

## LES CONFORMATIONS DES MOLECULES

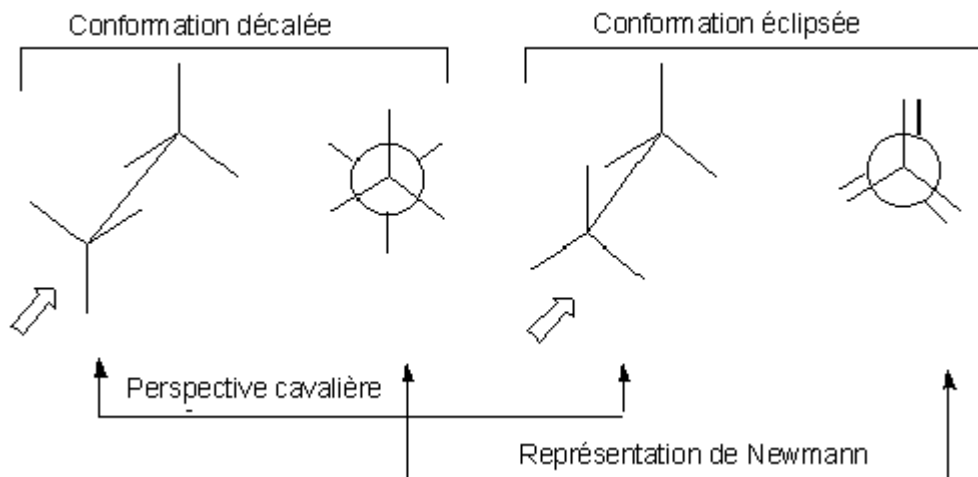
La représentation statique des molécules telles qu'on la pratique couramment n'est qu'une simplification graphique qui ne correspond pas à la réalité. En fait, les atomes sont animés de mouvements d'ampleur limitée les uns par rapport aux autres : Il existe des déformations de part et d'autre d'une position moyenne que l'on peut mettre en évidence par spectrométrie infra rouge notamment : déformations angulaires qui affectent les angles de liaison et étirements et vibrations des liaisons qui affectent leur longueur, des rotations libres si l'orbitale de liaison possède une symétrie axiale et des déformations d'ampleur plus ou moins limitée si la molécule possède un degré de liberté moindre comme dans les cycles saturés à plus de 5 atomes. Tous ces mouvements se font **sans qu'il y ait rupture de liaison** et on passe librement d'une forme à une autre moyennant un très faible apport d'énergie: quelques kcal/mole (<15). Les différentes positions limites prises par la molécule lorsque ces déformations se produisent s'appellent les **conformations**; on dit aussi que la molécule se présente sous différents **conformères**.

### I - Cas de l'Ethane

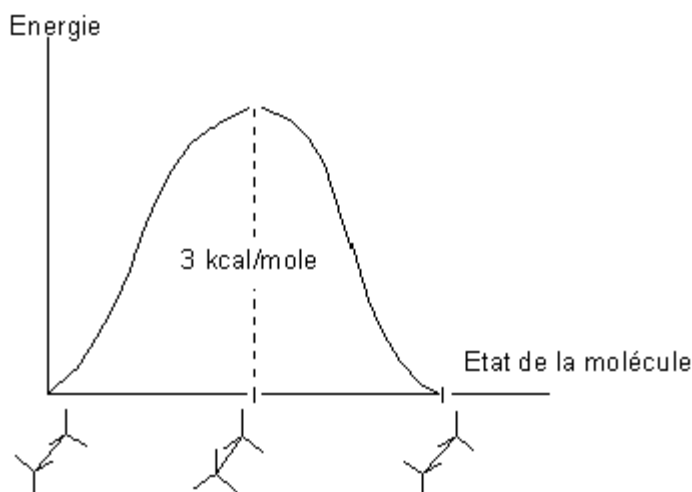
La liaison  $\sigma$  obtenue par recouvrement axial de 2 orbitales atomiques s, p ou sp, possède une symétrie axiale dont l'axe est un axe de rotation. La liaison  $\sigma$  permet donc une libre rotation autour de son axe. Ceci est vrai pour les liaisons  $\sigma$ , C-C, C-O, C-N etc... On passe directement de l'une à l'autre forme **sans rupture de la liaison**; s'il n'y a aucune différence d'énergie entre les différentes conformations, la rotation est totalement libre. En fait toutes les positions ne sont pas strictement équivalentes car un effet d'encombrement ou de gêne stérique intervient lorsque les deux hydrogènes sont face à face ce qui se traduit par une énergie de la molécule un peu plus élevée. Cette augmentation par rapport à la forme où les deux substituants sont à  $180^\circ$  est cependant si faible (3 kcal/mole) que l'agitation thermique suffit à apporter l'énergie nécessaire à la libre rotation et que ce n'est qu'à très basse température (proche de 0 K) que les deux conformations sont décelables par IR. Ces deux conformations sont dites "décalée" pour la conformation A et "éclipsée" pour la conformation B.

