un acide/base dur/mou est une espèce prédisposée à présenter l'un de ces types d'interactions, ce qui implique les caractéristiques suivantes (figure 4).

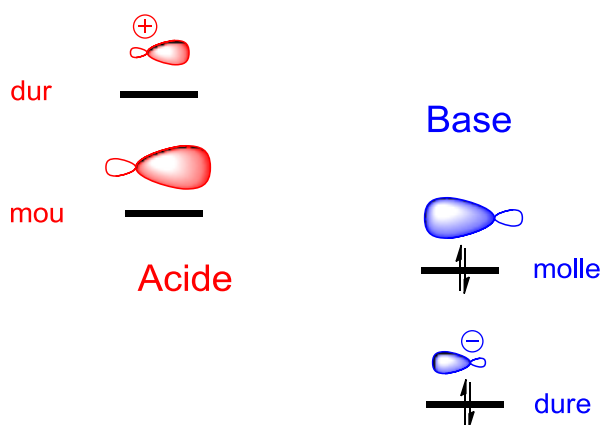


Fig. 4. Caractéristiques des espèces dures et molles

Un acide/électrophile mou :

- présente une BV de basse énergie, suffisamment diffuse et bien localisée sur un site
- peut ne pas posséder de charge ou de site fortement chargé

Un acide/électrophile dur :

- présente une BV de haute énergie, peu diffuse
- est un ion positif ou possède une charge ou un site fortement chargé positivement.

Une base/nucléophile molle/mou :

- présente une HO de haute énergie, suffisamment diffuse et bien localisée sur un site
- peut ne pas posséder de charge ou de site fortement chargé.

Une base/nucléophile dur(e) :

- présente une HO de basse énergie, peu diffuse
- est un ion négatif ou possède une charge ou un site fortement chargé négativement.

Dans ces conditions, une interaction forte ne peut se produire qu'entre deux espèces de même type, dur-dur ou mou-mou. En effet une espèce dure et une espèce molle ne présentent ni une interaction dure ni une interaction molle importante.

Dans la mesure où les interactions prédominantes sont généralement molles en chimie organique, un nucléophile se caractérisera plus simplement par « possédant un HO de haute énergie ». Selon le théorème de Koopmans, l'énergie d'une orbitale occupée est

approximativement égale à l'opposé de l'énergie d'extraction d'un électron qu'elle contient. L'énergie de la HO est donc l'opposé de l'énergie de première ionisation : plus cette énergie est faible, plus un électron (ou un doublet) peut être facilement cédé à un partenaire. Le tableau 1 montre quelques résultats d'énergies calculées⁵ de la HO et les valeurs correspondantes de l'énergie de première ionisation.

Table 1. Energies E_{HO} de la OH et énergies E_I de première ionisation de quelques molécules (en eV). (Calcul AM1 provenant du site OrbiMol).

	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₆ H ₆	CH ₃ OH
E_{HO}	-13,3	-10,6	-9,6	-11,2
E_I	12,6	10,5	9,2	10,8

Le théorème de Koopmans ne s'applique pas aux orbitales vacantes, dont l'énergie, en particulier dépend de la méthode de calcul. Mais les énergies des BV calculées, avec la même méthode, sont un indicateur semi-quantitatif de l'énergie d'attachement électronique (l'opposé de l'affinité électronique), donc du caractère électrophile. Un électrophile fort se caractérisera donc par « une BV de basse énergie ». La fig. 5 présente quelques orbitales et énergies caractéristiques de nucléophiles et d'électrophiles.

