

La mésomérie

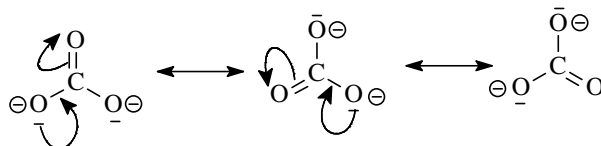
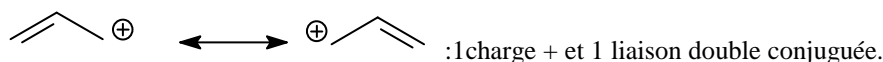
Ou comment introduire un peu de souplesse quand une vision « Lewisienne » est trop rigide

Quand

Dans l'écriture des schémas de Lewis, il arrive que l'on puisse hésiter entre plusieurs distributions de liaisons et de doublets tout en respectant les connexions imposées entre atomes.

Dans ce cas on peut décrire l'entité chimique par différents schémas **qualifiés de mésomères**. On parle alors de **mésomérie** et l'on dit que les systèmes sont **conjugués**

Exemple 1 : le cation allyle (ou propènyle : $\text{CH}_2\text{CHCH}_2^+$) peut s'écrire de deux façons différentes et tout à fait légitimes :



Exemple 2 : L'ion carbonate : : 2 charges - et 1 liaison double conjuguées.
(dans ces schémas de Lewis, les deux doublets non liants de chaque O ne sont pas représentés).

La flèche double à un trait \longleftrightarrow est réservée à la mésomérie. Elle n'est jamais utilisée pour un équilibre chimique (les deux partenaires seraient alors distincts au sens chimique).

Deux formes mésomères sont deux façons différentes et légales, au sens de Lewis, de voir le même objet.

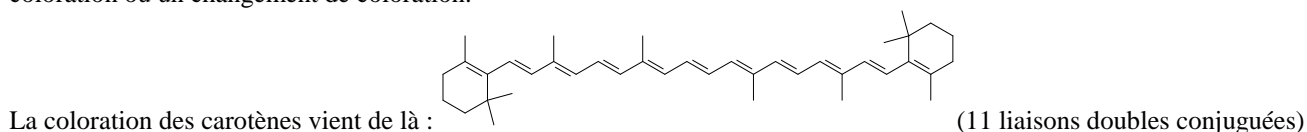
Comment

La mésomérie, au sens de l'écriture des différentes formes mésomères, obéit à certaines règles :

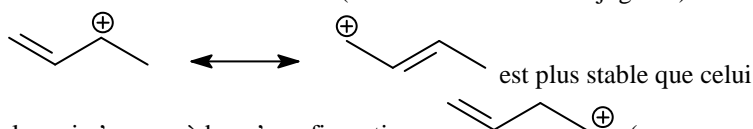
- 1 : ne pas modifier les connexions entre atomes (la liaison peut passer de double à simple mais pas être brisée ou créée)
- 2 : ne pas dépasser l'octet pour les éléments de la seconde ligne.
- 3 : les atomes qui interviennent dans les différentes formes mésomères doivent pouvoir **être dans le même plan**.
- 4 : si on est amené à créer des charges formelles, il faut respecter l'électronégativité relative des atomes participants. Clairement, comme O est plus électronégatif que C il faut mieux engendrer une charge + sur C et - sur O que l'inverse.
- 5 : bien sûr la charge totale se conserve, donc la somme des charges formelles vaut toujours la charge globale de l'entité.
- 6 : moins une forme présente de charges formelles, plus elle est représentative de l'objet. Corollaire, plus une forme présente de charge et plus ces charges sont proches, moins la forme est pertinente.

Intérêt

1 On admettra que plus une espèce présente de formes mésomères pertinentes, plus elle est stable. Cela entraîne un resserrement des niveaux d'énergies de l'espèce et peut se traduire par une absorption dans le domaine visible, donc par une coloration ou un changement de coloration.



Exemple : ce cation qui possède deux formes similaires



ci, isomère du précédent donc comparable en énergie totale, qui n'en possède qu'une figurative : $\text{CH}_2\text{-CH=CH}_2^+$ (on ne peut pas passer « à travers » le CH_2 central sans violer l'octet).

2 La prise en compte des deux ou trois formes mésomères les plus figuratives d'une entité permet de prévoir sa réactivité chimique, plus particulièrement ses sites d'attaque.

Exemple : cette cétone insaturée : présente une forme mésomères avec des charges formelles , moins figurative que la forme précédente mais néanmoins assez pertinente car :

- 1 elle fait porter une charge - par un oxygène, atome assez électronégatif
- 2 les charges formelles sont assez éloignées.

Ceci permet de prédire un caractère électrophile pour le carbone de gauche de cette cétone.