

Délocalisation électronique Mésomérie et aromaticité

Le modèle de Lewis de la liaison covalente ne permet pas d'expliquer les caractéristiques de certaines molécules. Par exemple, les mesures expérimentales montrent qu'une molécule comme l'ozone présente une symétrie plus élevée que ce qui est attendu. Le modèle de Lewis doit donc être complété par l'introduction d'un nouveau concept : la délocalisation électronique. De nombreux faits suggèrent en effet que, dans certains édifices, il existe des électrons qui ne restent pas confinés au niveau de certaines liaisons ou de certains atomes, mais au contraire dont la probabilité de présence sur d'autres sites de la molécule est importante.

La délocalisation électronique a des conséquences très importantes sur la géométrie, la stabilité et la réactivité de certaines molécules. Elle est en outre un des phénomènes responsables de la coloration.

Plan du chapitre.

1. Mésomérie

- 1.1 Mise en évidence de la mésomérie ; formes résonantes
- 1.2 Délocalisation électronique ; hybride de résonance
- 1.3 Règles d'écriture des formules mésomères
- 1.4 Conséquences de la mésomérie

2. Conjugaison et aromaticité

- 2.1 Notion de conjugaison
- 2.2 Énergie de résonance
- 2.3 Aromaticité
- 2.4 Conséquences de la conjugaison et de l'aromaticité

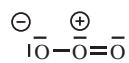


certains droits réservés
ne peut pas être vendu

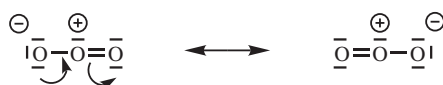
1 Mésonérie.

1.1 Mise en évidence de la mésonérie ; formes résonantes.

La molécule d'ozone O_3 a pour formule de Lewis :



Dans cette description, une des liaisons O-O est plus courte et plus énergétique que l'autre (la liaison double) ; de même, un atome d'oxygène terminal est chargé alors que l'autre est neutre. Or, des mesures expérimentales montrent que les deux liaisons sont équivalentes, et que les atomes d'oxygène terminaux sont également équivalents. Ces faits sont inexplicables avec la formule de Lewis proposée. On peut remarquer qu'il est possible d'écrire deux formules de Lewis équivalentes, dans lesquelles les rôles des atomes d'oxygène terminaux et les rôles des liaisons sont échangés :

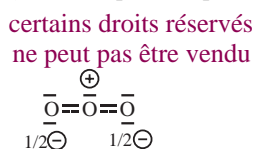


Ces deux formules ne diffèrent que par la localisation de certains électrons : les deux électrons de la liaison π et les deux électrons d'un doublet non liant. Elles sont appelées des **formes mésonères** ou des **formes résonantes** ou des **formes limites** de l'ozone.

Si on considère non pas une des formules de Lewis, mais *globalement* les deux formules mésonères, on conçoit que les deux liaisons soient analogues.

1.2 Délocalisation électronique ; hybride de résonance.

Dans le cas de O_3 , les deux formes résonantes sont identiques ; il est donc aussi exact de dire que la double liaison se trouve entre l'atome d'oxygène central et l'atome d'oxygène de gauche, ou entre l'atome d'oxygène central et l'atome d'oxygène de droite. En réalité, les quatre électrons sont **délocalisés** sur les deux atomes d'oxygène terminaux et les deux liaisons ; c'est le phénomène de **mésonérie**. On peut schématiser la délocalisation électronique sur l'**hybride de résonance**, dans lequel les pointillés représentent l'ensemble des sites sur lesquels les électrons sont délocalisés.



Une seule forme limite décrit la molécule de façon inexacte.

C'est la considération de l'ensemble des formes résonantes qui permet de décrire la réalité de la répartition électronique au sein de la molécule.

Ainsi, dans O_3 , les deux formules mésonères étant équivalentes, les électrons délocalisés ont une probabilité de présence égale au niveau des deux liaisons O-O.