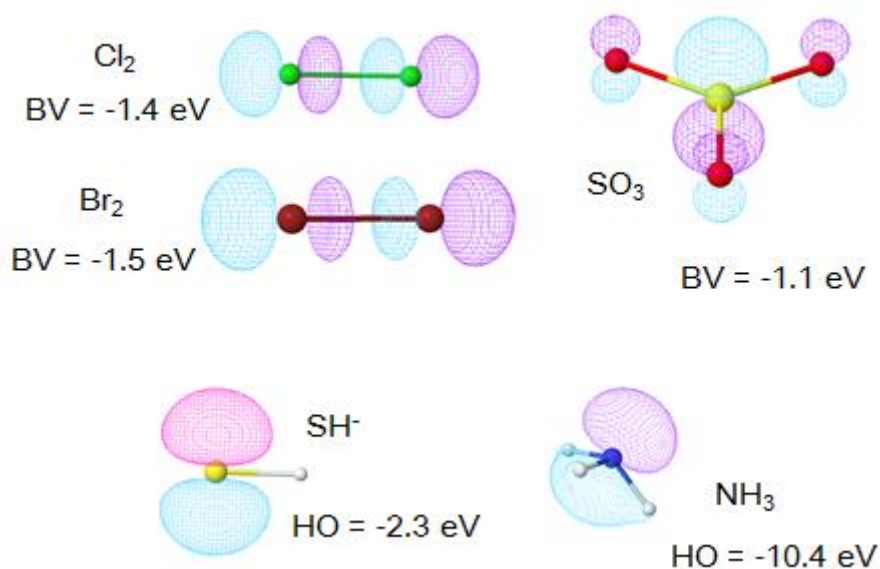


Fig. 5. HO des nucléophiles NH₃ et SH⁻ ; BV des électrophiles Cl₂, Br₂ et SO₃

⁵ Toutes les valeurs numériques et les orbitales présentées ici sont calculées par la méthode AM1 et disponibles sur le site OrbiMol : <http://www.lct.jussieu.fr/pagesperso/orbimol/fr/index-fr.shtml>

2.3. Règles de réactivité sous contrôle orbitalaire

La réaction la plus probable est celle qui correspond à la plus forte interaction HO-BV des réactifs, déterminée suivant les trois règles :

Réactivité et orbitales frontalières

1. Si les deux recouvrements HO-BV sont nuls, la réaction ne se produit pas. Il n'y a en effet aucune interaction attractrice.
2. Si les deux recouvrements HO-BV sont non nuls, l'interaction prédominante est celle qui correspond à la plus petite différence d'énergie HO-BV.
3. Si plusieurs géométries d'approche donnent lieu à cette interaction HO-BV, l'approche privilégiée est celle qui présente le plus grand recouvrement.

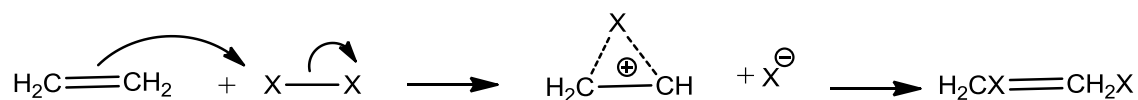
L'interaction entre réactifs correspond au début de la réaction. Elle reflète assez bien l'état de transition, à condition qu'il soit proche des réactifs. La méthode ne s'appliquerait donc légitimement qu'aux réactions sous contrôle cinétique à état de transition « précoce », donc nettement exothermiques selon le « postulat de Hammond ». En pratique, elle permet d'interpréter les résultats expérimentaux dans 80% des cas environ.

3. Les alcènes : additions électrophiles

3.1. Addition des dihalogènes à l'éthylène

Les alcanes sont connus pour être peu réactifs. Leurs orbitales occupées, de type σ sont de basse énergie et leurs orbitales vacantes de type σ^* sont de haute énergie. Comme le carbone et l'hydrogène ont des électronégativités relativement proches (2,5 et 2,1 respectivement), il n'y a pas non plus de pôles fortement chargés. Ils ne présentent donc pas de caractère électrophile ou nucléophile, ni mou, ni dur. Leurs liaisons sont fortes et ne se dissocient pas aisément.

En revanche, l'éthylène possède une HO d'énergie assez haute (cf. Table 1) qui lui confère un certain caractère nucléophile, d'où des réactions d'addition, par exemple avec un dihalogène X_2 passant par un intermédiaire ponté:



D'après la fig. 5, Br_2 dont la BV est plus basse, réagit plus vite que Cl_2 . Cette BV est une orbitale σ^* dont les lobes, situés de part et d'autre de X-X donneront le plus grand recouvrement avec l'orbitale π de l'éthylène par une attaque « en piqué » perpendiculairement au plan de celui-ci.