Il est commode de représenter ces deux formes suivant un angle particulier qui met clairement en évidence la position des substituants les uns par rapport aux autres : On regarde la molécule suivant son axe de rotation. La représentation ainsi obtenue est la "*Représentation conventionnelle de Newmann*".

L'évolution de l'énergie de la molécule lors de la rotation peut être représentée schématiquement par le graphique ci- après :



Evolution de l'énergie de la molécule :



## **II - Cas du butane**

L'équivalence des 2 conformations décalées et des deux conformations éclipsées de l'éthane ne se rencontre plus dans le n-butane . Il y a une différence d'encombrement et donc d'énergie entre les deux conformations décalées 1 et 2, de même qu'entre les deux conformations éclipsées 1 et 2:

$$\text{Energie (C.éclipsée 1) - Energie (C.décalée 1)} = 3,4 \text{ kcal/mole} \quad (14,21 \text{ kJ/mole})$$

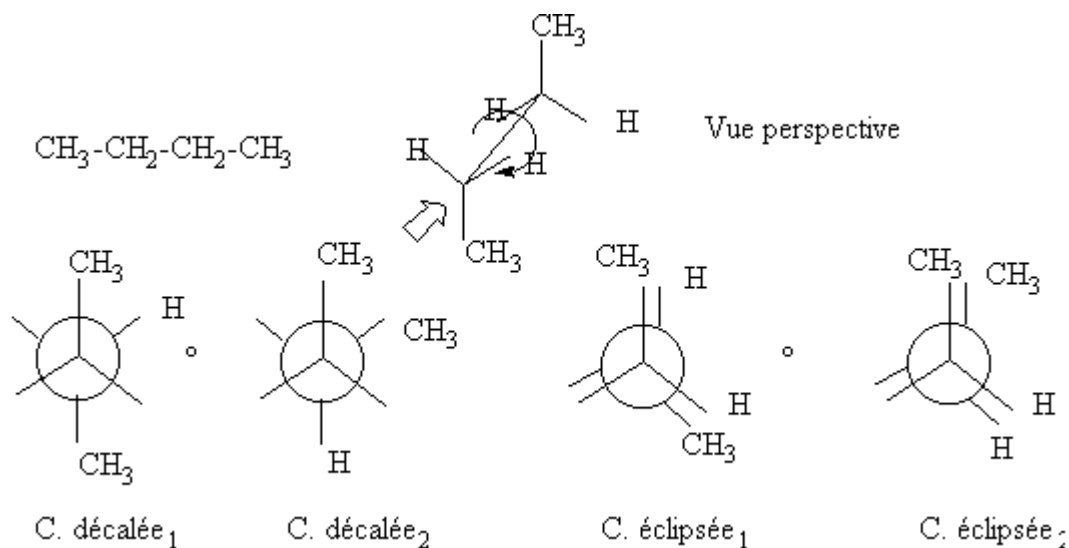
$$\text{Energie (C. décalée 2) - Energie (C.décalée 1)} = 0,8 \text{ kcal/mole} \quad (3,34 \text{ kJ/mole})$$

$$\text{Energie (C. éclipsée 1) - Energie (C.décalée 2)} = 5,8 \text{ kcal/mole} \quad (24,24 \text{ kJ/mole})$$