1.3 Règles d'écriture des formules mésonères.

La délocalisation électronique concerne **exclusivement** les **électrons** π , c'est-à-dire :

- les électrons des liaisons π ,
- les électrons non liants, qu'il s'agisse de doublets ou d'électrons célibataires.

Étant donné que seuls les électrons π sont répartis différemment d'une forme limite à l'autre, l'écriture des formes mésonères d'une même molécule obéit à certaines règles :

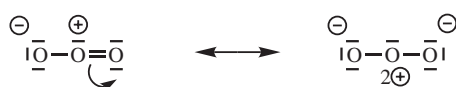
- toutes les formes résonantes ont le même squelette, car les électrons σ ne sont pas affectés par la délocalisation électronique ;

- toutes les formes résonantes ont le même nombre d'électrons de valence ;
- toutes les formes résonantes ont la même charge globale.

Pour une molécule donnée, toutes les formes résonantes ne contribuent pas nécessairement autant à la description de la molécule. Certaines sont plus probables que d'autres, c'est-à-dire qu'elles apportent plus d'informations pertinentes sur la localisation des électrons. Une forme limite a d'autant plus de poids dans la description de la répartition électronique que :

- les atomes respectent la règle de l'octet ou ont une hypervalence compatible avec leur configuration électronique ;
- les charges formelles sont en accord avec les électronégativités des atomes (cette règle n'étant pas prioritaire sur la précédente) ;
- les charges formelles sont les plus petites possibles ;
- les charges formelles, surtout de même signe, sont les plus éloignées possibles.

Par exemple, pour l'ozone, on peut envisager la formule limite ci-dessous. Cependant, l'oxygène central n'y respecte pas la règle de l'octet, et les charges formelles sont élevées. Sa contribution à la description globale de la molécule est faible.



BCPST1 Fénelon
Nicolas Clatin 2007

1.4 Conséquences de la mésomérie.

1.4.1 Conséquences sur la structure.

De tout ce qui précède, et qui est résumé par l'hybride de résonance, il apparaît clairement que les deux liaisons O-O de l'ozone sont analogues. Elles ont donc la même longueur et la même énergie.

En outre, ces liaisons ont une longueur intermédiaire entre des liaisons simples O-O et des liaisons doubles O=O, comme le montre le tableau suivant. Ce caractère intermédiaire est bien expliqué par la considération des deux formules résonantes : chaque liaison O-O est simple dans une des formes et double dans l'autre.

molécule	H ₂ O ₂	O ₃	O ₂
liaison O-O	simple	intermédiaire	double
distance O-O	149 pm	128 pm	121 pm

Par ailleurs, les atomes d'oxygène jouent des rôles identiques dans la molécule. En particulier, ils ont la même charge, qui est $-1/2$ en moyenne.

1.4.2 Conséquences sur la réactivité.

L'eau et l'éthanol sont des molécules polaires, principalement en raison de la polarité de la liaison O-H, l'électronégativité de O étant nettement supérieure à celle de H. Le moment dipolaire de la liaison O-H est estimé à $\mu_{OH} \approx 1,5$ D.

Dans l'éthanal, la liaison C=O est également polarisée. De plus, comme les électronégativités de C et de H sont comparables, on pourrait s'attendre à un moment dipolaire de l'ordre de 1,5 D pour la liaison C=O. Or, les mesures expérimentales montrent que ce moment dipolaire est environ $\mu_{CO} \approx 2,7$ D, ce qui est incompréhensible au regard des seules électronégativités. La séparation de charges entre C et O est donc nettement plus grande qu'attendue. Ceci peut s'expliquer par l'écriture d'une forme limite, dans laquelle les électrons π de la liaison C=O sont délocalisés sur l'atome d'oxygène :



Cette formule montre que le carbone du groupe carbonyle est pauvre en électrons ; on peut alors supposer qu'il sera très réactif vis-à-vis de composés riches en électrons. C'est effectivement ce qui est observé, comme on le verra dans le cours sur les composés carbonyles.