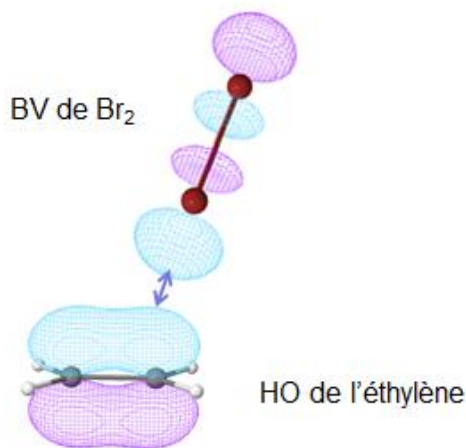
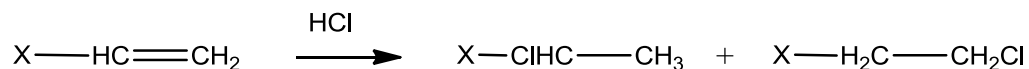


Fig. 6. Attaque de l'éthylène par Br_2

3.3 Effets de substituants et régiosélectivité de l'addition

Si on considère l'éthylène monosubstitué, l'effet du substituant est double : modification de la réactivité globale d'une part, et polarisation de l'orbitale π d'autre part, ce qui induit une régiosélectivité de l'attaque électrophile. Cette dernière se traduira par l'obtention d'un régioisomère majoritaire lors de l'attaque d'un électrophile dissymétrique comme HCl.

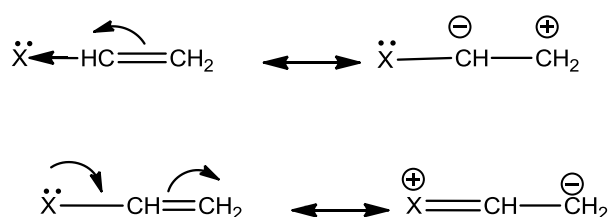


Il est commode de distinguer pour les substituants des effets σ ou inductifs et des effets π ou mésomères.

- L'effet inductif résulte d'une différence d'électronégativité entre le carbone et l'atome lié X, d'où une polarisation de la liaison C-X qui induit une perturbation de l'orbitale π de l'éthylène.

- L'effet mésomère a pour origine un recouvrement π entre des orbitales du substituant et celles des carbones. Il se traduit en général par un transfert électronique et c'est alors en quelque sorte une interaction électrophile-nucléophile intramoléculaire.

Malheureusement, ces deux effets agissent souvent en des sens opposés. Par exemple, les substituants X saturés à paire libre (X = halogène, OR, SH, NH₂...) sont en général accepteurs σ , (X étant plus électronégatif que C) mais donneurs π : en effet, ils possèdent des orbitales occupées de haute énergie (paires libres) et leurs orbitales vacantes (σ^*) sont d'énergie beaucoup plus élevée que celle de l'orbitale π^* de l'éthylène. Ceci conduit aux deux effets antagonistes respectifs :



Le calcul de l'orbitale π (HO) permet de déterminer le bilan de ces deux interactions (Fig. 7).

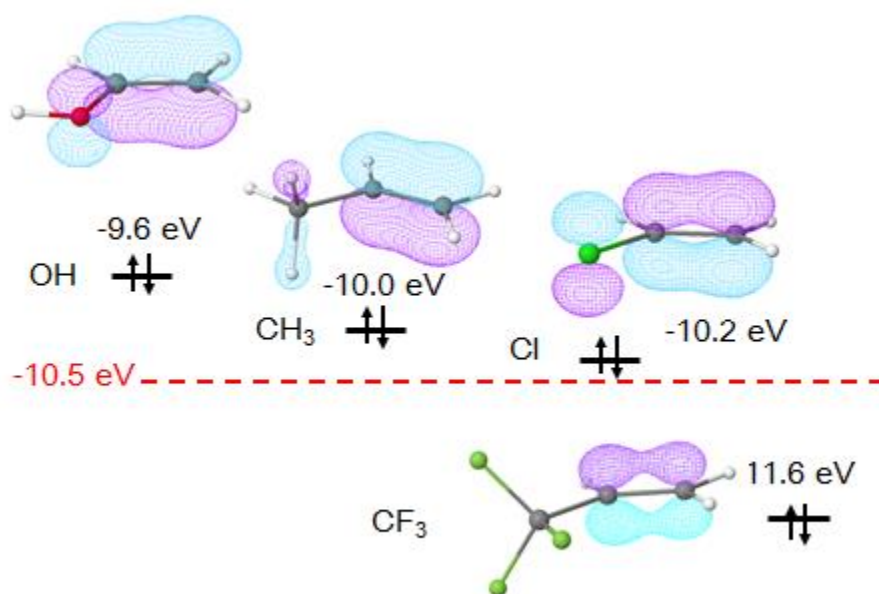


Fig. 7. HO de quelques éthylènes monosubstitués ; l'énergie de l'éthylène non substitué est -10,5 eV.