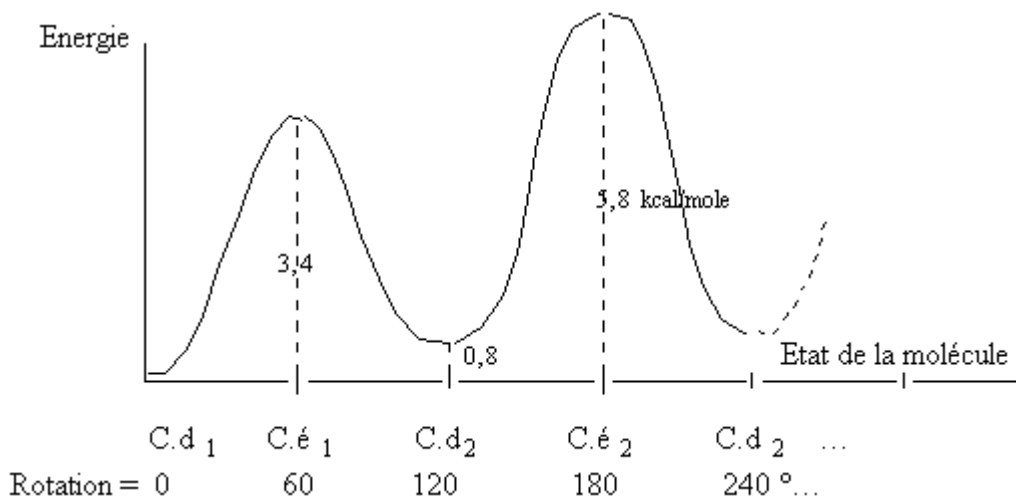
$$\text{Energie (C. éclipsée 2) - Energie (C.éclipsée 1)} = 2,4 \text{ kcal/mole} \quad (10,36 \text{ kJ/mole})$$

Bien que plus élevées que dans l'éthane, les barrières de potentiel restent suffisamment faibles pour qu'à température ambiante l'énergie dégagée par les chocs inter moléculaires apportent l'énergie nécessaire à la libre rotation. Les différents conformères ne peuvent donc pas être séparés.

On peut également remarquer que dans la position éclipsée 2, la distance entre les deux méthyls (2,6Å) est inférieure à la somme des rayons de Van der Waals de ces deux groupes (2 \* 2 Å). La libre rotation ne peut donc se produire qu'accompagnée de déformations angulaires (augmentation de l'angle de liaison) et /ou de l'allongement de la liaison (vibration longitudinale). Ces déformations peuvent être mises en évidence par spectroscopie IR.



Evolution de l'énergie de la molécule :



