

# Aromaticité : un ou deux serpents dans l'Ouroboros de Kekulé ?

Quelle stabilisation énergétique apporte la circulation des électrons autour d'un cycle ? Deux équipes toulousaines<sup>(1)</sup>, du laboratoire de chimie et physique quantique (CNRS/Université Toulouse 3) et du laboratoire de chimie de coordination (CNRS) et un théoricien anglais apportent de nouveaux éléments dans la compréhension du rôle de l'énergie cyclique dans la stabilisation de l'édifice aromatique. Ces travaux intéressent les matériaux du futur tels que les fullerènes et les nanotubes de carbone et ont fait la couverture du *New Journal of Chemistry* de novembre dernier<sup>(2)</sup>.

Les hydrocarbures conjugués ont joué un rôle spécial dans les rapports entre chimie et physique quantique. Chaque atome de carbone apporte un électron à un sous-système d'électrons (électrons  $\pi$ ) qui se meuvent au-dessus et au-dessous du plan de la molécule. Ces électrons mobiles, délocalisés sur le squelette, ne peuvent pas être décrits en termes de paires électroniques de liaison selon le modèle de Lewis. L'interprétation de leurs propriétés a fait d'emblée appel à des descriptions quantiques. Certaines de ces molécules conjuguées présentent des cycles de taille variable, comme le benzène. En 1865, Kekulé dit avoir eu l'intuition – géniale – de la structure cyclique (hexagonale) de ce dernier à travers un rêve où lui apparut la figure mythologique de l'Ouroboros, serpent symbole de l'infini et de l'éternité, qui se mord la queue. La stabilité du benzène, sa symétrie, l'égalité des longueurs de liaisons C-C dans ce cycle, ont conduit à la production d'un concept à la fois essentiel et flou, celui d'aromaticité (et celui d'antiaromaticité<sup>(3)</sup>).

Comme l'a démontré plus tard Hückel, les cycles conjugués à  $4n+2$  électrons  $\pi$  délocalisés sont aromatiques, ceux à  $4n$  électrons  $\pi$  sont antiaromatiques. Qu'entend-on par là ? Pour expliquer la stabilité particulière des systèmes aromatiques, certains auteurs ont proposé un critère énergétique ; d'autres ont invoqué des propriétés structurales, d'autres enfin des propriétés magnétiques, mises en évidence par la RMN, à savoir l'existence de courants de cycles de part et d'autre de ces anneaux.

Deux équipes toulousaines – l'une de chimistes théoriciens, l'autre de chimistes spécialistes des molécules conjuguées – et un théoricien anglais ont récemment progressé dans la compréhension du rôle de l'énergie cyclique dans la stabilisation de l'édifice aromatique. Pour cela, ils ont développé un nouveau modèle permettant de calculer la part de l'énergie électronique du système provenant véritablement de la circulation des électrons  $\pi$  autour du cycle conjugué, cette part cyclique n'étant qu'une faible partie de l'énergie électronique totale.

Les chercheurs ont proposé un nouveau modèle où le cycle est décrit comme un anneau  $A \circ B$  construit à partir de deux fragments A et B, connectés par deux liaisons,  $A \frown B$  et  $A \smile B$ . Le cycle est abordé à partir d'une double coupure. L'énergie de délocalisation des électrons  $\pi$  entre A et B est alors décomposée en trois contributions :

- (i) une contribution de la délocalisation électronique par le pont supérieur  $A \frown B$  avec aller-retour des électrons entre A et B,
- (ii) une contribution analogue par le pont inférieur  $A \smile B$ ,
- (iii) une contribution purement cyclique  $E_{cyc}$  où les électrons de A passent vers B par l'un des ponts et reviennent sur A par l'autre pont (et réciproquement).

En appliquant cette description à une trentaine de composés aromatiques, non aromatiques ou antiaromatiques, les auteurs ont montré que l'introduction de cette double coupure conduit à des valeurs cohérentes et faciles à calculer de la part cyclique de l'énergie. Leurs résultats montrent également que cet effet cyclique n'exige pas l'égalité des liaisons C-C, contrairement à

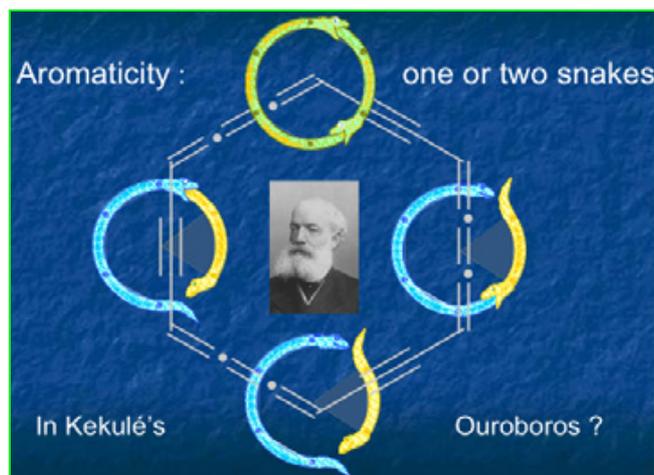


Illustration réalisée par Rémi Chauvin pour illustrer la couverture du *New Journal of Chemistry* paru en novembre dernier (2007, 31, p. 1918-1927, DOI : 10.1039/b710550a), reproduite avec l'aimable autorisation de Jean-Paul Malrieu, Christine Lepetit, Mickaël Gicquel, Jean-Louis Heully, Patrick W. Fowler, Rémi Chauvin et The Royal Society of Chemistry.

ce que l'on croit trop souvent. De plus, ce modèle donne de bien meilleurs résultats que celui proposé antérieurement par Breslow, qui ne faisait intervenir qu'une seule coupure du cycle et qui surestimait l'énergie cyclique réelle.

Sur un mode imagé, le modèle de Breslow était la transcription de l'Ouroboros de Kekulé, tandis que ce nouveau modèle, faisant intervenir une *double coupure*, suggère une vision de l'Ouroboros sous la forme de *deux serpents* mordant chacun la queue de l'autre.

Cette nouvelle approche, qui permet de mieux comprendre le rôle de l'énergie cyclique dans la stabilisation des systèmes aromatiques est importante car de nombreux matériaux du futur (fullerènes, nanotubes de carbone, feuillets de graphites...) ou des matériaux futuristes (comme les carbo-benzènes en filigrane sur la *figure*) présentent des cycles aromatiques.

**Christophe Cartier dit Moulin et Martine Hasler**  
Département de chimie du CNRS, Communication

- (1) Contacts chercheurs : Jean-Paul Malrieu, Laboratoire de chimie et physique quantique, Toulouse (UMR 5626), malrieu@irsamc.ups-tlse.fr  
Christine Lepetit, Laboratoire de chimie de coordination, Toulouse (UPR 8241), christine.lepetit@lcc-toulouse.fr
- (2) Malrieu J.-P., Lepetit C., Gicquel M., Heully J.-L., Fowler P.W., Chauvin R., *New J. Chem.*, 2007, 31(11), p. 1918.
- (3) Un hydrocarbure est dit aromatique quand il satisfait les conditions suivantes : 1) présence d'un composé cyclique avec des liaisons  $\pi$  conjuguées ; 2) chaque atome du cycle comporte une orbitale p perpendiculaire au plan de la molécule ; 3) les orbitales p se recouvrent, le cycle étant plan ; 4) la délocalisation des électrons  $\pi$  entraîne une diminution de l'énergie. Si les trois premiers critères sont satisfaits mais que la délocalisation entraîne une augmentation de l'énergie, l'hydrocarbure est dit antiaromatique.