En effet, un substituant globalement donneur enrichit le groupement C=C en électrons et donc déstabilise ses orbitales. On constate par exemple qu'avec le substituant OH (modèle de OR), l'orbitale π est d'énergie plus élevée que celle de l'éthylène : OH est donc globalement

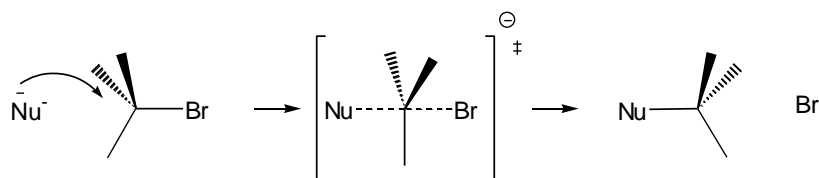
donneur, l'effet π l'emportant sur l'effet σ . On met aussi en évidence l'effet de CH_3 , σ *accepteur*, puisque le carbone est plus électronégatif que H, mais globalement donneur grâce à un effet π donneur (hyperconjugaison), participation de liaisons CH à la conjugaison, ici prépondérant. Cet effet est pratiquement absent de CF_3 , les orbitales du fluor étant d'énergie trop basse pour perturber la liaison π . Le substituant CF_3 peut être ainsi considéré comme purement σ attracteur. Avec le chlore, les effets donneur et accepteur sur l'énergie de la HO s'annihilent pratiquement, mais c'est l'effet π qui impose la polarisation.

Les alcènes dont la HO est plus haute que celle de l'éthylène sont plus réactifs que celui-ci. Lors de l'addition de HCl, la partie électrophile (H^+) attaquera préférentiellement le pôle de la double liaison possédant le plus grand coefficient orbitalaire (le plus « gros » lobe) afin de maximiser le recouvrement. Il se fixera sur le carbone opposé aux substituants OH, CH_3 et Cl et sur le carbone voisin de CF_3 . On retrouve ainsi la règle de Markovnikov généralisée.

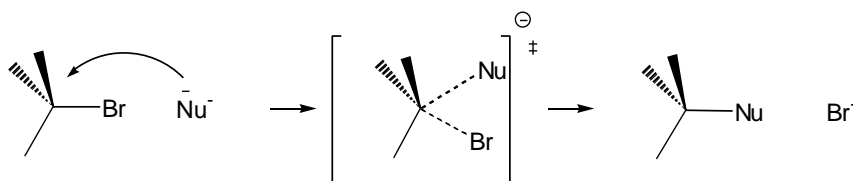
4. Halogénoalcanes : réaction de substitution nucléophile $\text{S}_{\text{N}}2$

4.1 Stéréochimie, compétition avec l'élimination E2

On sait que la réaction $\text{S}_{\text{N}}2$ est une réaction en une étape dans lequel le nucléophile Nu attaque le substrat dans la direction opposée au nucléofuge, par exemple Br :



La structure linéaire de Nu-C-Br dans l'état de transition implique que si le carbone est chiral, il y a inversion de sa configuration (inversion de Walden). Or on pourrait imaginer un état de transition triangulaire qui impliquerait au contraire une rétention de configuration, selon :



L'examen des interactions frontalières permet d'expliquer pourquoi l'état de transition linéaire se forme de préférence. L'interaction orbitalaire prépondérante a lieu, dans l'exemple de la Fig. 8, entre la HO du nucléophile NH_3 , orbitale non liante hybride sp , et la BV du

substrat $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$, orbitale σ^* de C-Br. Elle se traduit par un apport d'électrons dans cette orbitale antiliante, ce qui favorise sa rupture.

