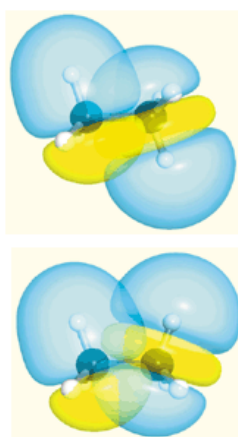


Introduction à la chimie organique

Chapitre 9 : conformation des molécules



Cours de chimie de première période de PCSI





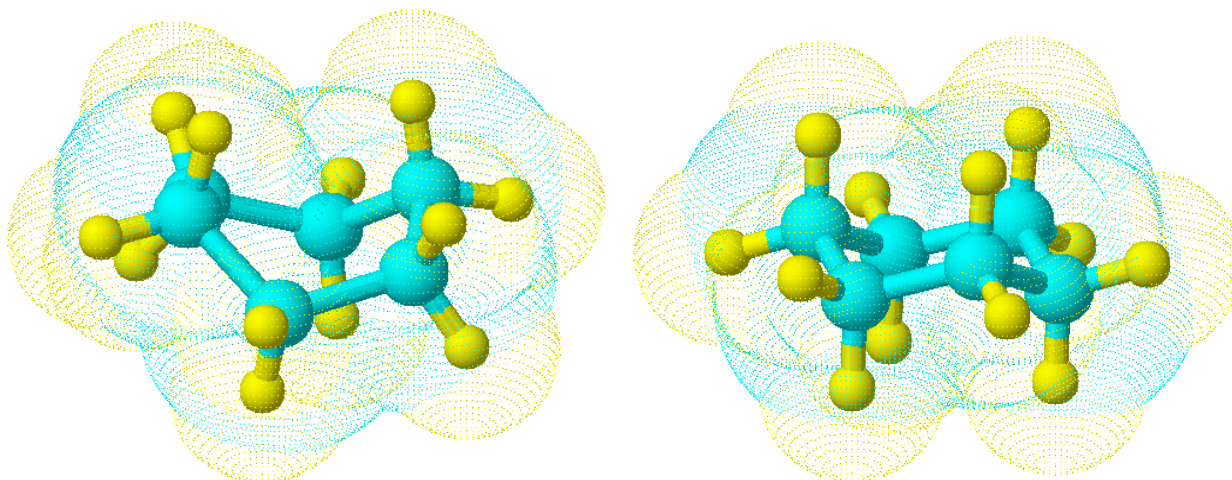
Chimie organique

Le Plan du cours

Chapitre 9

Stéréochimie 2 : conformation des molécules

I. CONFORMATION : DEFINITION	3
II. CONFORMATIONS DE LA MOLECULE D'ETHANE	5
1. CONFORMATIONS REMARQUABLES DE LA MOLECULE D'ETHANE	5
2. ASPECT ENERGETIQUE : ELEMENTS D'ANALYSE CONFORMATIONNELLE	6
III. CONFORMATIONS DE LA MOLECULE DE BUTANE	10
1. CONFORMATIONS REMARQUABLES DE LA MOLECULE DE BUTANE	10
2. ASPECT ENERGETIQUE : ELEMENTS D'ANALYSE CONFORMATIONNELLE	10
IV. CONFORMATIONS DE LA MOLECULE DE CYCLOHEXANE	12
1. LES CONFORMATIONS REMARQUABLES DE LA MOLECULE DE CYCLOHEXANE	12
2. COURBE D'ANALYSE CONFORMATIONNELLE DU CYCLOHEXANE	14
4.3. CAS DU CYCLOHEXANE SUBSTITUE	15
4. REPRESENTATION DES CYCLOHEXANES – NOMENCLATURE <i>CIS-TRANS</i>	17



I. Conformation : définition

conformation, n.f.

◆ **Domaine** : Chimie/Stéréochimie. ◆ **Définition** : Disposition spatiale des atomes ou des groupes d'atomes d'une entité moléculaire s'appliquant à des structures stéréo-isomères qui peuvent être interconverties par des rotations autour de liaisons simples.

◆ **Voir aussi** : configuration, conformère. ◆ **Équivalent étranger** : conformation.

Norman Haworth - Facts



Walter Norman Haworth

Born: 19 March 1883, Chorley, United Kingdom

Died: 19 March 1950, Birmingham, United Kingdom

Affiliation at the time of the award: Birmingham University, Birmingham, United Kingdom

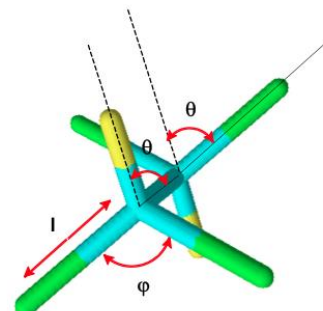
Prize motivation: "for his investigations on carbohydrates and vitamin C"

Field: natural products chemistry, organic chemistry

Le mot conformation apparaît pour la première fois dans la littérature en 1929, introduit dans un ouvrage de W.N. Haworth.

La **conformation** d'une molécule est la forme qu'elle prend dans l'espace, compte tenu des paramètres géométriques suivants :

- les longueurs des liaisons l ,
- les angles de flexion φ ,
- les angles dièdres de rotation autour des liaisons **simples** θ .



Ainsi, le passage d'un isomère de conformation à un autre consiste en un raccourcissement ou à un allongement de certaines liaisons (sans toutefois trop s'écarter de leur distance d'équilibre l_0), à la compression ou dilatation de certains angles de flexion

(sans toutefois trop s'écarter de leur valeur d'équilibre, soit 109° pour un atome tétraédrique) et/ou à **une ou plusieurs rotations autour de liaisons simples**.

Les conformations d'une molécule désigneront l'ensemble des géométries de cette molécule dans l'espace qui se différencient par **des rotations autour des liaisons simples (que l'on appelle liaisons σ)**.

Deux molécules identiques dans des conformations différentes sont appelées **stéréoisomères de conformation**.



Différentes conformations d'une personne. Certaines sont plus stables que d'autres...

