

SUITE CHAP.O1 : STEREOCHIMIE

DES MOLECULES ORGANIQUES

Partie C : Conformations



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

1. Définitions

♥ ☒ On appelle conformations sont les différentes dispositions des atomes dans l'espace qui ne se différencient que par des **rotations autour des liaisons simples (que l'on appelle liaisons σ)**.

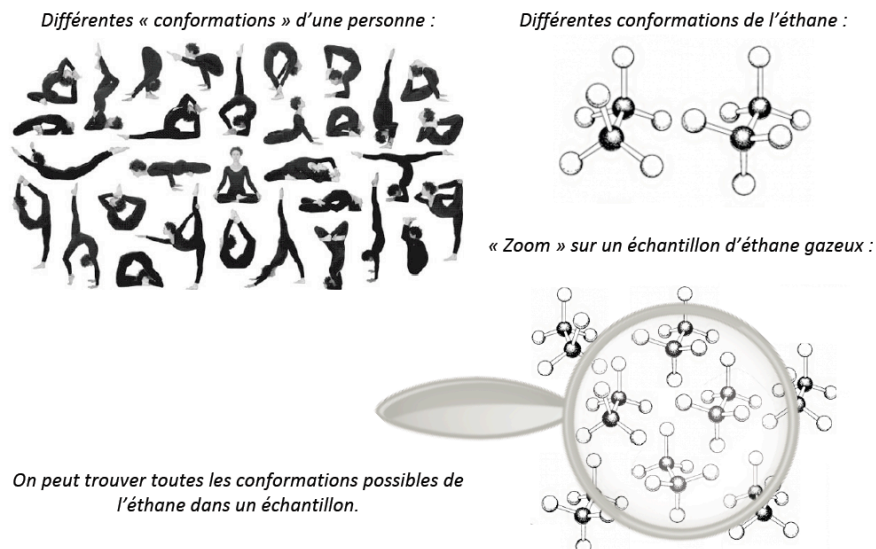
Rm : Autour de chaque atome, la géométrie peut être déterminée par VSEPR.

♥ On appelle stéréoisomères de conformation deux structures de même constitution, **de même configuration**, mais de conformation différente.

Une même molécule peut adopter une infinité de conformations différentes (sauf cas particulier d'une molécule bloquée dans une seule conformation). On passe d'une conformation à une autre par **rotation autour d'une liaison simple**.

Cette rotation est possible à température ambiante. **Les différentes conformations d'une molécule ne sont donc pas séparables à Température Ambiante.**

Attention : Un changement de conformation n'affecte jamais la configuration. Les stéréodescripteurs des centres stéréogènes ne sont donc jamais modifiés par un changement de conformation.



Certaines conformations sont cependant plus stables que d'autres.

On appelle **analyse conformationnelle** l'étude énergétique des différentes conformations d'une molécule afin d'évaluer leur stabilité relative.

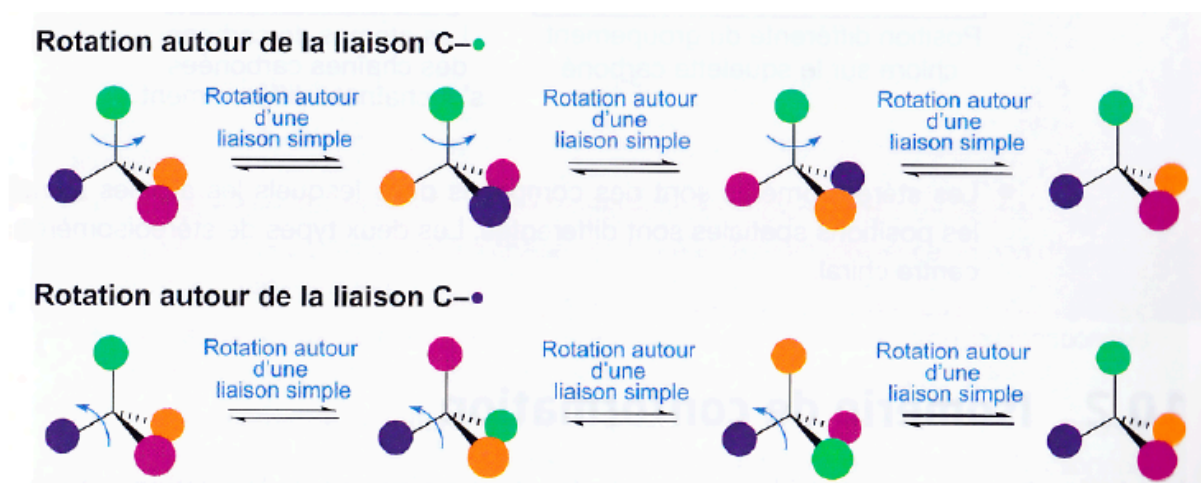
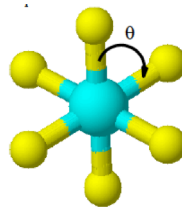


