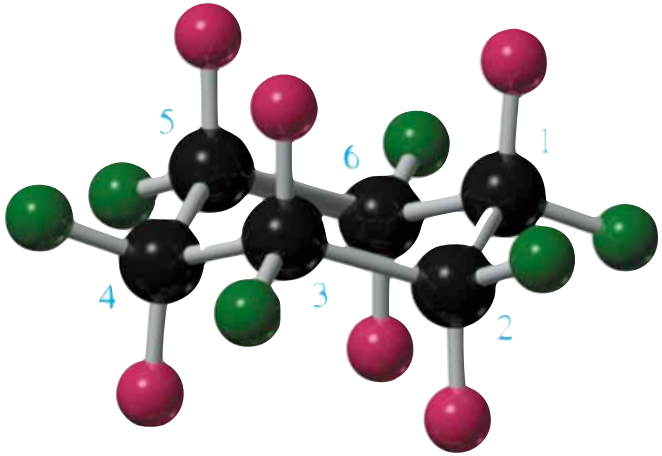
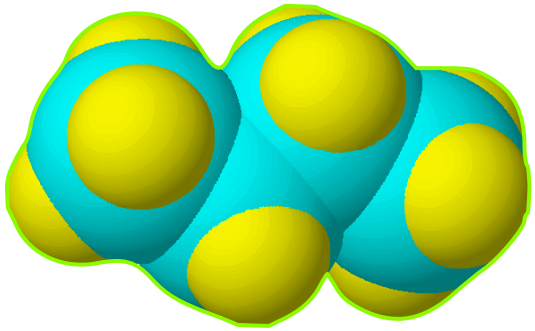
Plan du cours | Première période



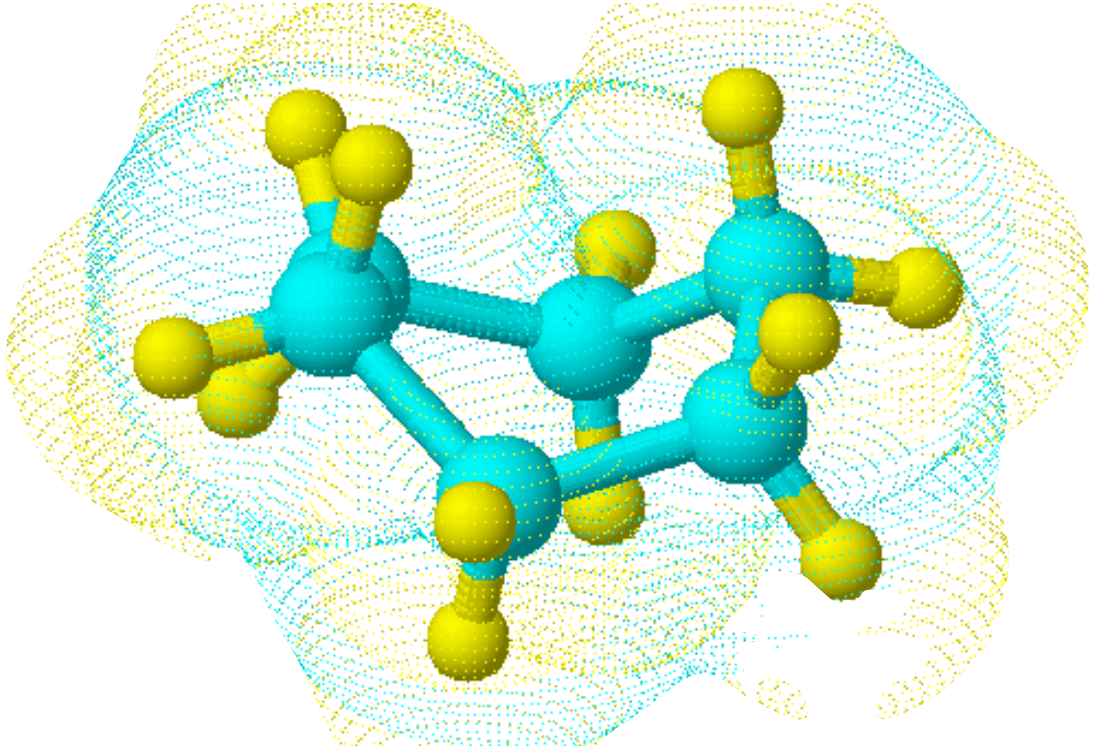
Chapitre 11



Conformation des molécules

LYCÉE Jean Dautet
PCSI
lycée Jean Dautet

Conformation des molécules



PCSI

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.

Source : *Journal officiel* du 18 avril 2001.

Définition

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** sigma).

Deux molécules identiques dans des conformations différentes sont appelées **stéréo-isomères de conformation.**