Rotation autour de la liaison C—●



Rotation autour de la liaison C—●



Figure 1 : exemple de rotation au tour d'une liaison simple

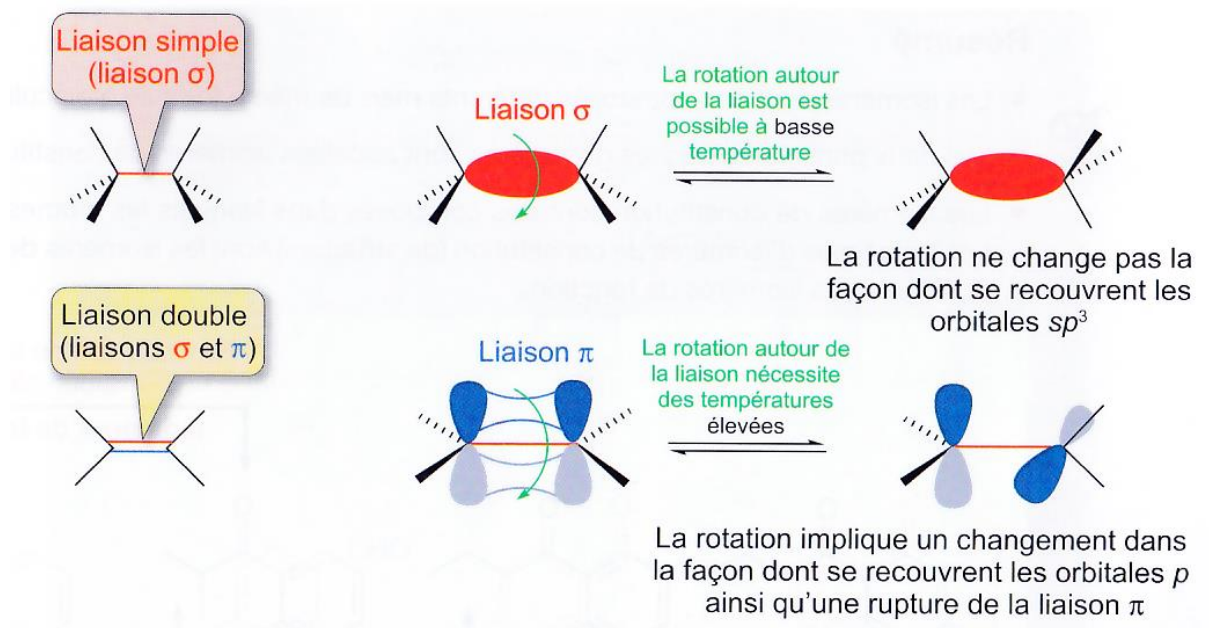


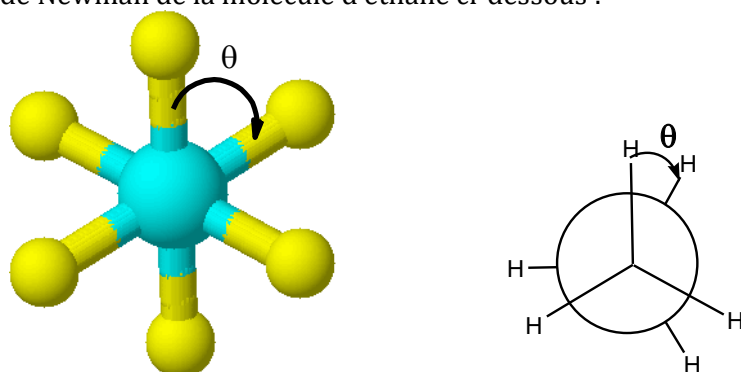
Figure 2 : les rotations autour des liaisons π n'ont pas lieu, elles ne peuvent avoir lieu qu'atour des liaisons simples σ

II. Conformations de la molécule d'éthane

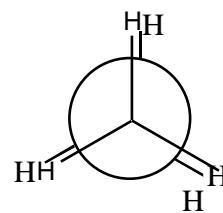
1. Conformations remarquables de la molécule d'éthane

Pour l'étude des conformations d'une molécule, la **représentation de Newman** est très adaptée, car elle permet de repérer rapidement les conformations les plus stables, et celles qui le sont moins.

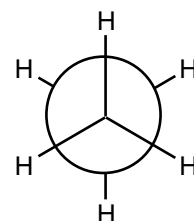
Notons θ l'angle, appelé *angle de torsion* entre les deux atomes d'hydrogène dans la représentation de Newman de la molécule d'éthane ci-dessous :



Dans la conformation ci-contre, lorsque l'on regarde la molécule suivant la direction C-C, toutes les liaisons C-H se superposent : cette conformation particulière est appelée **conformation éclipsée**.



Faisons maintenant tourner le groupe méthyle situé derrière autour de la liaison C-C : nous passons continûment par une infinité de conformations, jusqu'à obtenir une conformation remarquable, **la conformation décalée gauche**. Elle correspond à $\theta = 60^\circ$.



En continuant à faire tourner le groupe méthyle, nous retrouvons ces conformations remarquables :

- conformation **éclipsée** pour $\theta = 120, 240$ puis 360°
- conformation **décalée gauche** pour $\theta = 180$ et 300° .

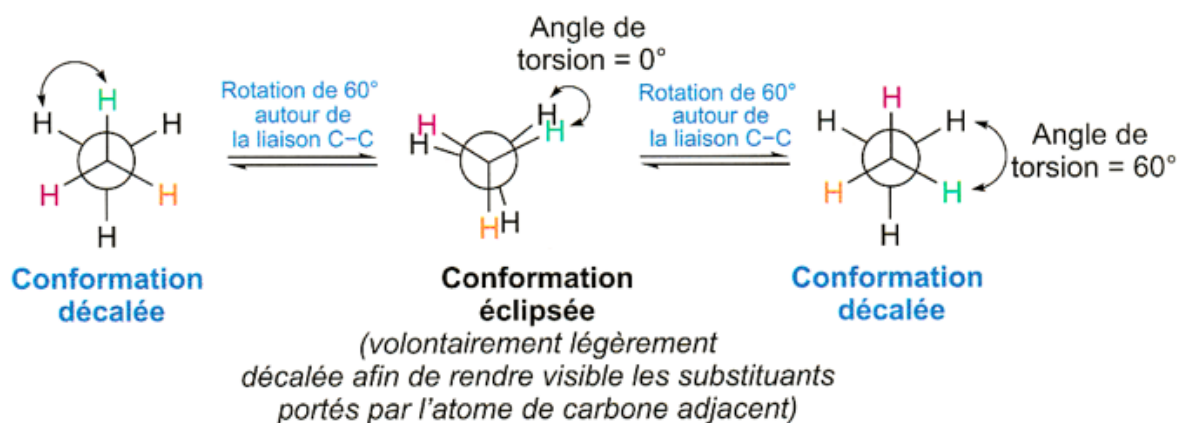


Figure 3 : courbe d'analyse conformationnelle de l'éthane

2. Aspect énergétique : éléments d'analyse conformationnelle

Définition préalable :

conformère, n. m.

Un conformère désigne un stéréo-isomère conformationnel qui correspond à un minimum d'énergie potentielle de l'entité moléculaire.

Pour une molécule donnée, l'énergie d'une conformation dépend de tous les paramètres géométriques : longueurs de liaison, angles de flexion et angles dièdres pour toutes les liaisons de la molécule.

Étant donné le très grand nombre de paramètres qui interviennent dès que la molécule contient davantage d'atomes, l'outil informatique peut être une aide précieuse pour estimer l'énergie de conformation.