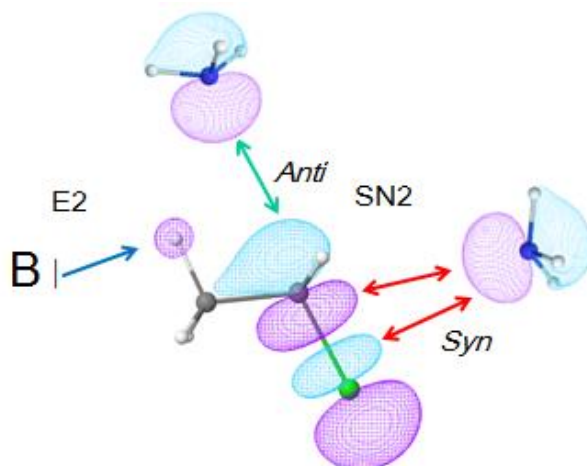
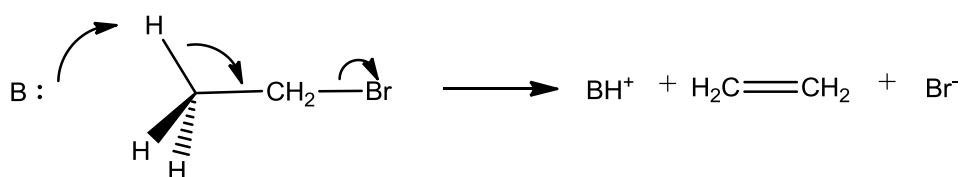


Fig. 8. Comparaison des attaques linéaires et triangulaires lors de la réaction $\text{S}_{\text{N}}2$.

On voit que cette dernière OM possède un lobe important vers l'arrière, permettant un bon recouvrement dans l'approche linéaire (*anti*). En revanche, lors de l'approche triangulaire (*syn*), NH_3 devrait attaquer dans la région nodale de l'orbitale σ^* , donc avec un faible recouvrement.

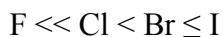
On remarque également que cette orbitale σ^* présente une faible participation d'un hydrogène du méthyle en position anti par rapport à l'halogène, ce qui rend compte de la possibilité d'une réaction concurrente d'élimination E2 par une base B selon



Cette concurrence est contrôlée par les charges en effet, le recouvrement de B avec le site hydrogène est très faible, mais l'hydrogène possède une charge positive. Au contraire, le carbone a une charge nulle ou négative selon l'halogène. Ce sont donc les bases dures de Bronsted (OR^- , OH^-) qui favorisent l'élimination.

4.2. Réactivité comparée des halogénoalcane avec un nucléophile

Il est observé expérimentalement que la réactivité $\text{S}_{\text{N}}2$ des halogénoalcane suit la séquence :



C'est l'ordre inverse de l'électronégativité des halogènes, donc l'ordre inverse de la polarité de la liaison C-X. Ceci montre bien que cette réaction n'est pas contrôlée par les charges, mais par les interactions orbitales. Cette réactivité s'explique bien en considérant les énergies relatives des orbitales σ^* de ces liaisons. L'orbitale σ^* du dérivé fluoré est tellement élevée que ce composé est pratiquement inerte, et ce n'est d'ailleurs pas la BV de la molécule.