Figure 1 : exemple de rotation au tour d'une liaison simple

11. L'éthane



A vous de jouer ! ☺

Recherche de conformations particulières : Pour l'éthane, il existe une infinité de conformations, obtenues par rotation autour de la liaison C-C. On peut en distinguer deux particulières.

Les représenter en projection de Newman.

❑ Etude énergétique :

Facteur à prendre en compte :

- **Répulsion électrostatique** : les liaisons sont constituées d'électrons : elles se repoussent.

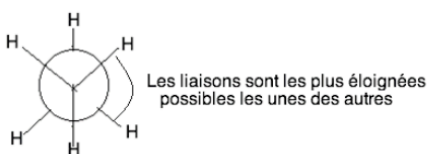
Pas d'autres facteurs à prendre en compte (les atomes d'hydrogène sont très petits, ils n'y a pas de gêne stérique).

Au sein d'une conformation, **plus les liaisons sont proches les unes des autres**, plus la répulsion électrostatique est importante, et **moins cette conformation est stable**, donc **plus son énergie est importante**.

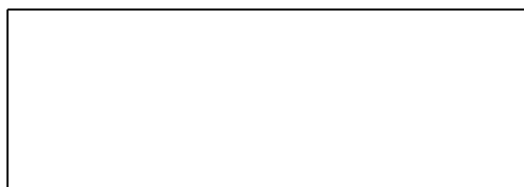
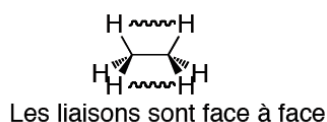
Au contraire, les conformations pour lesquelles **les liaisons sont le plus éloignées possibles les unes des autres**, ont la répulsion électrostatique la plus faible et elles seront donc **les plus stables**, donc **les plus basses en énergie**.

Classement énergétique des conformations particulières :

- Conformation décalée :



- Conformation éclipsée :

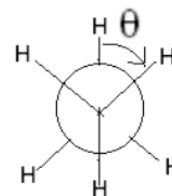


2

Tracé de l'évolution de l'énergie en fonction d'un angle de torsion :

On peut tracer la courbe représentant l'énergie potentielle de la molécule en fonction de la valeur de l'angle de torsion θ , défini ci-contre :

(Astuce : Maintenir le carbone arrière fixe, et « faire tourner » le carbone avant)



La rotation n'est pas réellement libre, mais est gênée. Elle nécessite le franchissement d'une barrière d'énergie potentielle d'environ 10 kJ/mol.

☒ E_p est minimale en **conformation décalée** et maximale en **conformation éclipsée**.

☒ On désigne par conformère une conformation correspondant à un minimum significatif d'énergie potentielle. **Les conformères de l'éthane sont les conformations décalées.**

III. Le butane

Comme pour l'éthane, une infinité de conformations sont possibles.

A vous de jouer ! 😊

Recherche de conformations particulières : Pour le butane, représenter 4 conformations particulières, par rotation autour de l'axe C2-C3.

Les représenter en projection de Newman.