Des logiciels de calculs dédiés à l'étude des conformations des molécules possèdent un algorithme de calcul qui consiste à additionner les différentes contributions énergétiques et à modéliser chacune d'entre elles

Ainsi, l'énergie d'une conformation peut être décomposée en cinq termes :

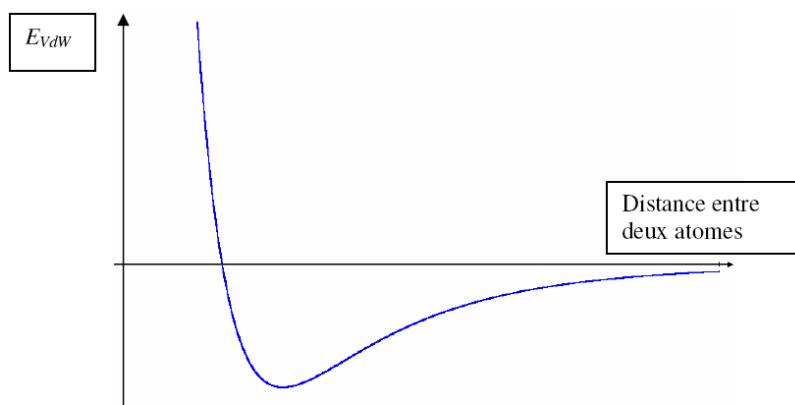
$$E = E_{\text{élong}} + E_{\text{flex}} + E_{\text{rot}} + E_{\text{Cb}} + E_{\text{vdW}}$$

Les trois premiers termes sont directement liés aux paramètres de chaque liaison :

- **L'énergie d'élongation $E_{\text{élong}}$, ou énergie d'étirement de liaison** : chaque liaison peut être modélisée par un ressort, dont la raideur k dépend de la liaison considérée et des atomes mis en jeu.
- **L'énergie de flexion E_{flex} , ou d'angle de liaison**. Elle traduit la déformation de la molécule lorsque les angles φ varient.
- **L'énergie de rotation autour d'une liaison simple E_{rot}** . Ce terme dépend des différents angles dièdres θ . Les conformations éclipsées sont énergétiquement moins favorables que les conformations décalées, et ceci ne peut s'expliquer qu'à l'aide de la théorie des orbitales moléculaires.

Les deux termes suivants considèrent la molécule dans sa globalité ; ils ajoutent les contributions des attractions ou répulsions que peuvent exercer des atomes entre eux en fonction de leur distance dans la molécule.

- **L'énergie coulombienne**. Elle traduit les interactions de nature électrostatique entre les atomes dans une conformation donnée, en fonction des charges partielles qu'ils portent. Afin d'estimer correctement cette énergie, l'ordinateur calcule au préalable ces charges partielles en utilisant l'électronégativité des atomes.
- **L'énergie de Van der Waals (attraction de London et répulsion stérique)**. À longue distance ($>0,3$ nm), deux atomes ou molécules **s'attirent toujours**. Ceci est dû à une force appelée **force de London**, qui est une force d'origine quantique, dont l'analogie classique serait une attraction dipôles instantanés/dipôles induits. C'est cette force qui explique, entre autres, la cohésion des liquides et des solides. À courte distance, quand les nuages électroniques s'interpénètrent, les atomes se repoussent. Plus on tente de rapprocher les atomes à courte distance, plus cette force est importante. Cette force est appelée **répulsion stérique**. Son origine principale est de nature quantique : si les atomes s'approchent à des distances de l'ordre de 0,1 nm, cela implique que les nuages électroniques vont chercher à occuper la même région de l'espace. Or cela est interdit par le principe de Pauli. Il en résulte une contraction locale du nuage électronique. Le bilan global en est une interaction effective répulsive entre les électrons, et donc les atomes dans leur ensemble. L'énergie d'interaction stérique a l'allure suivante :



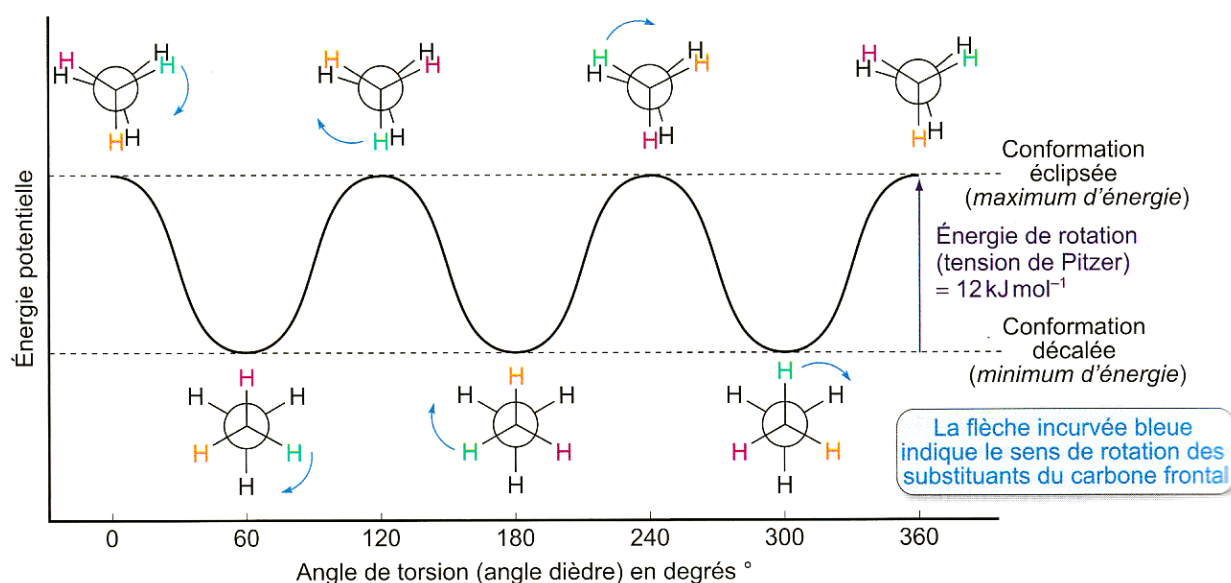
L'allure de cette courbe, dite *courbe de Morse*, se retrouve également lors de l'étude d'une liaison covalente, mais avec la différence fondamentale suivante : l'énergie de l'interaction de London (profondeur de la cuvette) est de l'ordre de quelques $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, contre plusieurs centaines de $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour les liaisons covalentes.

L'énergie totale E ainsi définie est une énergie potentielle. Elle est définie par rapport à une référence, où on choisit $E = 0$. Dans la suite du cours, nous $E = 0$ quand E est minimale : l'origine des énergies est donc prise pour la conformation la plus stable de la molécule. L'énergie E des autres conformations est donc toujours positive et directement égale à l'écart énergétique par rapport à cette géométrie optimale.

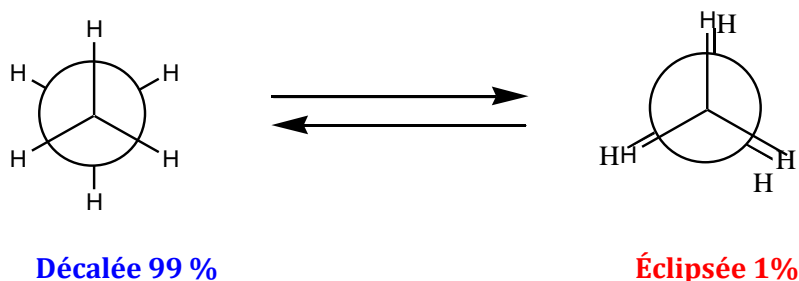
L'énergie de la molécule d'éthane est minimale dans les conformations décalées : les conformations décalées sont les conformères de l'éthane.

