

La théorie de la mésomérie telle qu'on l'enseigne

Vers une « révision déchirante »

Serge David

Résumé	La théorie de la mésomérie telle qu'on l'enseigne aux étudiants de chimie organique est incompatible avec les propriétés évidentes de la physique et la chimie quantique. Des modifications drastiques, basées sur les contributions de Hiberty et Shaik seront nécessaires.
Mots-clés	Mésomérie, résonance, Hiberty et Shaik, enseignement.
Abstract	A drastic revision in view in the explanation of mesomery to students of organic chemistry The so-called « theory » of mesomery as taught to students of organic chemistry is uncompatible with physical evidence and quantum chemistry. Drastic modifications will be necessary following the contributions of Hiberty and Shaik.
Keywords	Mesomery, resonance, Hiberty and Shaik, teaching.

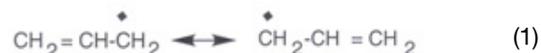
Il est bien connu que certaines molécules organiques réagissent sur un site différent de celui que prévoit une structure à électrons localisés. Je réserverai le nom de « mésomérie » à ce phénomène qui est expérimental, et donc indiscutable, par opposition à son explication théorique, la « théorie » de la mésomérie. Dans les cours fondés sur la théorie des orbitales moléculaires, l'explication tient en une ligne : on observe la mésomérie chaque fois qu'il y a deux sites de populations voisines sur une orbitale frontière. Dans les manuels contemporains, l'explication repose sur une suite d'affirmations insoutenables, souvent accompagnées de plusieurs pages de recommandations, mises en garde, etc., qui oublient ou considèrent comme négligeables les propriétés physiques les plus évidentes des molécules organiques. Il est particulièrement intéressant de noter que la prise en compte des contradictions de la théorie enseignée ait finalement abouti à une interprétation révolutionnaire (et séduisante !) du concept d'aromaticité. Ces découvertes, de Hiberty et Shaik, concernent essentiellement l'origine de l'aromaticité et de la mésomérie allylique. Je ne parlerai que de cette dernière, dans ses rapports avec l'expérience courante du chimiste. Mais je souhaite vivement que Hiberty et Shaik exposent leurs calculs sous une forme à même de convaincre les expérimentateurs. Dans le présent article, j'exposerai d'abord les erreurs fondamentales de la théorie de la mésomérie, telle qu'on l'enseigne. Je dirai ensuite quelques mots d'une contribution de Heilbronner, de nature pédagogique, parue postérieurement ; viendra alors l'essentiel : un aperçu des travaux de Hiberty et Shaik.

Cet article est le quatrième d'une série consacrée à la modernisation de l'enseignement de la chimie organique [1-3]. Comme pour les trois premiers articles, je vais sans doute donner l'impression d'enfoncer des portes ouvertes à une partie des lecteurs, essentiellement physico-chimistes ou théoriciens, mais force nous est de reconnaître qu'il y a d'autres chimistes qui ne s'engouffrent pas massivement dans ces portes ouvertes.

La théorie de la mésomérie

On peut comprendre sa popularité : le chimiste a des difficultés mentales à penser les molécules autrement qu'en termes de liaisons localisées. On veut alors faire dire plus aux traits de liaison que les informations géométriques. La représentation de la mésomérie par les structures limites ne fait appel qu'à des symboles graphiques plus que centenaires qui représentent des liaisons simples, doubles, etc. Le chimiste qui manipule ces symboles croit alors évoluer dans son univers familier, alors que, tels qu'on les utilise dans la théorie de la mésomérie, ces symboles ont perdu une partie de leur signification officielle. L'impression d'un monde compréhensible est illusoire et tient à la négligence voulue de données expérimentales élémentaires.

L'exemple traditionnel de mésomérie est le radical allylique, représenté selon (1) :



On insiste en général, et c'est l'utilité de la double flèche, pour faire comprendre aux étudiants que la relation (1) ne représente pas un équilibre chimique entre structures différentes. L'enseignant contemporain est convaincu qu'aucune méthode, si rapide soit-elle, ne pourrait distinguer les structures limites de la mésomérie. Mais l'insistance légitime sur ce point a en général pour contrepartie l'oubli qu'une liaison double est plus courte qu'une liaison simple, ce qui conduit à pléthore de formulations hasardeuses, sinon tout à fait fausses. Citons quelques exemples extraits de manuels connus :

« ...whenever alternative Lewis structures can be written for a molecule different only in assignment of electrons among the nuclei, with the nuclear positions being constant for all the structures... » [4].