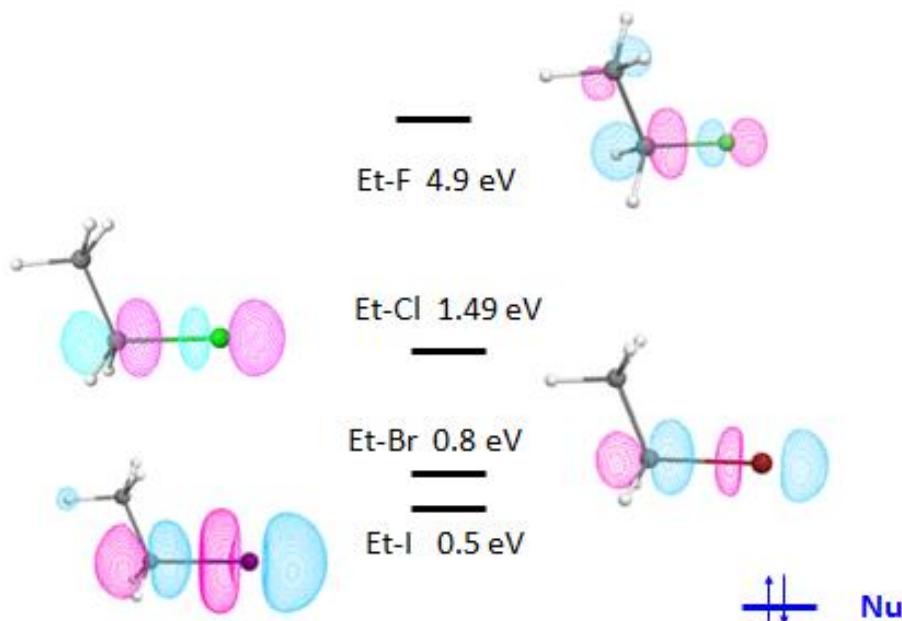
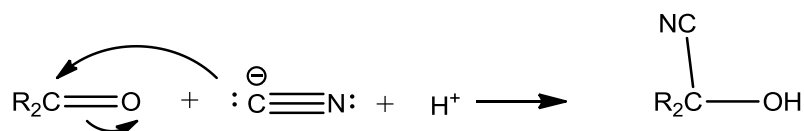


Fig. 9. Comparaison des orbitales σ^* C-X des haloéthanés.

5. Réactivité des dérivés carbonylés

Les doubles liaisons C=O sont susceptibles de donner de réactions d'addition, comme les dérivés éthyléniques, mais l'étape initiale est l'attaque d'un *nucléophile* sur le carbone, par exemple :



Le contraste entre le mode de réactivité des doubles liaisons C=C et C=O ressort à l'évidence du simple examen de leurs orbitales frontalières. Sur l'exemple de l'éthanal (Fig. 9) on voit

que la HO n'est plus l'orbitale π de C=O (à -12,8 eV), mais une orbitale centrée principalement sur l'oxygène, correspondant à une paire libre de la représentation de Lewis, qui lui confère de faibles propriétés basiques. La BV est l'orbitale π^* de C=O, principalement localisée sur le carbone, laissant prévoir l'attaque de ce site par des nucléophiles. Cette orbitale est nettement plus basse (0.8 eV) que l'orbitale π^* de l'éthylène (1.4 eV), mais pas assez pour faire de l'éthanal un électrophile fort. C'est pourquoi ces réactions ne sont rapides qu'en présence d'un catalyseur acide (assistance électrophile). De fait, la forme protonée de l'éthanal montre une orbitale π^* fortement abaissée (-7.1 eV, valeur exagérée par l'absence de solvant), et à la polarisation plus marquée. Ainsi la réaction de HCN écrite plus haut se produit-elle en réalité sur la forme protonée du carbonyle.

On voit aussi que la réactivité du chlorure d'acétyle est supérieure à celle de l'aldéhyde. L'énergie de la BV permet une comparaison des divers dérivés carbonylés vis-à-vis de l'addition nucléophile (exemples : acétate de méthyle, BV = 1.1 eV ; éthanamide, BV = 1.5 eV).