L'énergie de la molécule d'éthane est maximale dans les conformations éclipsées : ce sont les conformations les moins stables de l'éthane

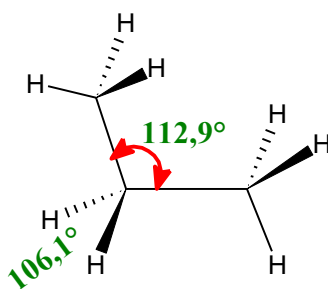
On peut alors représenter les variations de l'énergie potentielle E_p en fonction de θ , angle de torsion, en rapportant cette énergie à une mole de molécules d'éthane ; on obtient la **courbe d'analyse conformationnelle** :



Pour la molécule d'éthane, la différence d'énergie entre les deux conformations est du même ordre de grandeur que l'énergie moyenne d'agitation thermique à température ambiante (à 298K, le produit RT vaut $2,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$), ce qui signifie que la molécule d'éthane acquiert suffisamment d'énergie cinétique pour passer d'une conformation à l'autre. Toutes les conformations sont donc possibles. A température ambiante, les calculs montrent que 99 % des molécules d'éthane sont en conformations décalées : il y a en fait un équilibre dynamique qui s'établit :



Quelle est l'origine de la barrière de potentiel ? Il ne s'agit pas de la gêne stérique entre les deux atomes d'hydrogène. Il s'agit d'un phénomène purement quantique, qui prend également à contre-pied ce que l'on avançait souvent comme argument, à savoir la répulsion entre les doublets liants des deux liaisons C-H. On retiendra que la conformation stable est la conformation décalée et que ceci ne peut s'expliquer qu'à l'aide de la *théorie des orbitales moléculaires*.



Les deux liaisons CC se repoussent plus que les deux liaisons CH

Conclusions :

- Les conformations stables (conformères) de l'éthane sont les conformations décalées.
- Les conformations éclipsées sont situées aux états de transition entre conformations décalées.

Le terme énergétiquement responsable de l'instabilité relative de la conformation éclipsée est le terme de rotation (ou *torsion*) ; il est de l'ordre de 10 kJ.mol^{-1} (à retenir). L'origine de ce terme ne peut pas être expliquée simplement (il faudrait recourir à la *théorie des orbitales moléculaires*) ; on retiendra que c'est une propriété essentielle des liaisons simples entre atomes tétraédriques.

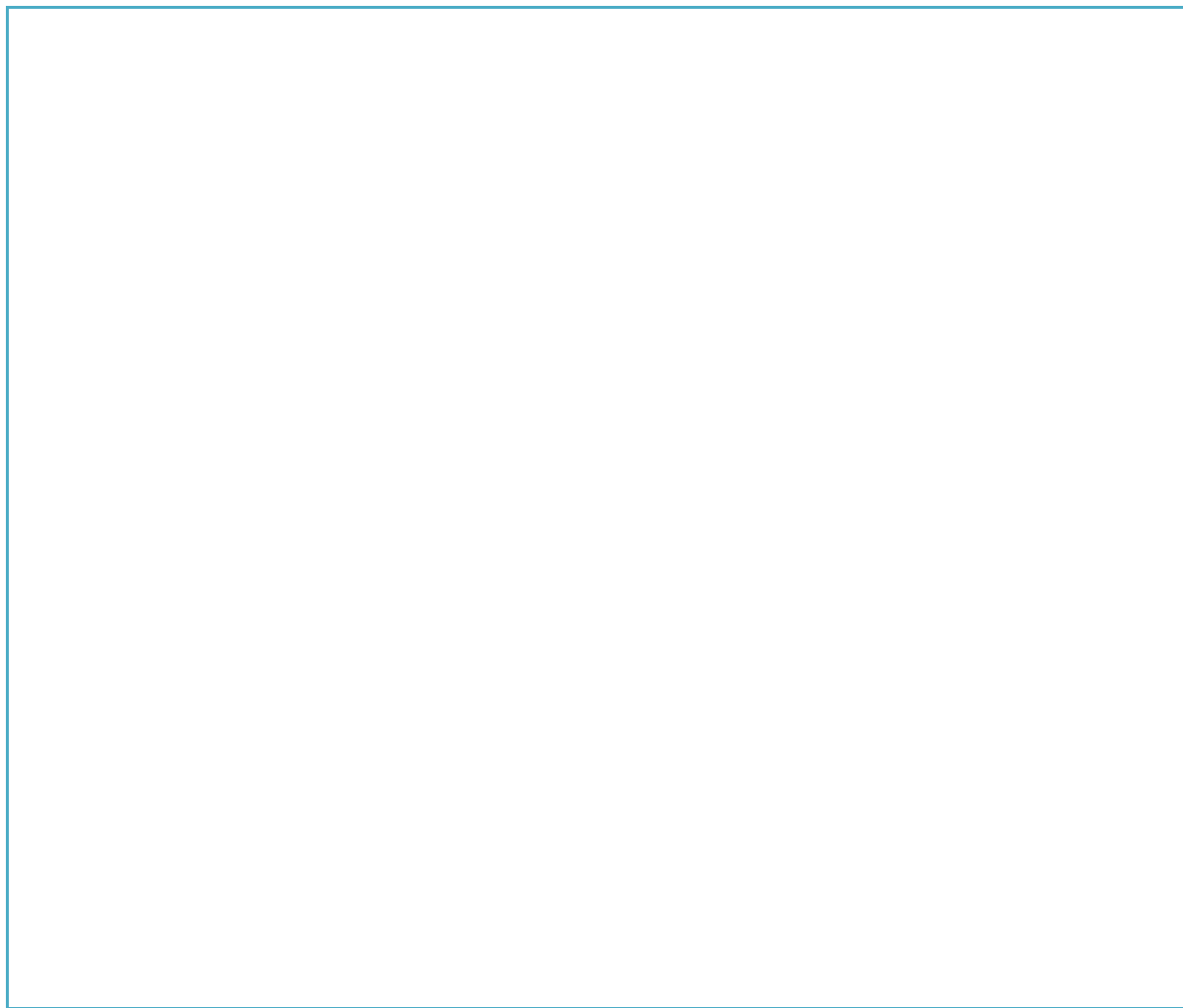
- Les barrières de rotation, de l'ordre de 10 kJ.mol^{-1} , sont très facilement franchies à température ambiante lors des chocs incessants entre les molécules ; c'est pourquoi on parle couramment de *libre rotation* autour d'une liaison simple.

III. Conformations de la molécule de butane

1. Conformations remarquables de la molécule de butane

Etudier, à l'aide des modèles moléculaires, comme précédemment, les différentes conformations de la molécule de butane. Il y a cette fois davantage de conformations remarquables.