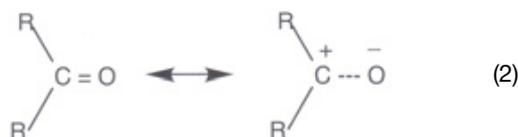
« All resonance structures are evaluated for identical locations of atoms in space... » [5].

« The position of the nuclei must be the same in all the structures... » [6].

Un autre manuel minimise le problème : « Resonance of structures imply only movement of electrons, never movement of nuclei... the small differences between simple and multiple bond lengths for the contributing structures are not associated with atom movement in the resonance method... » [7].

Si les structures de la relation (1) sont dessinées en respectant les conventions graphiques de la chimie, elles indiquent la présence dans les participants d'une vraie liaison double et d'une vraie liaison simple. Si selon (1), il n'y a que migration d'électrons et immobilité des noyaux de carbone, une paire d'électrons vient se loger sur une liaison simple, créant ainsi une liaison double anormalement étirée et une liaison simple anormalement contractée. On forme alors une configuration à très haute énergie, et pas du tout une structure identique à la structure de départ. Il est donc tout à fait incorrect de définir ces deux formes comme des structures qui se correspondent uniquement par déplacement d'électrons. Postuler que dans la relation (1), les liaisons doubles et simples se sont équilibrées à une valeur intermédiaire (ce qui correspond à une nouvelle convention d'écriture !), c'est démontrer la mésomérie en supposant d'emblée qu'elle existe, un cercle vicieux. Ce problème du passage à un intermédiaire à haute énergie n'est pas du tout un problème mineur, et nous verrons plus loin que son analyse par Hiberty et Shaik a conduit à remettre en cause des croyances presque séculaires.

Selon la théorie de la mésomérie, la molécule réelle serait un compromis pondéré entre les structures limites. Il est donc essentiel d'évaluer leurs contributions relatives, ce qui permet la prédiction des sites réactifs. Leur importance serait fonction de leur stabilité. Notons à ce propos que la théorie, après avoir introduit des êtres imaginaires, se propose maintenant de comparer leurs énergies. Un des tenants de la théorie est que les structures toutes covalentes sont plus stables que les structures à charges séparées. Examinons à ce sujet le recours à la mésomérie pour expliquer les propriétés du carbonyle des cétones et aldéhydes, selon la relation (2) :



Cette relation est censée faire comprendre : 1) que la molécule se rapproche de l'éthylène par l'existence d'une double liaison ; 2) qu'elle est devenue dipolaire par migration d'une paire d'électrons sur l'oxygène. Seule cette structure permettrait de comprendre les attaques nucléophiles sur le carbone qui sont caractéristiques de la fonction carbonyle.

Cette explication des propriétés des carbonyles est inutilement compliquée, alors qu'on peut se fonder sur des données expérimentales précises et simples à interpréter. En supposant que le moment dipolaire de l'acétone est dû uniquement au dipole C^+-O^- , on trouve qu'il y a au moins 50 % de séparation de charge entre ces deux atomes. Ceci traduit évidemment la différence d'électronégativité entre carbone et oxygène, et ce n'est après tout que le phénomène, bien banal, de covalence polarisée. Pourquoi introduire dans ce cas une théorie floue, lorsque la réalité est si facilement compréhensible ?