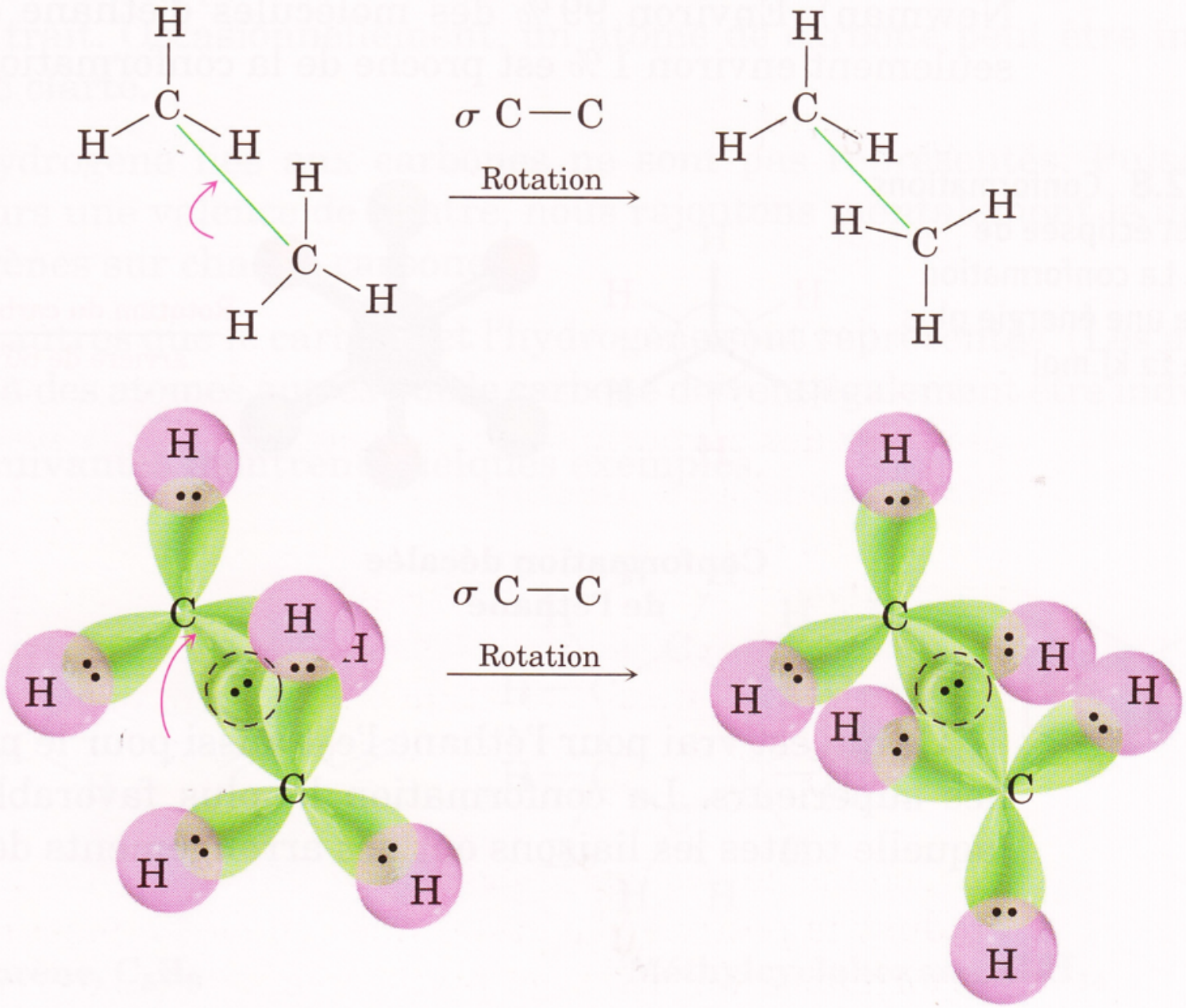
Définition

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

Il désigne un arrangement quelconque dans l'espace des atomes d'une molécule, résultant de la libre rotation autour de liaisons simples.

On appelle **conformations** d'une molécule les différentes structures spatiales qu'elle peut prendre par suite de rotations autour de ses liaisons simples.

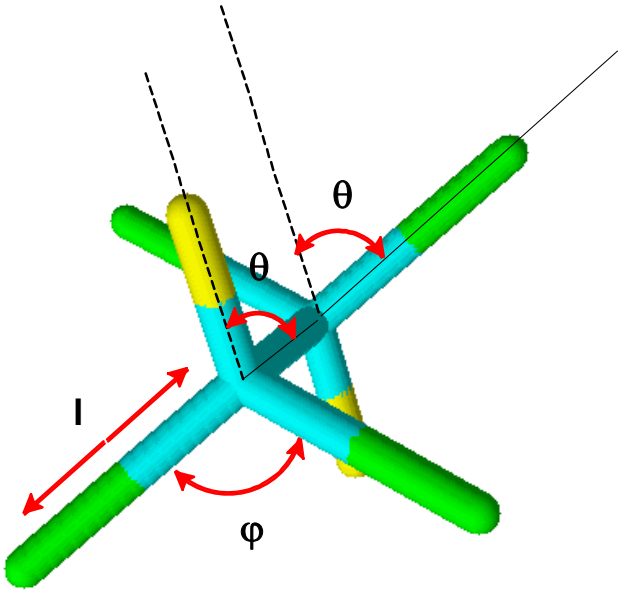
Deux molécules identiques dans des conformations différentes sont appelées **stéréoisomères de conformation.**


H
C
H
H
H
C
H
H
σ C—C
Rotation
H
C
H
H
H
C
H
H
H
H
C
H
H
H
C
H
H
σ C—C
Rotation
H
C
H
H
H
H
C
H
H

définition

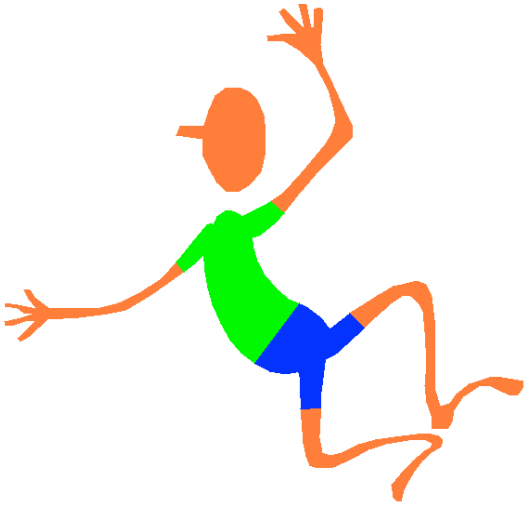
La **conformation** d'une molécule est la forme qu'elle prend dans l'espace, compte tenu des paramètres géométriques suivants :