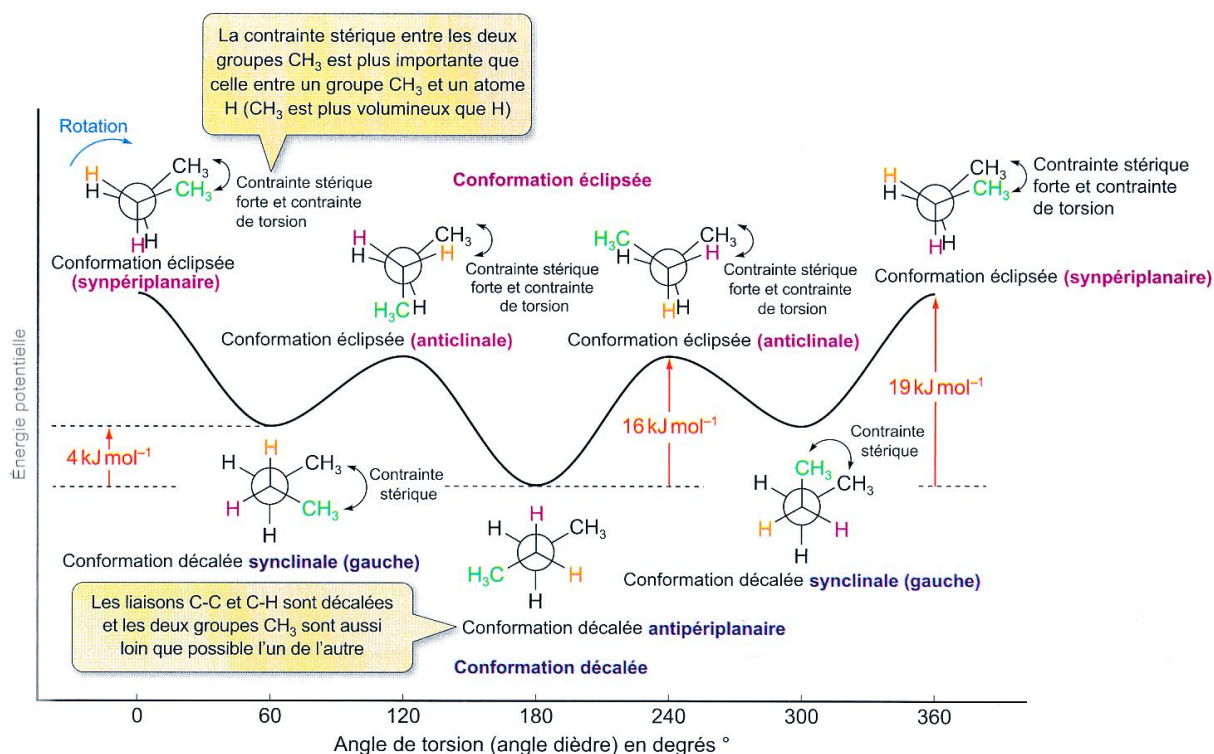
Cette fois, les deux groupes méthyles sont « suffisamment gros pour se repousser ». Il y a bien un problème de gêne stérique.



2. Aspect énergétique : éléments d'analyse conformationnelle

Dans cette molécule, comme dans toutes les autres, les répulsions entre les groupes méthyles, riches en électrons et volumineux, sont plus importantes que les répulsions entre un groupe méthyle et un atome d'hydrogène, elles-mêmes plus fortes que les répulsions entre deux atomes d'hydrogène. Comme ces répulsions augmentent l'énergie de la molécule, nous pouvons donner ici aussi l'allure de la courbe d'analyse conformationnelle, donnant $E_p = f(\theta)$. A température ambiante, 66% des molécules de butane sont ainsi en conformation décalée anti et 34 % en conformation décalée gauche.

Nommons les conformations remarquables précédentes :



Ces résultats sont généralisables à tout éthane-1,2-subsitué CH₂X-CH₂Y : Normalement, les formes éclipsées sont en proportions insignifiantes et la conformation décalée anti est plus stable que la conformation décalée gauche.

L'énergie de la molécule d'éthane est maximale dans les conformations éclipsées : ce sont les conformations les moins stables de l'éthane :

La conformation *décalée anti* (anti-périplanaire) et les deux conformations *décalées gauche* (synclinales)

Conclusions :

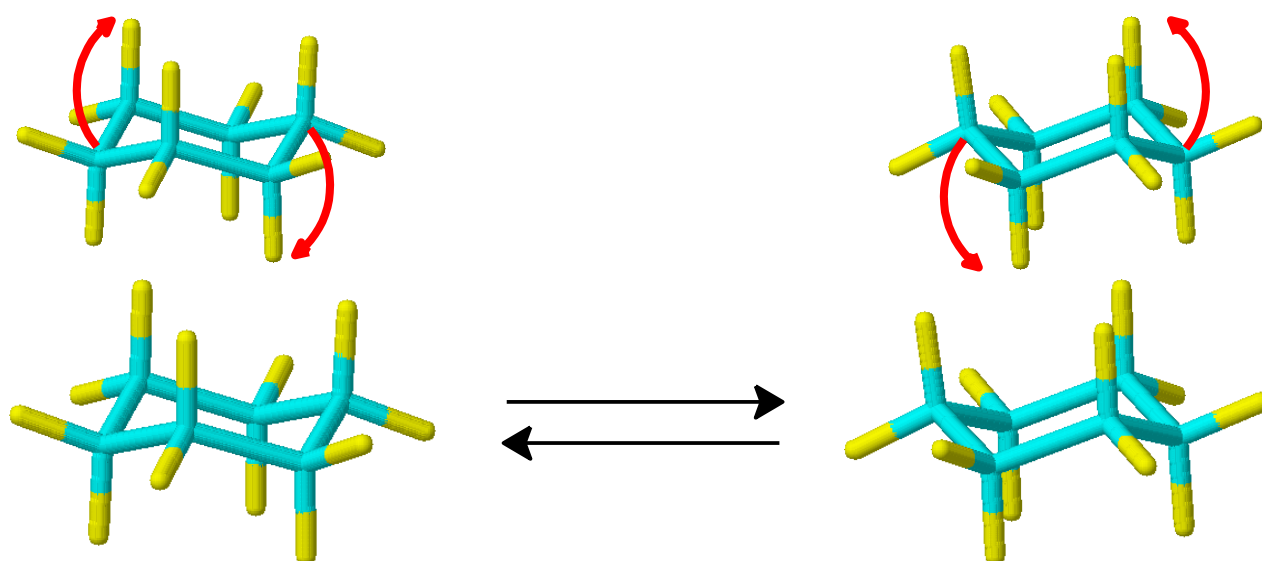
- Les conformations stables (conformères) sont les **conformations décalées** :
 - ❖ On distingue la conformation **anti** (angle dièdre 180° entre les groupes méthyle), la plus stable,
 - ❖ et les deux conformations **gauches** (angle dièdre 60° ou 300°).
- Les **conformères gauches** sont moins stables que l'anti en raison de la proximité des groupes méthyle, qui se retrouvent en situation de **répulsion stérique**.

IV. Conformations de la molécule de cyclohexane

1. Les conformations remarquables de la molécule de cyclohexane

Construire le modèle moléculaire de la molécule de cyclohexane, alcane cyclique de formule C_6H_{12} . Les conformations se répartissent en deux groupes : deux conformations particulières, appelées **conformations chaises**, rigides, et une infinité de conformations, toutes les autres, dites flexibles.

Construire une des deux conformations chaises du cyclohexane : elle est dite rigide, parce qu'elles ne sont pas très facilement déformables. Compléter le schéma de gauche ci-après, puis, en faisant tourner les pointes du cycle comme l'indiquent les flèches, représenter la seconde conformation chaise.



**Sir Derek H.R.
BARTON**

*Prix Nobel de chimie en
1969*



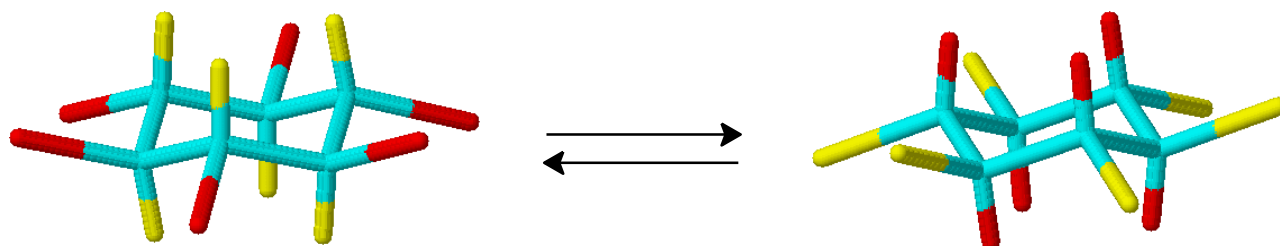
Odd HASSEL

*Prix Nobel de chimie en
1969*

"Pour leur contribution au développement du concept de conformation et son application en chimie organique."