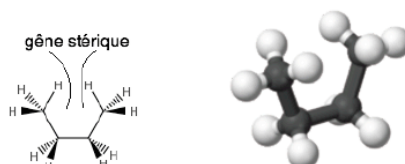
☐ **Etude énergétique :**

Facteur(s) à prendre en compte (par ordre d'importance) :

1) **Répulsion électrostatique** : les liaisons sont constituées d'électrons : elles se repoussent.

Conséquence : les conformations décalées sont toujours les conformations les plus stables (minima d'énergie) et les conformations éclipsées sont toujours les conformations les moins stables (maxima d'énergie).

2) **Gêne stérique entre les groupements méthyle** : ces groupements sont volumineux, et ils vont avoir tendance à se placer le plus loin possible l'un de l'autre pour éviter la gêne stérique.



Tracé de l'évolution de l'énergie en fonction d'un angle de torsion :

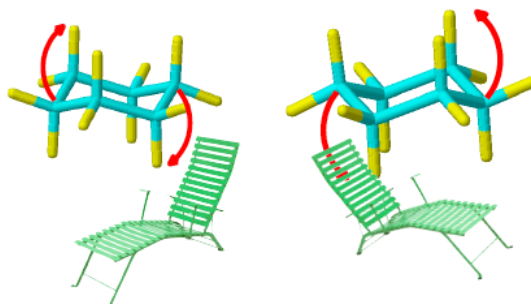
Définir comme pour l'éthane un angle de torsion θ , en prenant pour origine la conformation pour laquelle les deux groupes méthyle sont éclipsés.

On peut alors tracer la courbe représentant l'énergie potentielle de la molécule en fonction de la valeur de θ .

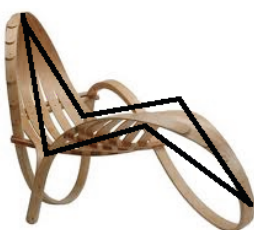
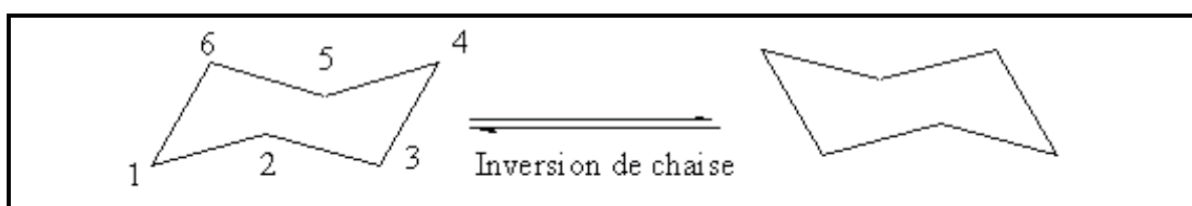


Déduire de cette courbe les conformères du butane.