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



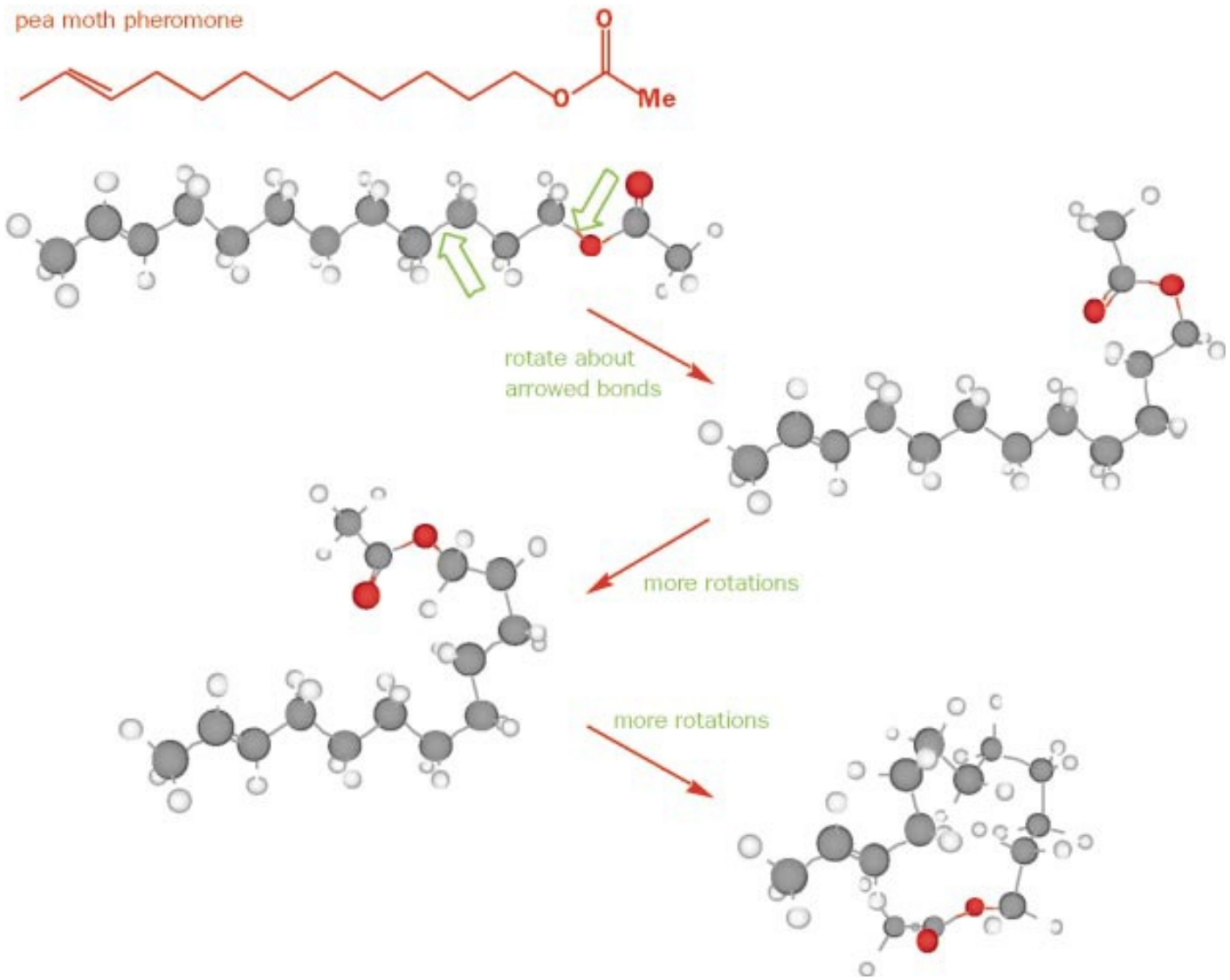
Quelques conformations…

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

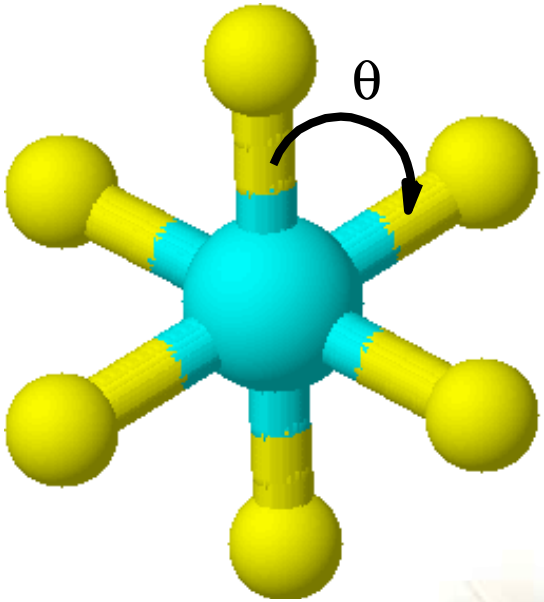


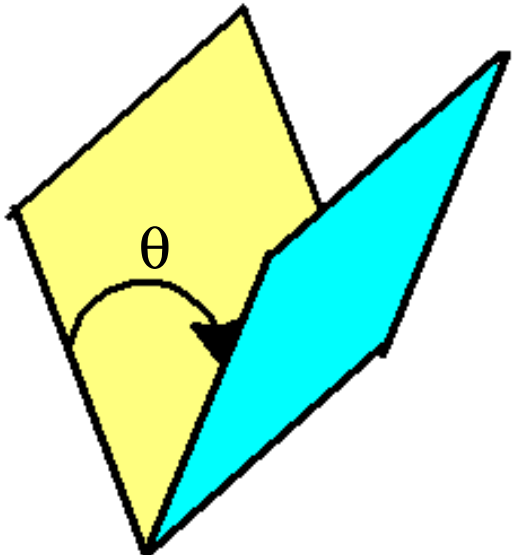
Quelques conformations…

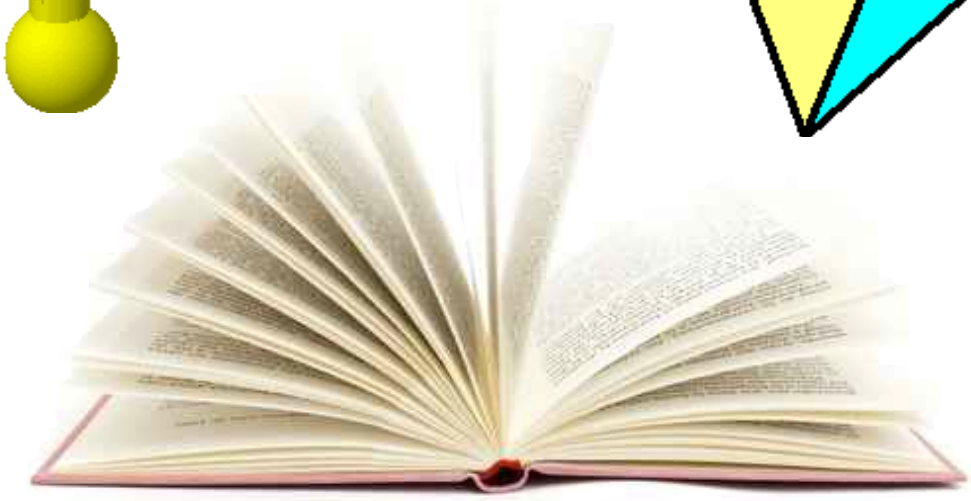
Certaines sont plus stables que d'autres…



Angle dièdre ou de torsion







Définition «officielle»

angle de torsion

♦ ***Domaine :*** Chimie/Stéréochimie. ♦ ***Définition :*** Dans un enchaînement non linéaire d'atomes A-B-C-D, angle dièdre formé par le plan contenant les atomes A, B, C et celui qui contient les atomes B, C, D. ♦ ***Note :*** L'enchaînement étant regardé dans l'axe de la liaison B-C, l'angle de torsion entre les liaisons A-B et C-D