2 Conjugaison et aromaticité.

2.1 Notion de conjugaison.

On parle de **conjugaison** dans une molécule lorsqu'une **paire d'électrons π** (liaison π ou doublet non liant) est **séparée d'une autre paire d'électrons π ou d'une lacune électronique, par une seule liaison σ** . La présence de paires d'électrons conjuguées implique l'existence de formules mésomères.

Les différents types de conjugaison sont nombreux, et cette notion peut être généralisée dans le cadre de la théorie des orbitales moléculaires, qui surpasse la théorie de Lewis. Les principaux cas de figure sont les suivants, en notant n un doublet non liant.

Dans le buta-1,3-diène, la liaison C-C centrale est plus courte qu'une liaison simple C-C. Ceci peut s'interpréter par la mésomérie : deux liaisons π sont conjuguées (conjugaison $\pi - \pi$), d'où l'existence d'une forme limite dans laquelle la liaison centrale est double.



Dans le chloroéthène, on constate que l'atome de carbone ne portant pas le chlore est légèrement chargé négativement. En effet, la liaison π est conjuguée avec un doublet non liant du chlore (conjugaison $\pi - n$), d'où l'existence d'une forme résonante dans laquelle le **carbone terminal est chargé**.



Dans le cation allyle, la liaison π est conjuguée avec la lacune électronique (conjugaison $\pi - \oplus$). Ceci explique que les deux liaisons de cet ion soient équivalentes, et que les deux atomes terminaux soient chargés positivement.



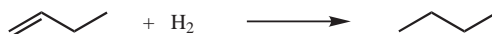
Enfin, on peut rencontrer une conjugaison $n - \oplus$ comme dans le carbocation suivant :



À noter qu'un électron célibataire non liant peut également être impliqué dans la conjugaison, au même titre qu'un doublet non liant.

2.2 Énergie de résonance.

Considérons la réaction d'hydrogénation du but-1-ène en butane :

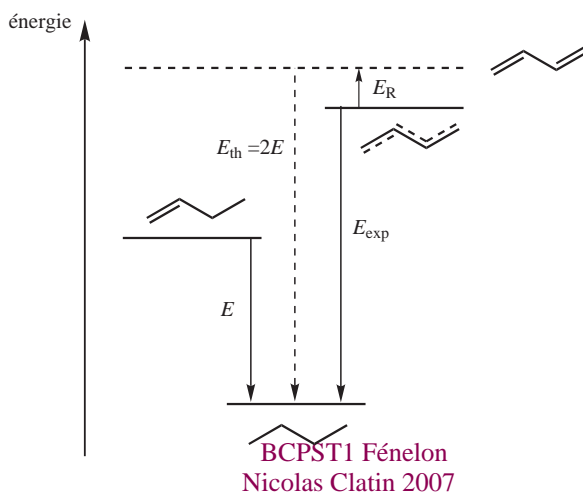


Cette réaction libère une énergie $E = 127 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, ce qui signifie que le passage du but-1-ène au butane s'accompagne d'une diminution de l'énergie du système. Sur un diagramme énergétique, le butane est donc plus bas en énergie que le but-1-ène.

Considérons maintenant l'hydrogénation des deux doubles liaisons du but-1,3-diène :



On pourrait supposer que cette réaction s'accompagne d'une libération d'énergie $E_{th} = 2E = 254 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Or, les mesures expérimentales montrent que la libération d'énergie réelle n'est que de $E_{exp} = 239 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Autrement dit, tout se passe comme si le but-1,3-diène réel était plus stable que sa forme limite principale.