IV. Le cyclohexane



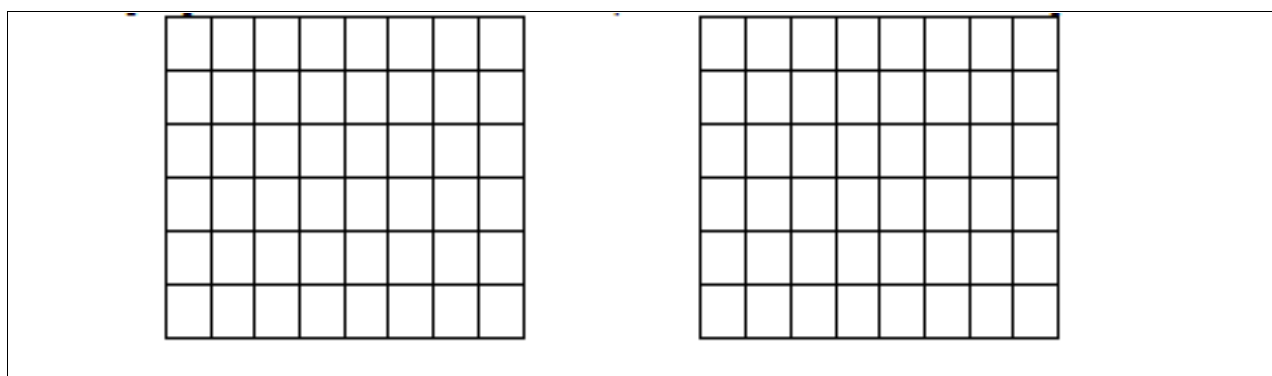
1. LES CONFORMATIONS CHAISES



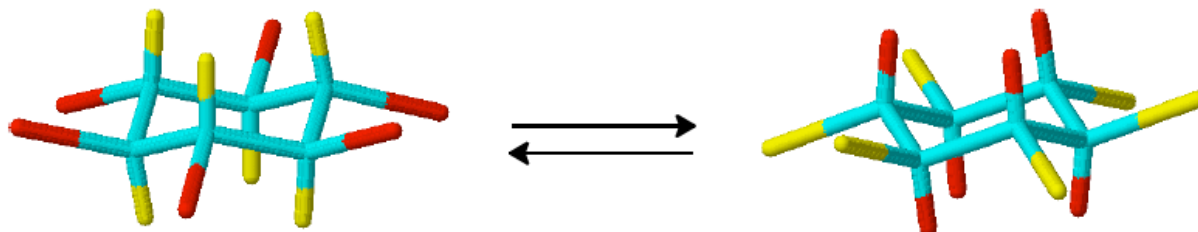
Les liaisons C-H du cyclohexane sont de deux types :

- ◆ **Les liaisons axiales, perpendiculaires au plan moyen du cycle** (donc verticales si le plan moyen du cycle est horizontal).
- ◆ **Les liaisons équatoriales, situées approximativement dans le plan moyen du cycle**, mais alternativement un peu au dessous ou en dessous.

☑ Inversion de conformations chaises :



🔗 Au cours de cette opération, les liaisons C-H, initialement axiales, deviennent équatoriales et inversement.



Point méthode : comment dessiner les conformations chaises ?

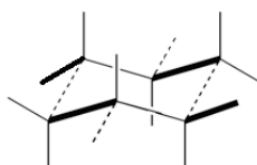
1. Représenter le squelette carboné en prenant soin de dessiner les liaisons parallèles deux à deux.



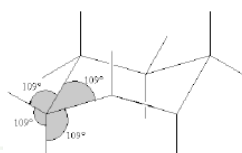
2. Ajouter les liaisons axiales sous formes de lignes verticales pointant alternativement vers le haut et vers le bas.



3. Représenter les liaisons équatoriales : elles sont parallèles aux deux liaisons C-C du cycle adjacentes à celles qui aboutissent au carbone considéré.

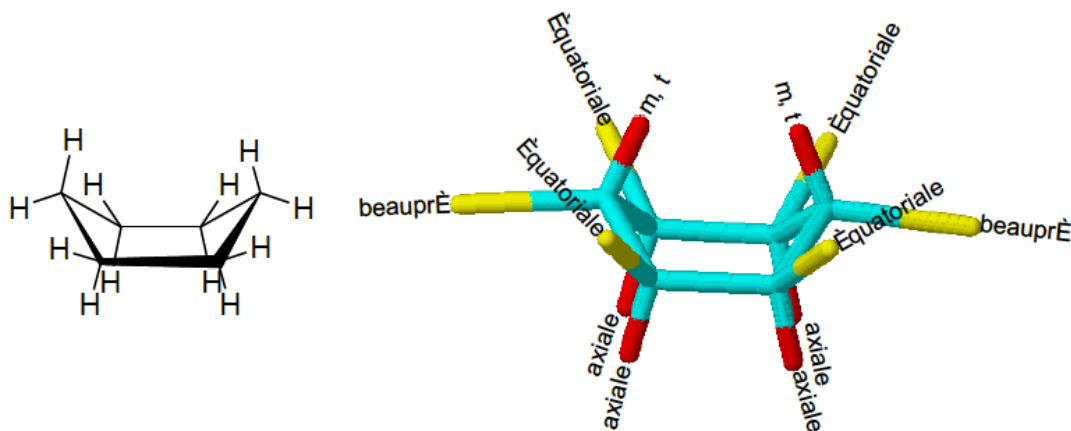


4. L'angle entre toutes les liaisons est d'environ 109° : ceci doit être visible sur votre représentation :



2. AUTRES CONFORMATIONS

■ 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 :