est considéré comme positif si la liaison A-B est tournée dans le sens des aiguilles d'une montre de moins de 180° en vue d'éclipser la liaison C-D ; un angle de torsion négatif nécessite une rotation dans le sens opposé. ♦ ***Voir aussi :*** conformation anticlinale, conformation antipériplanaire, conformation décalée, conformation éclipsée, conformation synclinale, conformation synpériplanaire. ♦ ***Équivalent étranger :*** torsion angle.

Source : *Journal officiel* du 18 avril 2001.

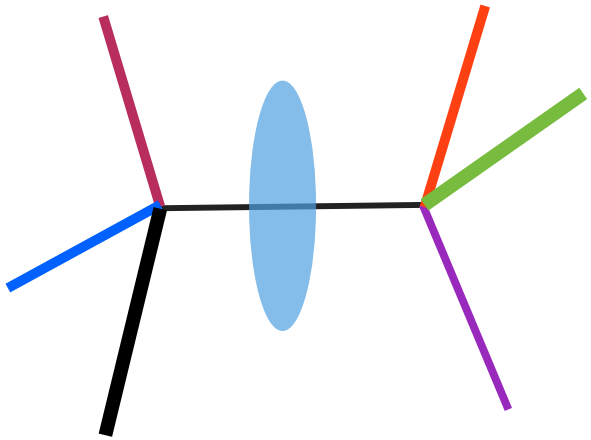
Représentation de Newman

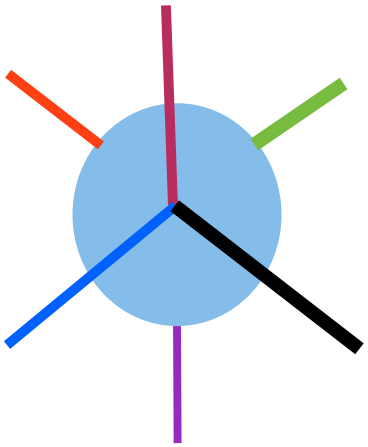
II. Conformations de la molécule d'éthane

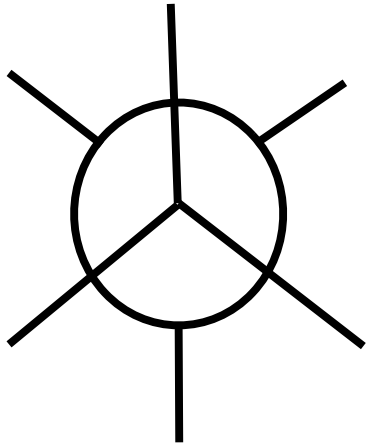
2.1. Conformations remarquables de la molécule d'éthane – utilisation de la représentation de Newman.