Reprendre le modèle, et répondre à ces questions :

Que se passe-t-il pour un atome H en position axiale quand on passe à l'autre conformation chaise ? Même chose pour un atome H initialement en position équatoriale ?



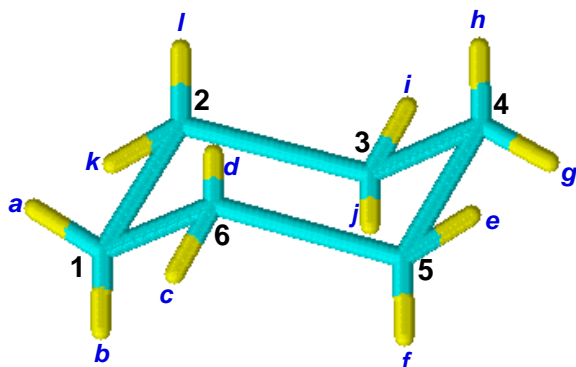
On distingue en fait **deux** positions différentes pour les 12 atomes d'hydrogène de la molécule :

6 atomes H sont engagés dans des liaisons perpendiculaires au plan moyen du cycle, donc dans des liaisons verticales : on dit que ce sont des **liaisons axiales**.

6 atomes H sont engagés dans des liaisons presque coplanaires, le plan commun étant le plan moyen du cycle : on dit que ces liaisons sont des **liaisons équatoriales**.

Cette nomenclature **axiale/équatoriale** a été proposée en 1953 par les grands spécialistes de l'analyse conformationnelle de l'époque : Barton, Hassel et Pitzer.

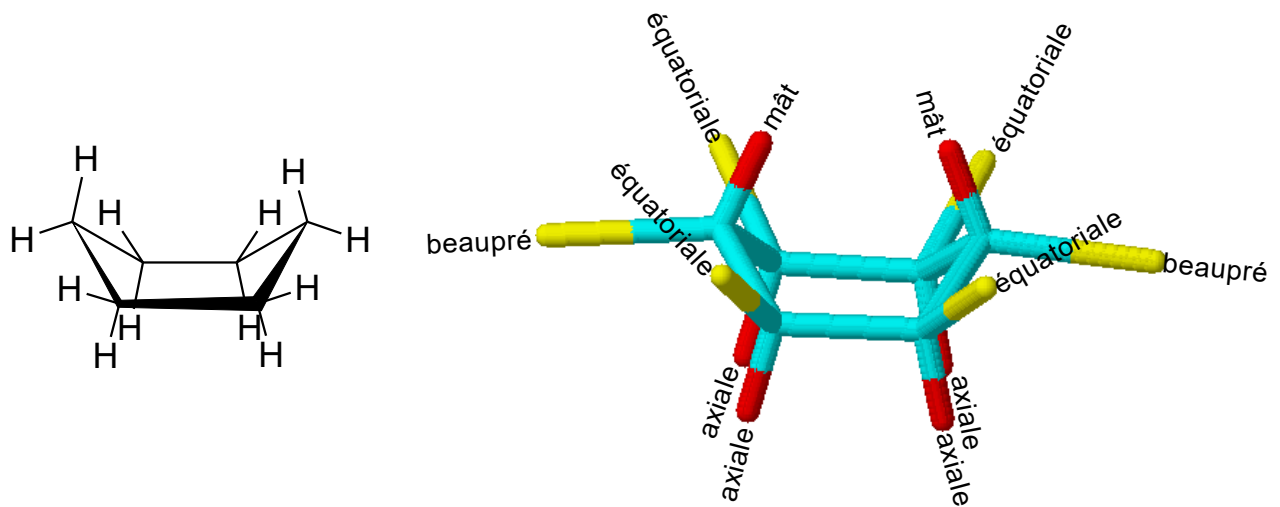
Reprendre votre modèle et le regarder comme indiquer ci-dessous ; dessiner une représentation de Newman, quand votre oeil regarde dans la direction des liaisons C_1-C_2 et C_5-C_4



Reprendre maintenant une conformation chaise du cyclohexane. En voulant passer à l'autre conformation chaise, on passe par une infinité d'autres conformations, parmi lesquelles certaines

sont remarquables, comme :

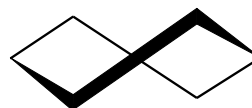
■ La **conformation bateau** : c'est une des moins stables de toutes. 4 atomes de carbone coplanaires forment le fond du bateau ; vous devez voir ceci :



■ Les autres conformations moins stables que celle-ci sont les **conformations enveloppes** dans lesquelles 5 atomes de carbone sont coplanaires :

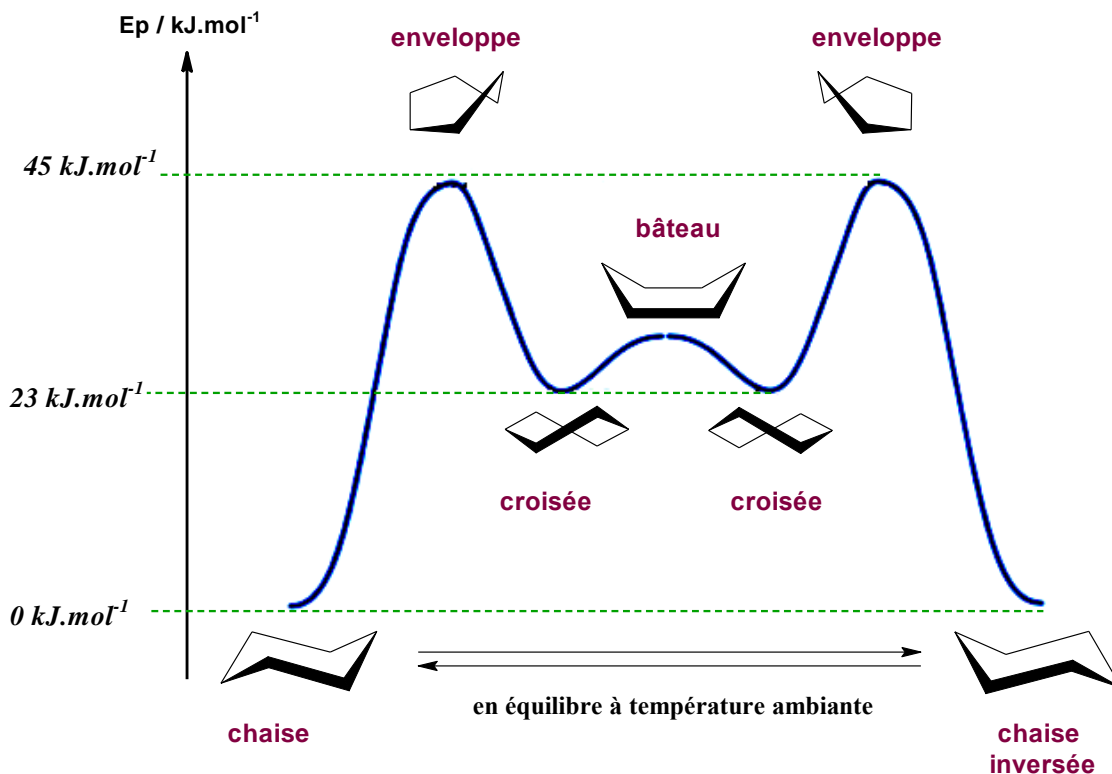


■ La **conformation croisée** : il y a une conformation croisée avant celle bateau et après également : c'est la plus stable des conformations flexibles ; vous devez voir ceci :