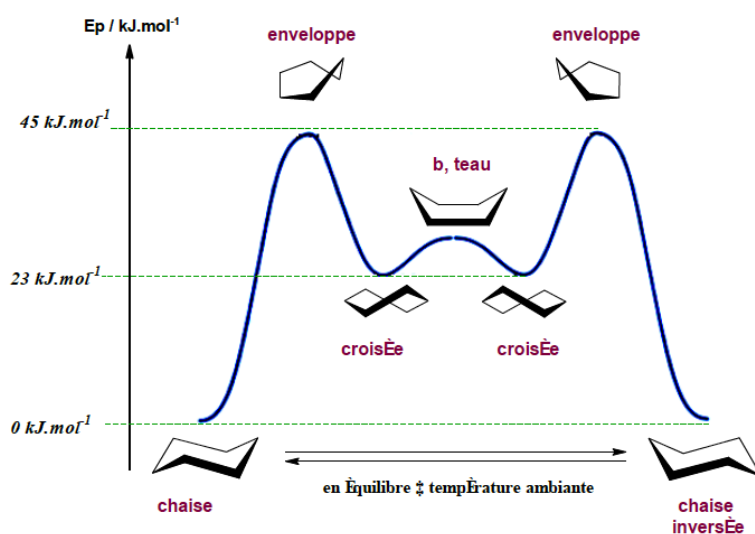
■ Les autres conformations moins stables que celle-ci sont les **conformations enveloppes** dans lesquelles 5 atomes de carbone sont coplanaires :



■ 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 :



3. ETUDE ENERGETIQUE

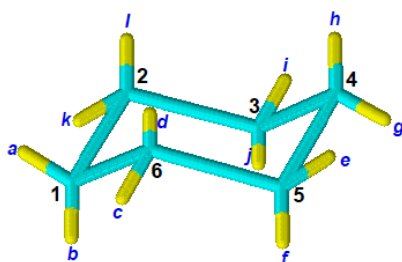


Le cyclohexane possède deux conformères :
Les deux **conformations chaises** sont les conformères du cyclohexane

4. REPRESENTATIONS DE NEWMAN DU CYCLOHEXANE

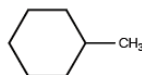
A vous de jouer ! 😊

Donner la représentation de Newman du cyclohexane regardé selon les axes C^2C^3 et C^5C^6 en conformation chaise puis en conformation bateau.



5. CYCLOHEXANES SUBSTITUES

☑ Cyclohexane monosubstitué : exemple du méthylcyclohexane



Remarque : Une représentation topologique **plane** ne signifie pas que le substituant est dans le plan, mais simplement que l'on **ne précise pas** s'il pointe vers le haut ou vers le bas.

Représenter les deux conformations chaises en perspective.

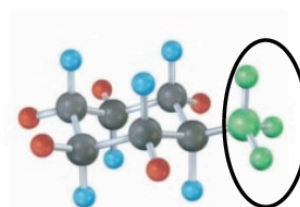
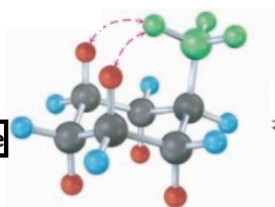
L'inversion change la position du substituant d'axial en équatorial, mais laisse pointer la liaison du même côté du plan moyen du cycle.

Dans le cas des cyclohexanes monosubstitués, les deux conformations chaises n'ont pas la même énergie. Cet abaissement est appelé **préférence conformationnelle** :

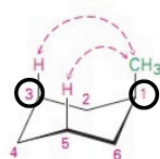
La conformation la plus stable est celle pour laquelle le substituant se trouve en position équatoriale.

Explication :

Apparition d'une gêne stérique appelée **interaction 1,3 - diaxiale**



Substituant le plus volumineux placé le plus loin possible des autres atomes : la gêne stérique est minimale.