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.

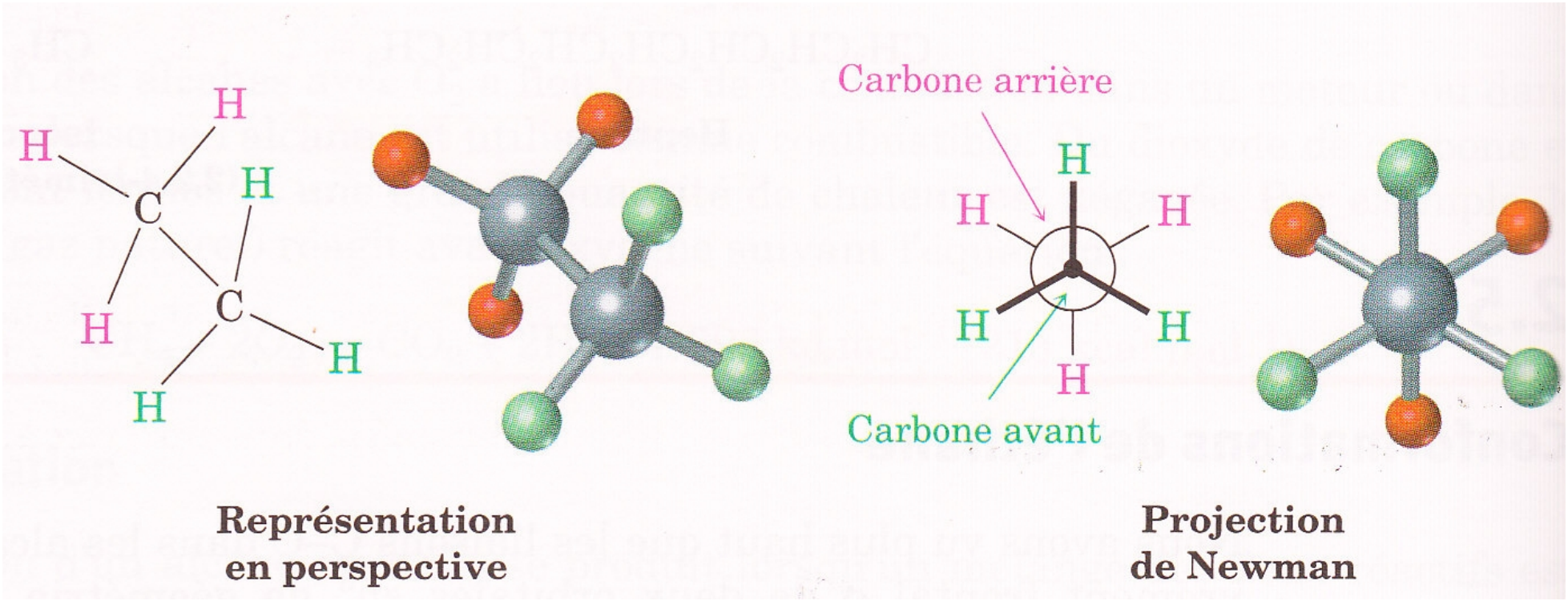
Représentation de Newman







Représentations



Représentation en perspective

Projection de Newman

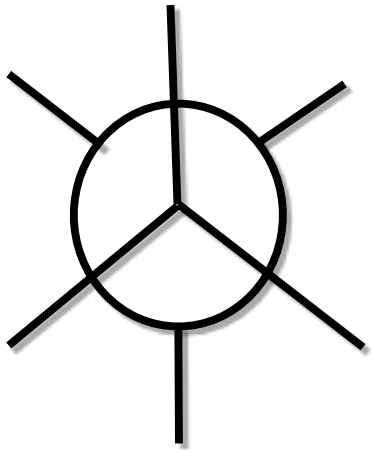
Définition

projection de Newman

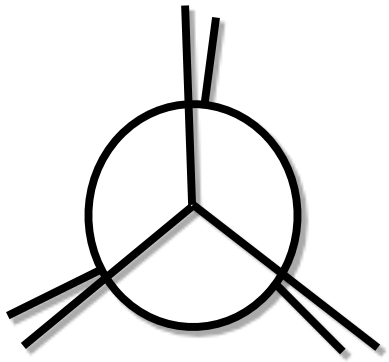
♦ ***Domaine :*** Chimie/Stéréochimie. ♦ ***Définition :*** Projection représentant l'arrangement spatial des liaisons de deux atomes adjacents d'une entité moléculaire. ♦ ***Note :*** La structure apparaît comme si elle était vue dans l'axe de la liaison entre ces deux atomes et les liaisons de ces atomes avec les autres groupes sont dessinées comme des projections sur le plan du papier. Les liaisons partant de l'atome le plus proche de l'observateur sont dessinées comme concourantes au centre d'un cercle représentant cet atome. Les liaisons partant de l'autre atome sont représentées comme se projetant en arrière de ce cercle. ♦ ***Équivalent étranger :*** Newman projection.

Source : *Journal officiel* du 18 avril 2001.