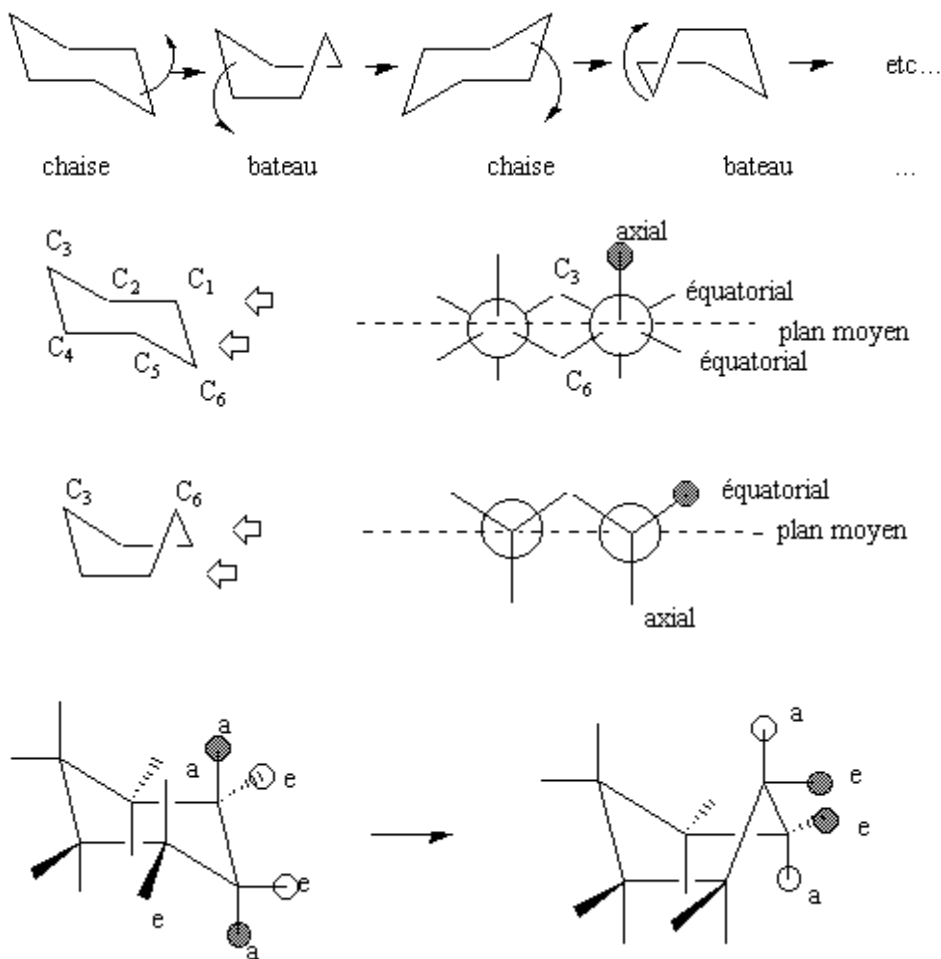
Des effets de structures tels que des encombrements stériques mais aussi des effets électroniques (répulsion ou attraction électroniques, liaisons hydrogène) peuvent modifier dans un sens ou dans un autre le niveau d'énergie des différentes conformations. Par exemple, pour le 1,2-dibromoéthane, la conformation éclipsée avec les deux bromes face à face est-elle particulièrement défavorisée (encombrement + répulsion électronique due aux doublets non partagés des bromes) alors que pour l'éthane diol, la même conformation est stabilisée par liaison H entre les 2 OH.

### III - Cas des cycles : le cyclohexane

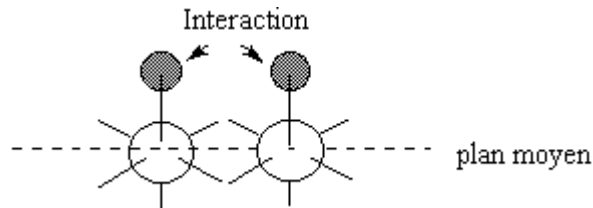
Les cycles sont des chaînes carbonées fermées sur elle mêmes ce qui limite leur degré de liberté et donc leurs possibilités de déformations. Les petits cycles à 3 ou 4 atomes sont plans et particulièrement rigides; ils ne présentent qu'une seule conformation. Ces structures sont tendues car les contraintes angulaires et stériques sont importantes. Pour le cyclopentane, plan lui aussi mais ne présentant qu'une faible contrainte angulaire, seule une légère distorsion est possible de façon à minimiser les interactions stériques dues à la position éclipsée de tous les substituants du cycle. Pour les cycles de taille supérieure, il s'agit de molécules spatiales qui acceptent certaines déformations pour s'adapter et minimiser les différentes contraintes.

Avec le cyclohexane notamment, les déformations sont possibles et on distingue deux conformations limites : la forme "chaise" et la forme "bateau".