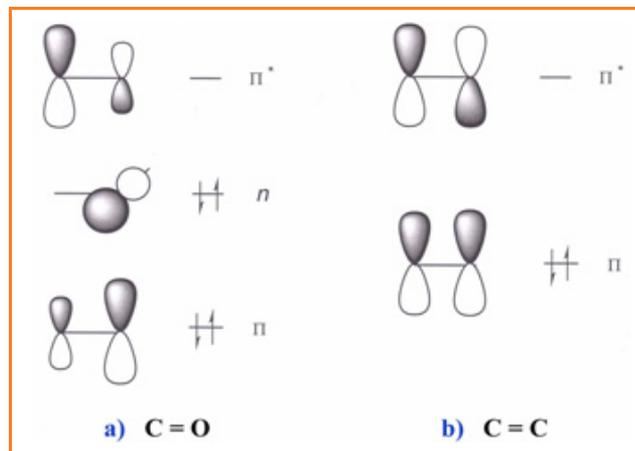


Figure 1 - Orbitales moléculaires π d'un carbonyle et de l'éthylène.

Il y a plus grave. La représentation (2) véhicule une idée fautive sur la réalité moléculaire. Comparons les orbitales moléculaires π bien connues du carbonyle et de l'éthylène (figure 1). Dans le cas du carbonyle, le décompte des électrons liés laisse une paire libre non utilisée qui, conformément à une règle générale, se retrouve dans l'orbitale frontière HO de la molécule. Le niveau de cette orbitale n est situé entre π et π^* . Le spectre ultraviolet est conforme au diagramme : il y a une bande proche du visible (270-290 nm, ϵ 10-20), correspondant à la transition $n\pi^*$ et deux bandes dans l'ultraviolet lointain (163 nm, ϵ 15 000 et 174 nm, ϵ 5 500), correspondant à la transition $\pi\pi^*$. En termes d'énergie, la distance $n\pi$ représente environ les deux tiers de la distance $\pi\pi^*$. Mais le spectre ultraviolet nous donne une indication supplémentaire : en effet, la faiblesse relative de l'extinction vers 270-290 nm indique que la transition est interdite, donc que les orbitales n et π ont des symétries différentes. L'axe de l'orbitale n doit donc être perpendiculaire au plan des axes des orbitales π (ou π^*).

Sur le spectre ultraviolet de l'éthylène, on observe que la transition $\pi\pi^*$ est tout à fait comparable en position et extinction à la transition $\pi\pi^*$ du carbonyle. Il y a donc bien deux liaisons π analogues dans $\text{C}=\text{C}$ et dans $\text{C}=\text{O}$, mais dans le cas de $\text{C}=\text{O}$, celle-ci n'est pas une orbitale frontière et ne joue pas de rôle dans les propriétés chimiques. Les partisans de la mésomérie (2) objecteront sans doute qu'elle explique les attaques nucléophiles sur le carbone. Pour les théoriciens, celle-ci est la conséquence de la forte population de l'orbitale π^* sur ce site, mais nous avons vu qu'il suffisait à un niveau plus simple (mais exact !) de théorie d'invoquer la différence d'électronégativité entre carbone et oxygène, et le concept de covalence polarisée.

Ceci dit, il faut reconnaître que les règles de la mésomérie sont un outil de mémorisation et de prédiction de réactivité commode et efficace. Pour les conserver, il importe d'imaginer une formulation qui ne rende pas perplexes les meilleurs élèves. Je fais une proposition à la fin de cet article. Par contre, on va voir qu'il faut rejeter l'explication traditionnelle de la structure géométrique des systèmes allyliques par la délocalisation des orbitales p .

Une parenthèse en orbitales moléculaires

En 1984, Shaik et Bar [8] montraient par des raisonnements et des calculs fondés sur la théorie de la liaison de

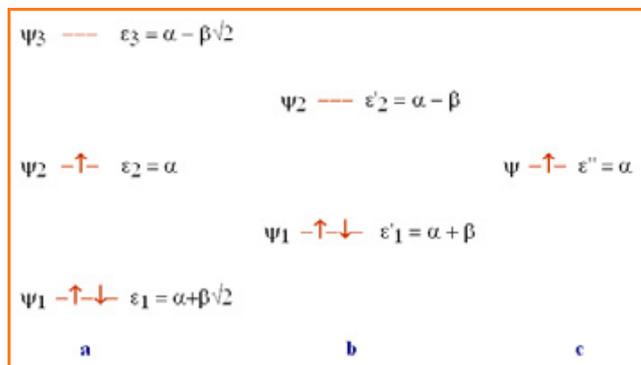


Figure 2 - Niveaux d'énergie π : a) d'un système allylique ; b) d'une double liaison ; c) niveau d'énergie d'un électron p .