2 conformations particulières



conformation
décalée

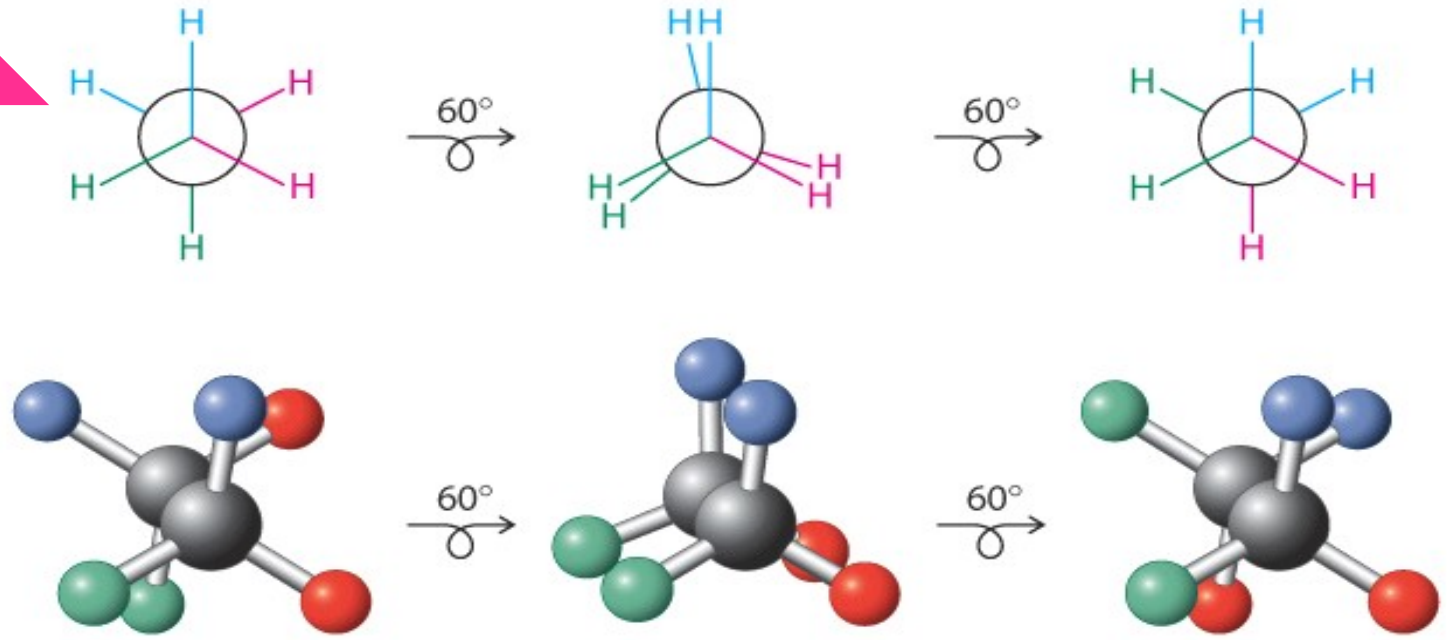


conformation
éclipsée

molécule d'éthane

construire
le modèle
moléculaire
de la molécule
d'éthane

2 conformations remarquables



Décalée Eclipsée Décalée

la molécule d'éthane possède 2 conformations remarquables parmi l'infinité de conformations

Définition

conformation décalée

♦ ***Domaine :*** Chimie/Stéréochimie. ♦ ***Définition :*** Conformation d'un édifice moléculaire dans laquelle les trois liaisons formées par deux atomes ou groupes attachés à deux atomes adjacents forment un angle de torsion tel que les atomes ou groupes ne présentent pas d'interactions éclipsées. ♦ ***Note :*** Les angles de torsion sont alors égaux à (ou voisins de) + ou - 60°, + ou - 120° ou 180°. ♦ ***Voir aussi :*** angle de torsion. ♦ ***Équivalent étranger :*** staggered conformation.

Source : *Journal officiel* du 18 avril 2001.

conformation éclipsée

♦ ***Domaine :*** Chimie/Stéréochimie. ♦ ***Définition :*** Conformation d'un édifice moléculaire dans laquelle les trois liaisons formées par deux atomes ou groupes attachés à deux atomes adjacents forment un angle de torsion égal à (ou voisin de) 0° et, de ce fait, dans laquelle les atomes ou groupes apparaissent comme plus ou moins superposés. ♦ ***Note :*** Cette conformation correspond sensiblement à celle définie par l'expression « conformation synpériplanaire ». ♦ ***Voir aussi :*** angle de torsion. ♦ ***Équivalent étranger :*** eclipsed conformation.