On appelle **énergie de résonance** E_R la différence entre l'énergie de la forme limite la plus probable de la molécule et l'énergie de la molécule réelle. Dans le cas du but-1,3-diène, elle vaut : $E_R = E_{th} - E_{exp} = 15 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Cette énergie de résonance montre que la molécule présente un surcroît de stabilité par rapport à ce qui est attendu. Ce phénomène est observé chaque fois qu'il est possible d'écrire des formes résonantes de la molécule. En d'autres termes, la délocalisation électronique au sein d'une molécule est une cause de stabilité accrue de celle-ci. D'une façon générale :

Plus une molécule possède de formes résonantes acceptables, plus elle est stable.

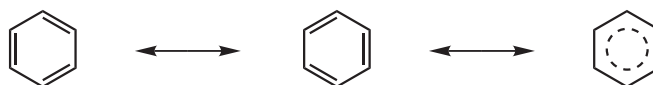
certains droits réservés
ne peut pas être vendu

2.3 Aromaticité.

L'aromaticité est un cas particulier très important de conjugaison. Certaines molécules, souvent organiques, présentent un **caractère aromatique**. Ces molécules ont des caractéristiques structurales communes :

- elles possèdent une **structure cyclique** ou polycyclique, au niveau de laquelle elles sont **planes** ;
- elles possèdent $4n + 2$ **électrons π délocalisés** sur **toutes les liaisons du cycle**, n étant un entier (éventuellement 0) ; c'est la **règle de Hückel**.

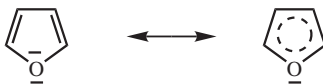
L'exemple le plus courant est celui du benzène C_6H_6 , molécule plane présentant un cycle à 6 atomes de carbone, et possédant 6 électrons π délocalisés. On peut écrire deux formules résonantes équivalentes du benzène, mais c'est l'hybride de résonance qui décrit le mieux la molécule. Dans ce dernier, le cercle représente les $4n + 2$ électrons délocalisés.



Comme le montre l'hybride de résonance, le benzène présente 6 liaisons C-C identiques, intermédiaires entre des liaisons simples et des liaisons doubles.

molécule	éthane C ₂ H ₆	benzène C ₆ H ₆	éthène C ₂ H ₄
liaison C-C	simple	intermédiaire	double
distance C-C	154 pm	139 pm	133 pm

Dans certaines molécules aromatiques, les $4n + 2$ électrons peuvent faire intervenir des électrons non liants sur des hétéroatomes du cycle (en chimie organique, un hétéroatome est un atome autre que le carbone ou l'hydrogène). C'est le cas du furane, où un des doublets de l'oxygène est impliqué dans la délocalisation au niveau du cycle :



Les molécules aromatiques présentent une énergie de résonance importante. Par exemple, pour le benzène, $E_R \approx 150 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Les molécules aromatiques sont donc **très stables**.

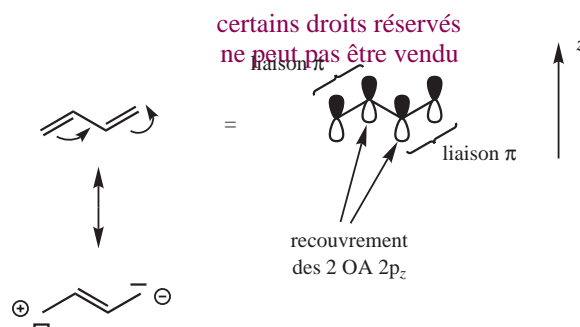
2.4 Conséquences de la conjugaison et de l'aromaticité.