valence (« valence bond ») que le système π du radical allylique ne peut en assurer la stabilité. Cinq ans plus tard, Heilbronner confirmait cette conclusion en s'appuyant sur la théorie des orbitales moléculaires dans un article à caractère pédagogique intitulé : « Why do some molecules have symmetry different from that expected ? » [9]. Pour maintenir l'homogénéité de mon exposé, je résumerai d'abord ce qui nous concerne dans son article, malgré l'antériorité de Shaik et Bar.

La figure 2a indique le niveau d'énergie des trois orbitales moléculaires π , ψ_1 , ψ_2 , ψ_3 , du système allylique et leur degré de remplissage dans le cas du radical. Ce diagramme est construit en remarquant, comme d'habitude, que les deux intégrales d'échange

$$\beta_{12} = \langle \phi_1 | H | \phi_2 \rangle \text{ et } \beta_{23} = \langle \phi_3 | H | \phi_2 \rangle$$

sont égales, soit : $\beta_{12} = \beta_{23} = \beta < 0$.

À côté, sur la figure 2b, sont représentés les niveaux d'énergie π d'une double liaison isolée, et en 2c l'énergie d'un électron dans une orbitale p isolée. L'énergie π du radical allylique est alors :

$$E = 2 \varepsilon_1 + \varepsilon_2 = 3 \alpha + 2 \beta \sqrt{2}$$

Celle du radical non délocalisé se calcule en additionnant l'énergie π d'une double liaison (figure 2b) et d'un électron p isolé (figure 2c), soit :

$$E' = 2 \varepsilon_1' + \varepsilon_1'' = 3 \alpha + 2 \beta$$

Ce qui donne pour la différence :

$$E - E' = 2\beta (\sqrt{2} - 1) < 0$$

On pense ainsi avoir démontré la stabilité de la configuration. Eh bien, « **It is quite wrong** » [9]. C'est tout faux ! En effet, attribuer l'énergie α à l'électron célibataire du radical non délocalisé suppose que l'interaction est nulle entre son orbitale p_1 et l'orbitale voisine p_2 , soit $\beta_{12} = 0$. Or on peut montrer que les variations de β_{12} et β_{23} ne sont pas indépendantes l'une de l'autre. D'ailleurs, nous savons que ces intégrales dépendent de la longueur de liaison : si l'une diminue (tendant vers 0), l'autre augmente. Cette relation peut être approximée, pour un faible déplacement, en introduisant un paramètre de distorsion δ avec :

$$\beta_{12} = \beta (1 - \delta) \text{ et } \beta_{23} = \beta (1 + \delta)$$

On peut alors calculer l'énergie π du radical allylique avec les nouveaux paramètres :

$$E = 3 \alpha + 2\sqrt{2} \beta \sqrt{1 + \delta^2}$$

Comme β est négatif, E diminue lorsque δ augmente, l'énergie π est incapable de fournir les conditions d'un équilibre stable vis-à-vis d'une distorsion de symétrie.

Telle que je l'ai présentée, cette démonstration est une simplification et le lecteur devra se reporter à l'original [9] pour une argumentation plus détaillée. Dans le même article, une évaluation de la contribution du système σ à la symétrisation de la structure montre que d'une façon générale, elle est liée à la constante de force de la liaison σ carbone-carbone. Dans le cas présent, celle-ci est assez grande ($500\text{--}600 \text{ Nm}^{-1}$) pour imposer la structure symétrique. On trouvera à la fin de l'article une expression plus générale de cette dépendance.