Le passage d'une conformation à une autre se fait par basculement d'une des branches du cycle. La représentation de Newmann permet de visualiser clairement la position des substituants les uns par rapport aux autres :

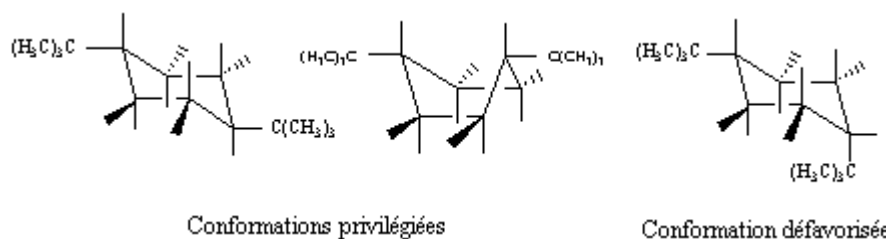


Une liaison située dans un plan sensiblement parallèle au plan moyen du cycle est dite en "position équatoriale"; si elle est située dans un plan perpendiculaire, elle est en "position axiale". Le retournement de la branche du cycle fait passer un substituant de la position axiale à la position équatoriale et vice versa. Ainsi dans les deux formes chaises symétriques les positions axiales et équatoriales des substituants sont-elle permutées. En regardant ces figures, on peut remarquer que les substituants en position équatoriale sont dans un environnement plus dégagé que ceux en position axiale pour laquelle il existe une gêne entre substituants positionnés en -1,3 .

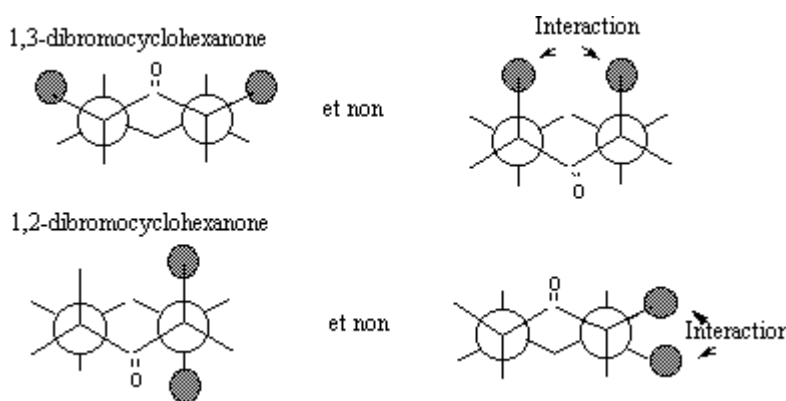


La conséquence de ceci est que :

- 1) le passage d'un substituant de la position équatoriale à l'axiale s'accompagne d'un gain d'énergie de la molécule qui dépend de la taille et de la nature du substituant : 1,6 kcal/mole pour un méthyl, 5,1 kcal/mole pour un t.butyl.
- 2) Des substituants volumineux (tertiobutyl, triphénylméthyl... ) se placeront exclusivement en position équatoriale quitte à ce que le cycle prenne la conformation bateau au cas où la chaise imposerait un tel groupement en axial .



- 3) Des interactions électroniques favorisent une conformation plutôt qu'une autre; ainsi dans les 1,2- et 1,3-dibromocyclohexanone, les bromes prennent la position axiale ou équatoriale pour minimiser l'effet stérique et surtout la répulsion électronique ; ce comportement illustre la prédominance générale des effets électroniques sur les effets stériques :



- Evolution énergétique du cyclohexane au cours des déformations

Le passage d'une conformation à une autre s'accompagne d'un changement de l'énergie de la molécule qui correspond au passage de la conformation chaise à la conformation bateau ( et vice versa) et du changement de nature des liaisons (passage de l'axiale à l'équatoriale et vice versa).