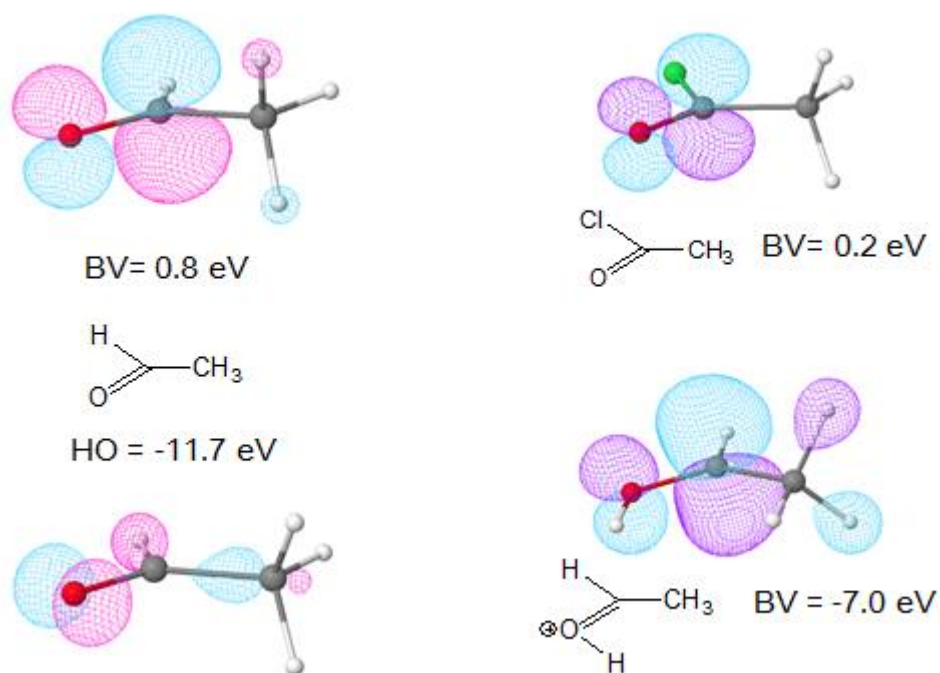
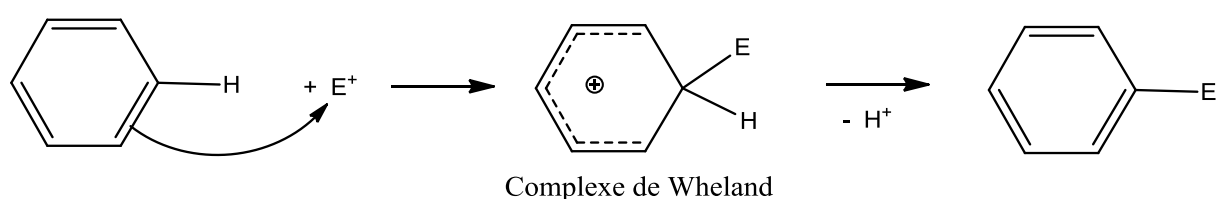


Fig 10. Orbitales frontalières de l'éthanal (à gauche);
BV du chlorure d'acétyle et de l'éthanal protoné (à droite).

Comme dans les halogénoalcanes, la BV de l'éthanal présente une localisation secondaire sur des hydrogènes du méthyle suggérant la possibilité d'une capture de proton par une base.

6. Substitution électrophile aromatique ; règles de Hollemann d'orientation d'une seconde substitution

Le benzène possède deux HO dégénérées (cf. VII.5.1) d'énergie -9,6 eV. C'est un nucléophile légèrement plus fort que l'éthylène, mais l'addition d'un électrophile pour former le « complexe de Wheland » implique, outre la rupture d'une liaison π_{CC} , la perte d'aromaticité du cycle. C'est pourquoi cette réaction nécessite un électrophile E fort. La réaction évolue ensuite par le départ de H^+ pour restaurer l'aromaticité :



L'étude des orbitales moléculaires peut être précieuse pour la prédiction de la réactivité (par rapport au benzène lui-même) et de l'orientation *ortho*, *méta* ou *para* d'une deuxième substitution sur un dérivé du benzène.

Ainsi, la HO du phénol (-9,2 eV) montre clairement l'attaque préférentielle en *ortho* et *para*, confirmée par les charges atomiques, ainsi que sa plus grande réactivité que celle du benzène. Par exemple, le dibrome donne rapidement, et sans catalyseur, le 2,3,5-tribromophénol.