2.4.1 Conséquences structurales.

BCPST1 Fénelon
Nicolas Clatin 2007

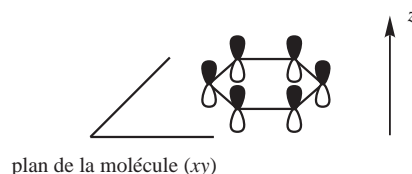
La délocalisation électronique n'apparaît que si un déplacement des électrons concernés peut avoir lieu sur la molécule. Cela implique que des orbitales atomiques d'atomes voisins se recouvrent, c'est-à-dire soit orientées de sorte que leurs lobes aient une partie commune. En effet, il ne peut y avoir délocalisation d'un électron d'un atome vers son voisin que s'il a une probabilité de présence non négligeable au niveau des deux atomes impliqués, donc si deux orbitales atomiques, une de chaque atome, ont un volume commun non négligeable. Dans le cas des molécules usuelles, ces orbitales sont des orbitales de type p, par exemple les OA $2p_z$ des atomes de carbone dans le but-1,3-diène ou le benzène, où z est l'axe perpendiculaire au plan de la molécule, ou des OA $2p_z$ des atomes de carbone et de l'atome d'oxygène dans le furane.

Le maximum de recouvrement entre des orbitales atomiques p est réalisé lorsque les orbitales se développent selon le même axe. Toutes les liaisons impliquées dans la délocalisation sont alors dans un même plan. Les quatre atomes de carbone du buta-1,3-diène sont donc coplanaires (on pourra vérifier qu'en réalité, tous les atomes de la molécule le sont).



On admettra que les orbitales se recouvrent de sorte que les lobes de même signe soient du même côté (recouvrement *liant*). La raison dépasse le cadre de ce cours, mais il faut veiller à respecter ce fait.

Dans la molécule de benzène, le recouvrement des orbitales $2p_z$ des atomes de carbone forme un anneau dans lequel les 6 électrons délocalisés peuvent circuler. On peut mettre expérimentalement en évidence ce courant électrique à l'échelle moléculaire.



2.4.2 Conséquences sur la réactivité.

Les molécules présentant plusieurs formes mésomères acceptables étant plus stables, cela influe sur la réactivité des systèmes présentant une conjugaison.

2.4.2.1 Stabilité des composés aromatiques.

Les hydrocarbures aromatiques ont une très grande stabilité thermique. La distillation des goudrons de houille, qui s'effectue à des températures supérieures à 600 °C, fournit presque exclusivement des hydrocarbures aromatiques.

En outre, les doubles liaisons sont beaucoup moins réactives que celles des alcènes. De ce fait, la réactivité des composés aromatiques est totalement différente de celle des alcènes. Les alcènes subissent des réactions d'addition sur la double liaison, à l'issue desquelles la liaison double est réduite en liaison simple. En revanche, les composés aromatiques subissent des réactions de substitution, à l'issue desquelles les doubles liaisons du cycle aromatique sont intactes.

Les composés aromatiques, à commencer par le benzène, sont hautement cancérigènes. La dangerosité du benzène est accrue par le fait qu'il n'est pas métabolisé, donc pas éliminé, par l'organisme, et qu'il s'y accumule irréversiblement. À noter que du fait de leur haut indice d'octane, les carburants sont riches en composés aromatiques, dont le benzène.

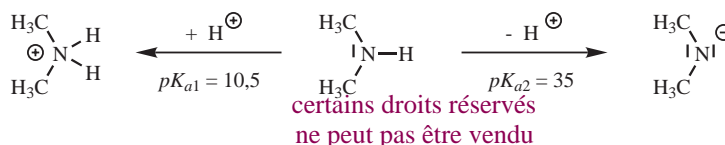
Les composés aromatiques doivent leur nom à leur odeur caractéristique, dont on peut se faire une idée près d'une pompe à essence ... à respirer avec modération.

BCPST1 Fénelon
Nicolas Clatin 2007

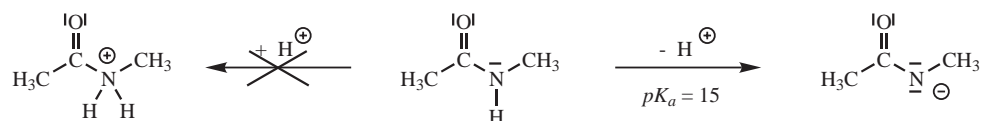
2.4.2.2 Propriétés acido-basiques des amines et des amides.