2. Courbe d'analyse conformationnelle du cyclohexane

Elle est représentée ci-après : on retiendra que les conformations chaises sont, de très loin, les plus stables. La barrière d'énergie potentielle à franchir est relativement élevée : $45 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (25 pour le butane). Ainsi, à température ambiante, 1 seule molécule de cyclohexane sur 10 000 n'est pas en conformation chaise. La fréquence d'*interconversion de conformation chaise = chaise* est voisine de 10^5 s^{-1} à 300 K.

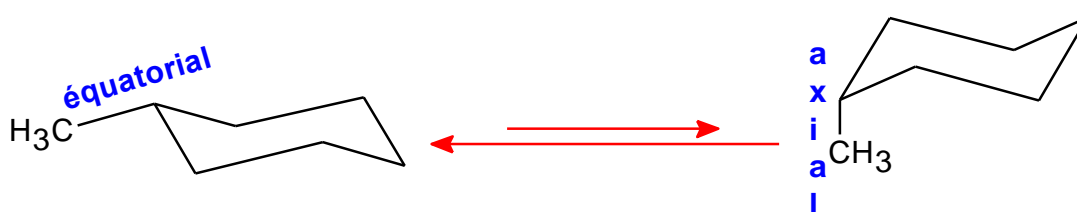


Le cyclohexane possède deux conformères :
Les deux conformations chaises sont les conformères du cyclohexane

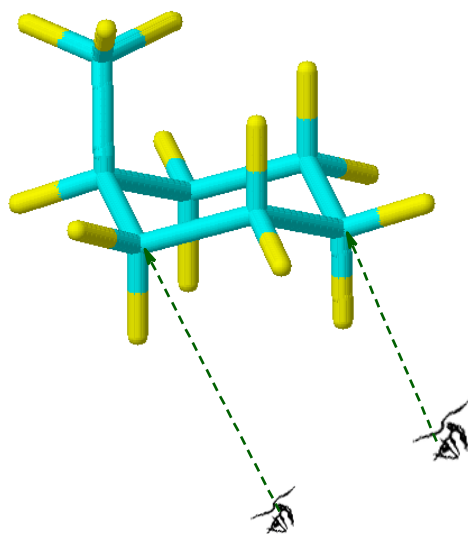
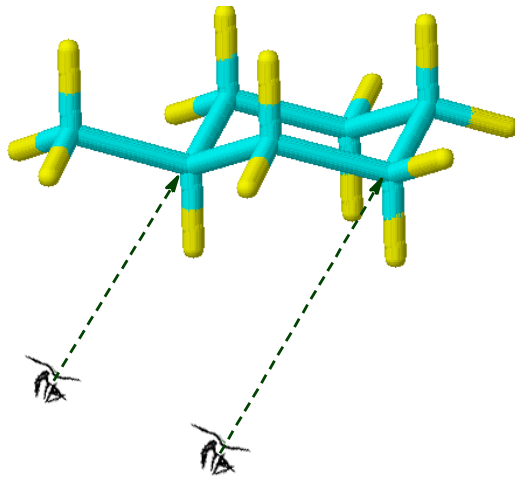
3. Cas du cyclohexane substitué

Lorsque l'on étudie la molécule de cyclohexane, les deux conformations chaises sont indistinguables. Il n'en est plus de même quand on s'intéresse au cyclohexane mono ou disubstitué.

Pour s'en convaincre, construire le modèle moléculaire de la molécule du méthylcyclohexane, puis compléter les représentations ci-dessous (*en particulier le groupe méthyle manquant dans la molécule de droite*) :



Effectuer une représentation de Newman des deux conformations précédentes, en plaçant votre oeil comme celui de l'observateur avisé :

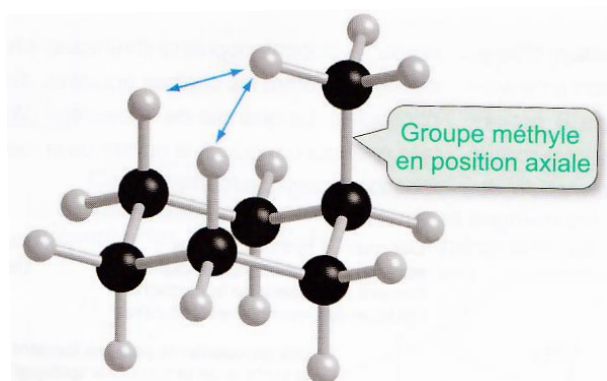
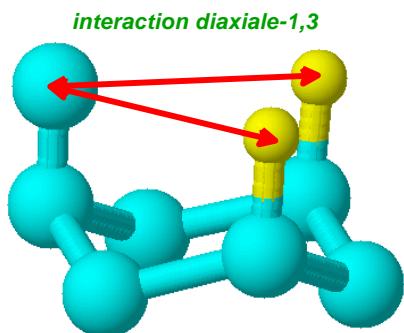


De ce qui précède, nous pouvons donc prévoir que :

Dans presque tous les cas, le conformère où le substituant est en position équatoriale est majoritaire à l'équilibre.

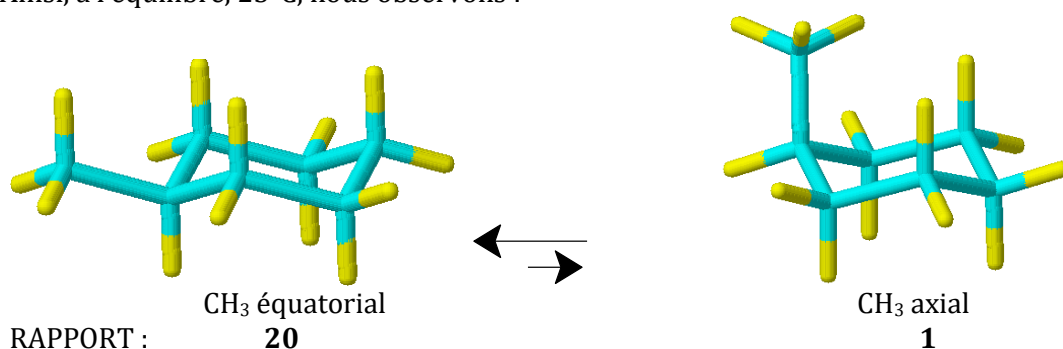
Autre formulation :

Le conformère où le substituant est en position axiale est celui de plus haute énergie et il est par conséquent minoritaire à l'équilibre