Cette préférence conformationnelle est d'autant plus marquée que le substituant est volumineux. En effet, plus le substituant a une taille importante, plus les interactions 1,3-diaxiales seront importantes.

Nature du substituant	% de molécules avec le substituants R en position équatoriale à température ambiante
H	50
-CH ₃ (méthyle)	95
 CH ₃ (isopropyle)	98
 (tertobutyle)	>99

☑ Cyclohexane disubstitué

Deux substituants sont en position cis (respectivement trans) par rapport au plan moyen du cycle carboné du cyclohexane s'ils sont du même côté (respectivement de part et d'autre) de ce plan.

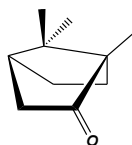
L'inversion de conformations chaises n'affecte pas la relation cis ou trans des deux substituants.

A vous de jouer ! 😊

Représenter les cis et trans 1,2-diméthylcyclohexane en formule topologique. Pour chacun d'eux, représenter les deux conformations chaises possibles.

Remarques : Conformations bloquées :

-conformation bateau : **le camphre** :



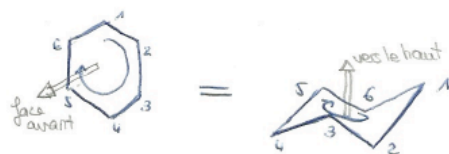
-conformation chaise : **l'adamantane** :



Comment... représenter un dérivé du cyclohexane en perspective connaissant sa représentation topologique, et inversement ?

Topologique → perspective :

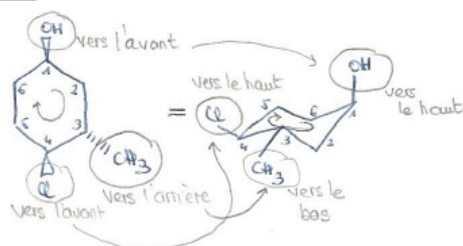
- Numéroter les carbones du cycle.
- Représenter un cyclohexane en conformation chaise. Numéroter le cycle **dans le même sens** (c'est à dire « comme si le cycle était posé plat, face avant vers le haut » (voir schéma)).



- Positionner les substituants sur les carbones concernés : les substituants qui pointaient vers l'avant dans la représentation topologique pointeront vers le haut en perspective, et ceux qui pointaient vers l'arrière dans la représentation topologique pointeront vers le bas en perspective.

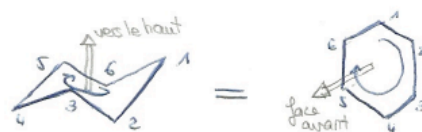
Attention : pour chaque C, se poser la question : Quelle est la liaison qui pointe vers le bas (axiale ou équatoriale) ? vers le haut ? On rappelle que chaque C porte une liaison axiale et une liaison équatoriale, une vers le bas et une vers le haut.

Exemple :



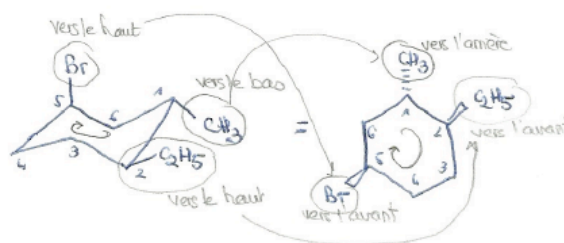
Perspective → topologique :

- Numéroter les carbones du cycle.
- Représenter un cyclohexane en représentation topologique. Numéroter le cycle **dans le même sens** (c'est à dire « comme si le cycle était redressé, le face qui était vers le haut vers l'avant » (voir schéma)).



- Positionner les substituants sur les carbones concernés : les substituants qui pointaient vers le haut en perspective pointeront vers l'avant dans la représentation topologique, et ceux qui pointaient vers le bas en perspective pointeront vers l'arrière dans la représentation topologique.

Exemple :



Dans notre exemple, sur le carbone 1, la liaison « vers le haut » est la liaison axiale tandis que sur le carbone 4, c'est la liaison équatoriale qui est « vers le haut ».