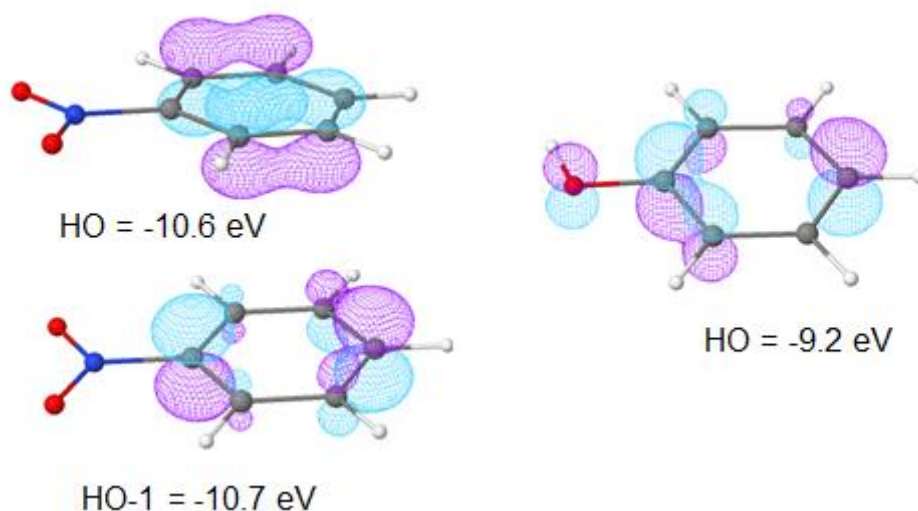


Fig. 11. Orbitales du nitrobenzène (à droite) et du phénol (à gauche) impliquées dans la réaction de substitution électrophile aromatique

Dans ce type de réaction, une difficulté peut surgir du fait que les HO sont parfois dégénérées dans le dérivé monosubstitué. C'est le cas du nitrobenzène (Fig. 11) : il faut tenir compte de la HO et de la HO-1, quasi dégénérées, et on ne peut ici, à leur simple examen, déduire l'orientation *mé*ta de la deuxième substitution. Cependant, on explique bien sa plus faible réactivité par le niveau de ces orbitales comparé à celui des HO du benzène (-9.6 eV) ; en outre, les charges de favorisent nettement les sommets *mé*ta (-0.14) par rapport aux *ortho* (-0.07) et au *para* (-0.09). Le recours aux charges atomiques peut se justifier ici par le fait que les électrophiles utilisés sont souvent des ions (ex : NO_2^+) ou des entités très fortement polarisées (ex : SO_3). Mais on rencontre bien ici les limites de la méthode.

De même, la sélectivité (cinétique) de la substitution du naphthalène, ainsi que celles des hétérocycles furane, pyrole, thiophène etc. sont aisément prévisibles à l'examen de leurs HO.

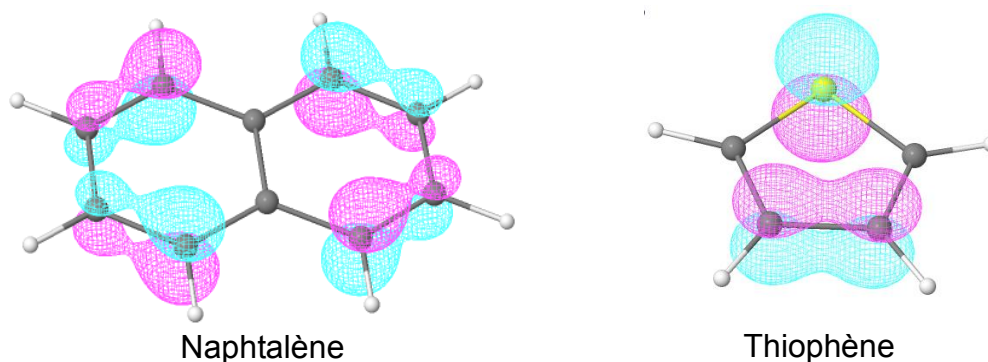


Figure 12. HO du naphthalène et du thiophène

Le naphthalène (HO = -8,7 eV) réagit en position 1 et le thiophène (HO = -9,2 eV) en position 3, tous deux plus rapidement que le benzène (HO = -9,6 eV)

Documentation sur les chapitres VI, VII et VIII.*En français*

P. Chaquin et F. Volatron, *Chimie Organique. Une approche orbitale*, DeBoeck, **2015**

Anh N.T., *Orbitales frontières*, InterEditions-CNRS Editions, Paris **1995**

Jean Y., Volatron F., *Structure électronique des molécules*, Dunod, Paris, **2003**

Chaquin P., *Manuel de Chimie théorique*, Ellipses, Paris, **2000**.

En anglais

Rauk, A., *Orbital Interaction Theory of Organic Chemistry*, Jonh Wiley & Sons, New-York, **2001**

Fleming, I. *Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions*, Jonh Wiley & Sons, New-York, **1970**

Fleming, I. *Molecular Orbitals and Organic Chemical Reactions*, Jonh Wiley & Sons, New-York, **2009**

Albright T.A., Burdett J. K., Whangbo M.-H., *Orbital Interactions in Chemistry*, Jonh Wiley & Sons, New-York, **1985**.