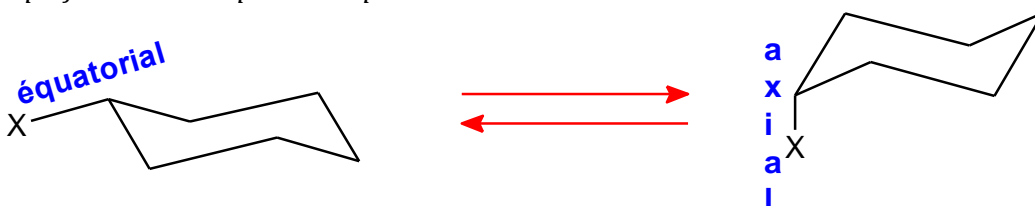


Interaction 1,3-diaxiale déstabilisante

Ainsi, à l'équilibre, 25°C, nous observons :



Exemples : préférences de la position équatoriale :



X	Différence d'énergie entre le conformère axial et le conformère équatorial en kJ.mol ⁻¹	% du conformère équatorial à 25°C
H	0	50
Me	7,3	95
Et	7,5	95
i-Pr	9,3	98
t-Bu	> 20	> 99,9
Ome	2,5	73
Ph	11,7	99

4. Représentation des cyclohexanes – nomenclature *cis-trans*

On utilise la représentation en perspective rencontrée jusqu'à présent, et deux autres représentations simplifiées :

 La représentation de Haworth :

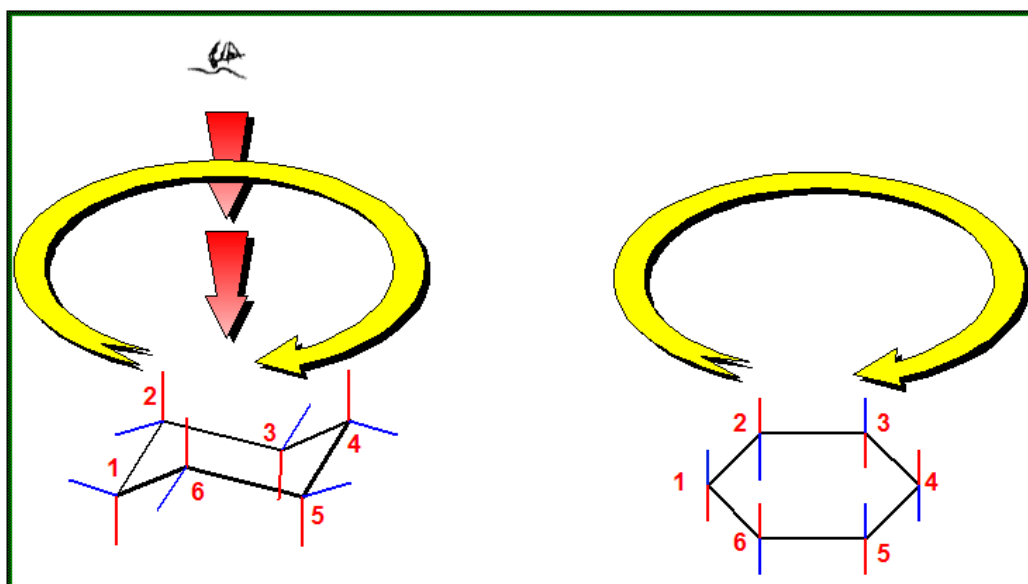


**Sir Walter
Norman Haworth**
1883 - 1950

Biochimiste anglais ; prix Nobel en 1937 pour « ses travaux sur les hydrates de carbone et la vitamine C »

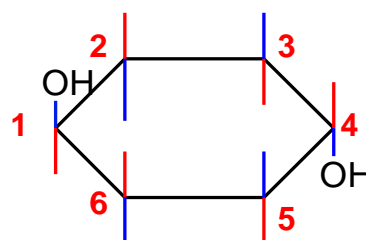
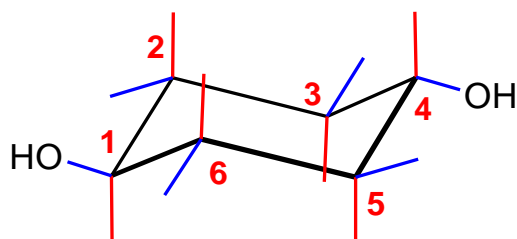
Il réalisa entr'autres la synthèse de la vitamine C et fut le premier à définir le concept de conformation.

On imagine que les 6 atomes de carbone sont coplanaires et on représente verticalement toutes les liaisons :

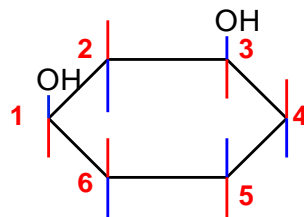
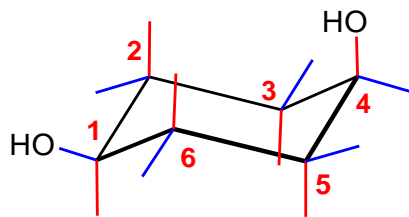


Il faut bien s'assurer que l'on tourne dans le même sens.

La position relative des deux groupes (par exemple de deux groupes méthyle) sera précisée en utilisant les descripteurs *cis* ou *trans* :

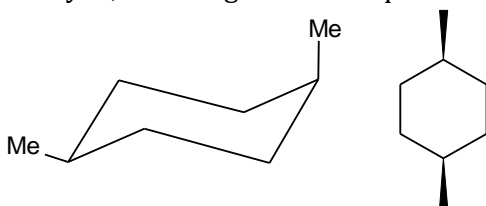


trans-1,4-cyclohexan-2-ol $T_{\text{fus}} = 113-114^{\circ}\text{C}$

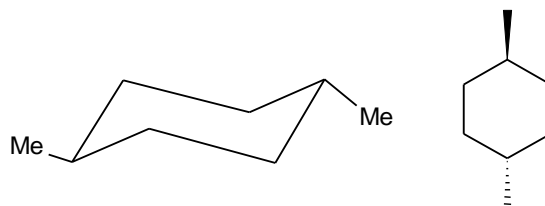


cis-1,4-cyclohexan-2-ol $T_{\text{fus}} = 143-144^{\circ}\text{C}$

On peut aussi utiliser la représentation topologique des molécules pour représenter un cycle, en utilisant les notations de Cram : un triangle plein signifie que la liaison est au dessus du plan moyen, un triangle hachuré qu'elle est en dessous :



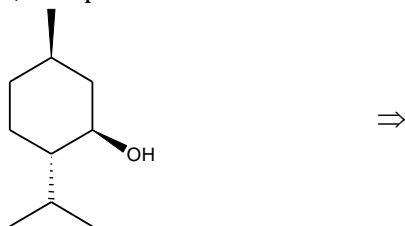
cis-1,4-diméthylcyclohexane



trans-1,4-diméthylcyclohexane

Exemple d'application :

■ Le stéréoisomère du menthol qui possède le goût de la menthe est le (-)-menthol représenté ci-après ; le représenter dans sa conformation chaise stable.



Sir Derek H.R. BARTON

Prix Nobel de chimie
en 1969

Anglais

Né en 1918,
décédé en 1998



Odd HASSEL

Prix Nobel de chimie
en 1969

Norvégien

Né en 1897,
décédé en 1991

Prix Nobel de chimie : **"Pour leur contribution au développement du concept de conformation et son application en chimie organique."**