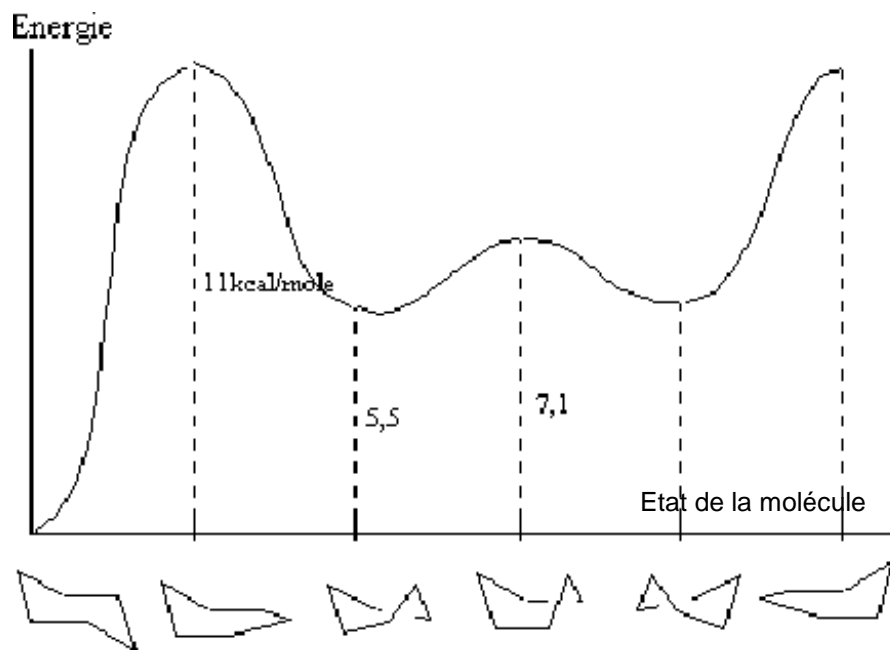


bateau tordu



1/2 chaise

De plus le passage de la chaise au bateau se faisant par redressement d'une des branches du cycle, il existe une position intermédiaire où la branche qui se redresse est dans le plan moyen du cycle; cette position est très instable et correspond au maximum énergétique: c'est la conformation "1/2 chaise"; enfin l'instabilité due à la position éclipsée des substituants dans la conformation bateau peut être légèrement atténuée par une torsion du cycle: c'est la conformation "bateau tordu". L'évolution de l'énergie du cyclohexane peut donc être schématisée :



Si le cycle portait des substituants alkyle ou fonctionnels, il faudrait tenir compte de la différence d'énergie introduite lors du changement de nature de la liaison, énergie qui tiendrait compte des effets électroniques et stériques et qui s'ajouterait ou se retrancherait à celle correspondant au changement de conformation du cycle. Les valeurs des barrières de potentiel seraient différentes mais l'allure générale de la courbe serait conservée.

Les structures correspondant aux différentes conformations ne peuvent être mises en évidence qu'à très basse température car il suffit le plus généralement d'un faible apport énergétique (celui provoqué par l'agitation thermique des molécules) pour franchir les barrières énergétiques.

Par exemple, pour le chlorocyclohexane, les énergies mises en jeu correspondent au changement de conformation du cycle (11 kcal/mole) et au changement de la nature de la position du chlore (0,4 kcal/mole). L'interconversion a lieu 100000 fois /seconde à 25°C, 10fois/s à -75°C et à -150°C, elle ne se produit plus; on peut alors identifier 2 signaux en RMN correspondant aux 2 conformères.

En gros, deux conformères sont séparables à température ambiante si la barrière énergétique est  $\geq 23$  kcal/mole.

#### **IV - Intérêt des conformations**

Les propriétés physico-chimiques des molécules dépendent de leur forme. Si les interconversions sont rapides, elles sont représentatives d'une structure moyenne (ex : RMN à température ambiante...) mais si certaines formes prédominent, on pourra mettre en évidence les propriétés qui leur sont attachées ( ex: IR à basse température...) et calculer leur abondance relative.

Leur réactivité chimique dépend de la stabilité relative des conformations des molécules réactives et des intermédiaires réactionnels qui sont des états instables et non isolables par lequel passe la molécule lors du processus de transformation chimique. Une conformation privilégiée, de bas niveau d'énergie, peut intervenir comme un facteur orientant ou contrôlant la réaction et conduire à un produit de réaction particulier.