La théorie de Hiberty et Shaik

La théorie de la mésomérie est une émanation de la théorie de l'aromaticité. Dans le cas du benzène, on observe simultanément une stabilité remarquable de la molécule et une délocalisation extensive des orbitales p . Nous avons tous cru et enseigné que cette délocalisation était la cause de la stabilité. Par extension au cas du système allylique, nous avons aussi enseigné que la délocalisation des orbitales p sur trois centres était la cause de la stabilisation relative du cation, du radical et de l'anion allyliques, qui en fait de bons candidats au statut d'intermédiaires réactionnels. Les travaux de Hiberty et Shaik [10] ont montré que dans le cas du radical allylique comme dans celui du benzène, l'interaction des orbitales p est en fait déstabilisante, et que c'est le système σ qui impose l'égalité des liaisons carbone-carbone. Je vais donner le principe de leur démonstration dans le cas du radical allylique. Elle illustre bien comment la prise en compte des problèmes de longueur de liaison, traditionnellement occultés dans les manuels, impose le rejet d'idées reçues pendant presque un siècle. Les démonstrations reposent sur la méthode « valence bond », esquissée ici dans le cas du radical allylique.

La figure 3 précise la relation entre les formes mésomères A_1 et A_2 en représentant l'évolution de l'énergie en fonction d'un paramètre qui caractérise la déformation. Toutes les liaisons sont égales au milieu du diagramme et l'on se trouve dans les conditions idéales de résonance (3) :

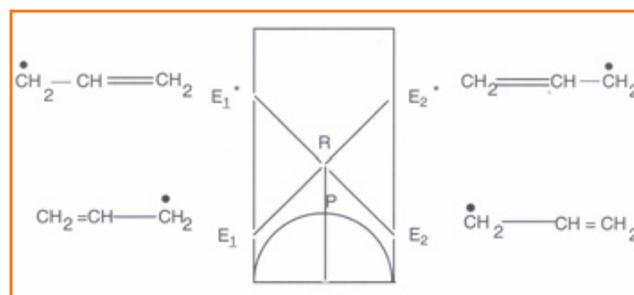
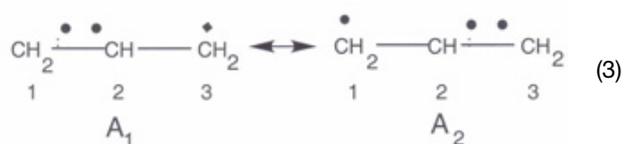


Figure 3 - Variation de l'énergie de résonance d'un radical allylique en fonction des longueurs de liaison.

Les différences de longueur des liaisons simples et doubles ont été volontairement exagérées.

L'énergie correspondante en R est naturellement supérieure à celle des structures limites puisque toutes les liaisons sont anormales. La contraction de la liaison 1-2 et l'allongement de la liaison 2-3 stabilise A_1 dont le point représentatif se déplace sur la gauche du point R pour arriver en E_1 , énergie d'une structure où les liaisons ont leurs longueurs normales. La même opération déstabilise A_2 , dont les liaisons deviennent encore plus incompatibles avec la structure électronique, et conduit à un édifice d'énergie E_1^* . Pour cette configuration de A_1 et A_2 , la résonance est minimale et l'énergie de la molécule réelle n'est que légèrement inférieure à E_1 . L'opération opposée, représentée par un déplacement sur la droite de R, se traduit par un profil symétrique du précédent, A_1 étant déstabilisé et A_2 stabilisé. Le trajet réel entre les deux états du système est dicté par la règle de non croisement. On voit que la stabilisation due à la résonance π est insuffisante pour amener l'énergie du système en R au-dessous de celle des formes limites, donc le système devrait basculer à droite ou à gauche, et la molécule devrait adopter une structure traditionnelle.

Bref, l'interaction π est plus déstabilisante que favorable. Pourquoi alors est-ce la structure symétrique qui est préférée ? Les calculs au niveau le plus élevé montrent que la distorsion du radical allyle coûterait 4,4 kcal.mol⁻¹. Ces chiffres correspondent à la variation totale d'énergie $\Delta E^\sigma + \Delta E^\pi$. Pour la fraction σ de ce total, les auteurs considèrent la structure où les électrons π ont leurs spins parallèles. Dans cette situation, les électrons σ subissent encore le champ des électrons π , mais la liaison π n'existe plus. On trouve alors une énergie de liaison de 5,0 kcal.mol⁻¹ *légèrement supérieure*. La structure symétrique a gagné en stabilité. Pour l'état fondamental, suivant les hypothèses, le calcul donne les valeurs extrêmes :

$$\Delta E^\sigma = 4,9, \Delta E^\pi = - 0,5 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

$$\text{et } \Delta E^\sigma = 5,8, \Delta E^\pi = - 1,4 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