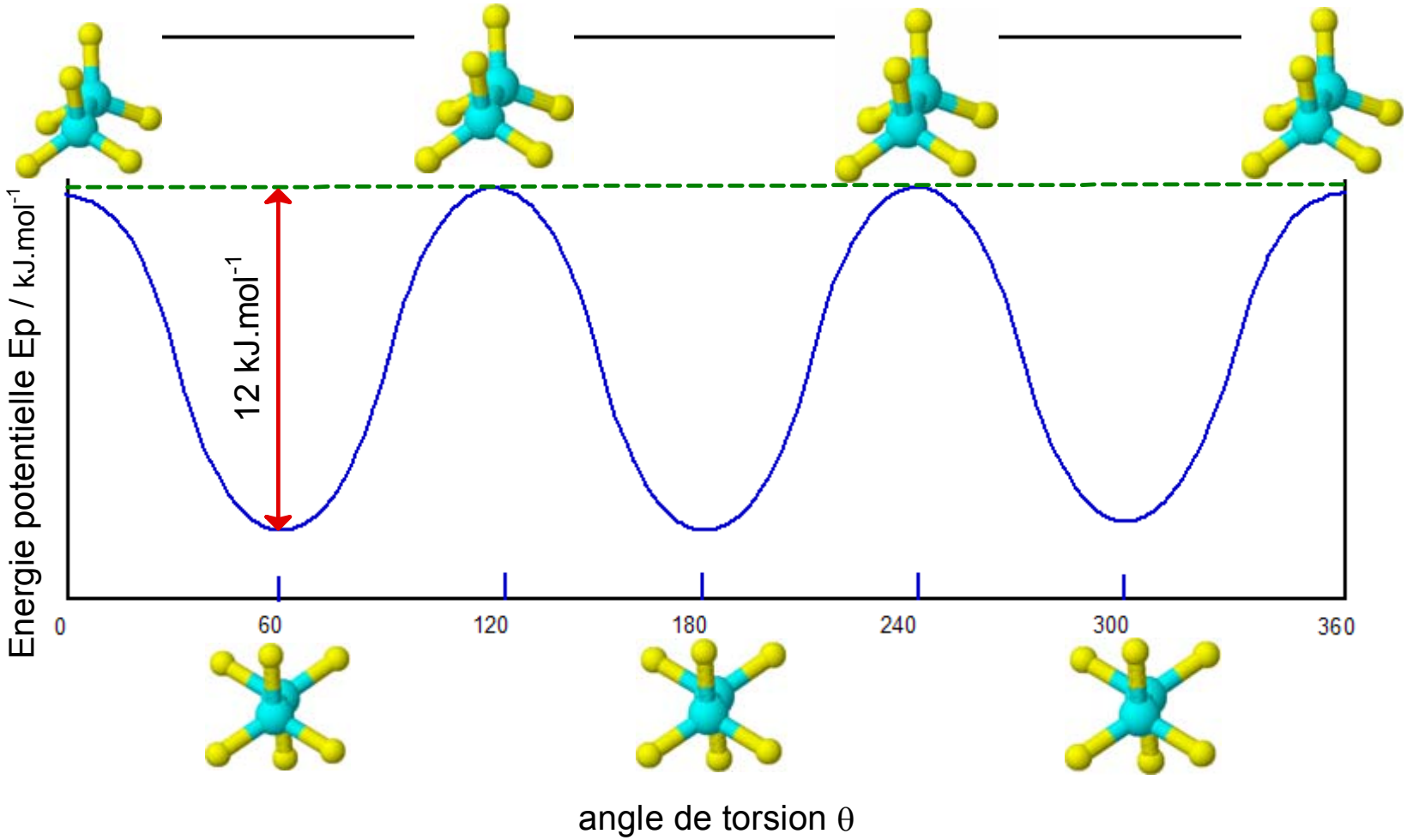
Source : *Journal officiel* du 18 avril 2001.

Définition

conformère, n. m.

Définition **: Élément d'un ensemble de stéréoisomères conformationnels dont chacun est caractérisé par une conformation correspondant à un minimum distinct d'énergie potentielle de l'entité moléculaire.**