Les conséquences de la conjugaison et de l'aromaticité sur la réactivité sont innombrables, et on en verra de multiples applications en chimie organique. On présente ici un exemple parmi d'autres, celui des propriétés acido-basiques comparées de deux composés azotés.

La N,N-diméthylamine $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ est une bonne base ($pK_{a1} \approx 10,5$) et un très mauvais acide ($pK_{a2} \approx 35$) :

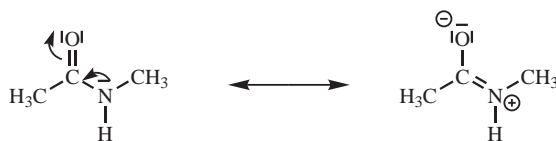


Le N-méthyléthamide $\text{CH}_3\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_3$ a également un atome d'azote porteur d'un doublet non liant et d'un atome d'hydrogène. Cependant, elle n'a pas de propriétés basiques et est nettement plus acide qu'une amine ($pK_a \approx 15$) :



En effet, dans l'amide, le doublet non liant de l'azote est conjugué avec la liaison carbonyle. Ceci a trois conséquences, qui expliquent toutes les trois que l'azote ne soit pas basique :

- le doublet sur l'azote est partiellement délocalisé, donc peu disponible pour réagir sur un proton ;
- l'azote est partiellement chargé positivement, ce qui rend défavorable l'arrivée d'un ion H^+ ;
- dans la forme acide, il n'y a plus de doublet non liant sur l'azote, donc plus de possibilité de délocalisation.



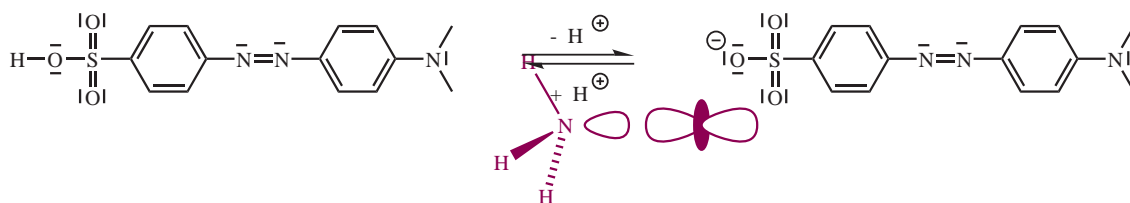
D'autre part, la forme basique est stabilisée par mésomérie, d'où son obtention plus aisée que dans le cas de l'amine; en effet, la charge négative sur l'azote est délocalisée sur deux sites très électronégatifs (O et N) d'où une moindre déstabilisation de l'édifice.



2.4.3 Conséquences sur les interactions avec la lumière.

Lorsqu'il y a un nombre important d'électrons délocalisés, les molécules sont colorées. La couleur observée, c'est-à-dire la longueur d'onde absorbée, est fonction du nombre de doublets conjugués (mais cette dépendance est complexe, quoiqu'explicable par la théorie des orbitales moléculaires). De nombreuses familles de colorants, naturels ou artificiels, ont un motif de doubles liaisons conjuguées et/ou de noyaux aromatiques.

Certains indicateurs colorés acido-basiques sont des molécules conjuguées, souvent aromatiques. Dans les formes acide et basique, le nombre de doublets conjugués n'est pas le même d'où une différence de coloration. C'est le cas de l'héliantine : dans sa forme basique, un des doublets de l'oxygène chargé négativement est nettement délocalisé, alors que dans sa forme acide, ce doublet sert à la formation de la liaison O-H.



La délocalisation est également impliquée dans le phénomène de la vision. La molécule impliquée est la *rhodopsine*, constituée d'une protéine, l'*opsine*, et d'une molécule issue de la vitamine A, le (11Z)-rétinal. L'absorption des photons du domaine visible par la molécule est due à un nombre important de doubles liaisons conjuguées dans la molécule. La structure de la vitamine A (ou *réthanol*) est donnée ci-dessous.