L'essentiel de l'énergie d'égalisation des longueurs de liaison est donc fourni par le système σ et contrairement à un préjugé bientôt centenaire, la contribution du système π est défavorable. Le calcul de l'énergie des électrons σ confirme que le système allylique n'adopte une structure symétrique que parce que la tendance du système σ à imposer une structure symétrique domine largement la tendance opposée des orbitales π . Elle n'est donc en aucune manière une conséquence de la résonance des orbitales p . Bien sûr, ces résultats rendent caduque l'explication de la mésomérie donnée dans les cours de chimie organique.

Développements et conclusion

Il n'était pas dit *a priori* que le profil de la relation mésomérie aurait la forme représentée sur la *figure 3* qui implique une contribution défavorable du système π à la

stabilité de la configuration symétrique. L'énergie du point de croisement paraît liée à la distance $E_1-E_1^*$. On a pu montrer que d'une façon générale pour les triades X_3 , organique ou inorganiques, cette distance est comparable à l'énergie de liaison X-X. Dans le cas du radical allylique, l'énergie de la liaison C-C est élevée et le système π est déstabilisant.

Mais pour le chimiste organicien, le résultat le plus spectaculaire vient de l'extension de ces idées aux composés aromatiques, déjà publié en 1984 [8]. C'est la même tendance du système σ à imposer une structure symétrique qui est à l'origine de la structure hexagonale du benzène. Le présent auteur, et je suppose la majorité de ses collègues, a enseigné pendant presque un demi-siècle que c'était l'énergie de résonance du système π du benzène qui conditionnait sa géométrie. Je souhaite vivement que les auteurs de la nouvelle théorie en donnent une présentation convaincante et accessible aux enseignants de chimie organique.

Revenons maintenant aux problèmes d'enseignement. On remarquera d'abord que dans les cation, radical et anion allyliques (comme d'ailleurs dans le benzène), les carbones assurent le système σ par une orbitale s et deux orbitales p . On acceptera sans démonstration que cette situation entraîne l'égalité des liaisons carbone-carbone qui se fixent à une longueur intermédiaire entre simple et double liaison. A partir de là, une bifurcation est possible : selon ses préférences, l'enseignant peut construire les orbitales moléculaires π de symétrie sur ce squelette rigide, ou écrire la relation mésomérie, désormais indiscutable, puisque la géométrie est idéale.

Références

- [1] David S., Mesnil C., *L'Act. Chim.*, mars 1985, p. 65.
- [2] David S., Lubineau A., *L'Act. Chim.*, janv.-fév. 1987, p. 41.
- [3] David S., *L'Act. Chim.*, juillet 1999, p. 19.
- [4] Carey F.A., Sundberg R.J., *Advanced Organic Chemistry*, Plenum Press, New York, 1991, part A, p. 9.
- [5] Roberts J.D., Caserio M.C., *Modern Organic Chemistry*, Benjamin, New York, 1966, p. 235.
- [6] March J., *Advanced Organic Chemistry*, Wiley, New York, 1985, p. 32.
- [7] Pines S.H., Hendrickson J.B., Cram D.J., Hammond G.S., *Organic Chemistry*, Mc Graw Hill, 1981, p. 215.
- [8] Shaik S.S., Bar R., *Nouv. J. Chim.*, 1984, 8, p. 411.
- [9] Heilbronner E., *J. Chem. Ed.*, 1989, 66, p. 471.
- [10] Hiberty P.C., Ohanessian G., Shaik S.S., Flament J.P., *Pure & Appl. Chem.*, 1993, 65, p. 35.



Serge David

est professeur émérite à l'Université de Paris-Sud*.

* ICMO, Université de Paris-Sud, bât. 420, 91405 Orsay Cedex.
Tél. : 01 69 15 52 69. Fax : 01 69 15 47 15.

Retrouvez la SFC et L'Actualité Chimique sur la toile
<http://www.sfc.fr>