Courbe d'analyse conformationnelle



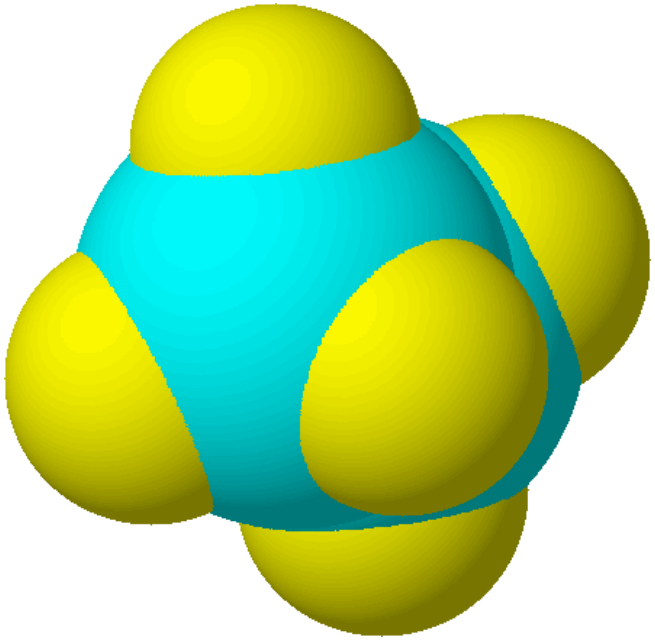
Animation : éthane

Définition

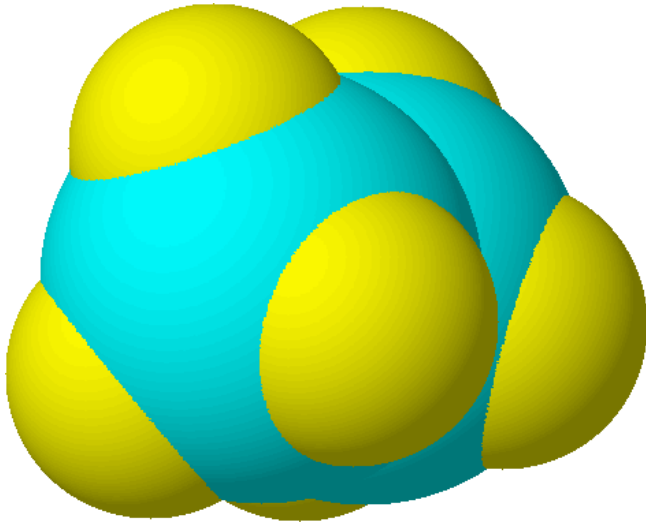
barrière de rotation
♦ ***Domaine :*** Chimie/Stéréochimie. ♦ ***Définition :*** Différence entre un minimum donné et un maximum voisin de l'énergie potentielle d'une entité moléculaire dans une modification conformationnelle résultant d'une rotation autour d'une liaison. ♦ ***Voir aussi :*** angle de torsion. ♦ ***Équivalent étranger :*** rotational barrier.
Source : *Journal officiel* du 18 avril 2001.

conformère, n.m.
♦ ***Domaine :*** Chimie/Stéréochimie. ♦ ***Définition :*** Élément d'un ensemble de stéréo-isomères conformationnels dont chacun est caractérisé par une conformation correspondant à un minimum distinct d'énergie potentielle de l'entité moléculaire. ♦ ***Voir aussi :*** conformation, rotamère. ♦ ***Équivalent étranger :*** conformer.
Source : *Journal officiel* du 18 avril 2001.

à température ambiante



99 molécules sur 100



1 molécule sur 100

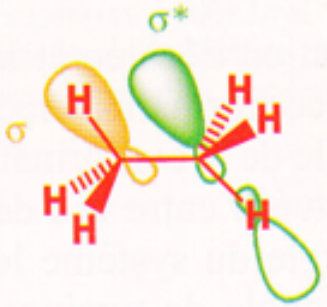
justification (hors programme)

éclipsée

les orbitales pleines se repoussent

décalée

interaction stabilisante entre l'orbitale liante pleine σ C–H...



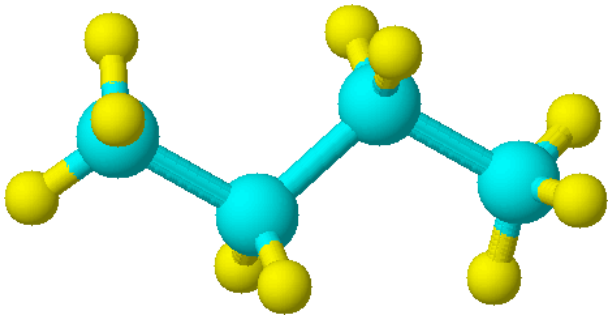
...et l'orbitale antiliante vide σ* C–H

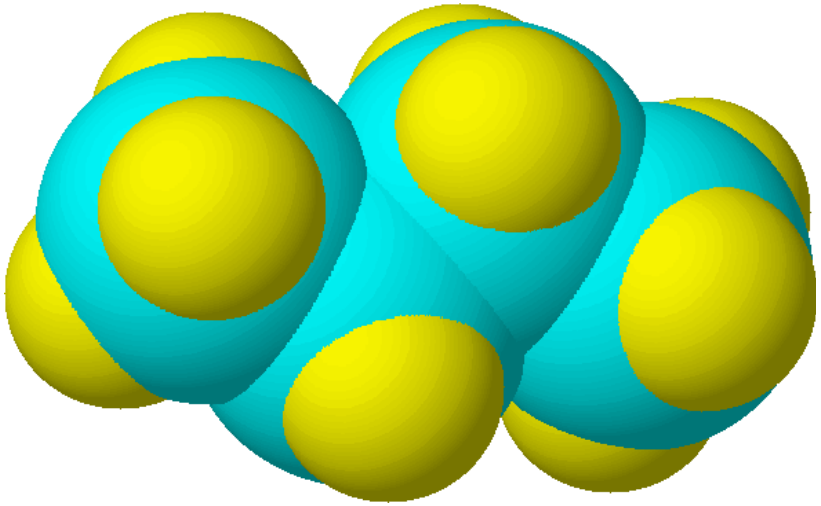
ce n'est pas ici une répulsion entre atomes H mais une interaction entre orbitales, pas atomiques MAIS moléculaires, qui justifie la conformation privilégiée

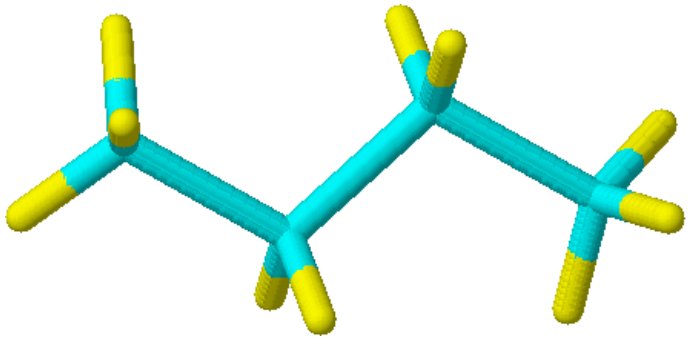
molécule de butane

construire
le modèle
moléculaire
de la molécule
de butane

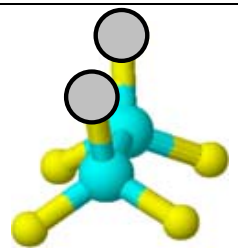
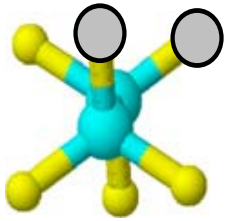
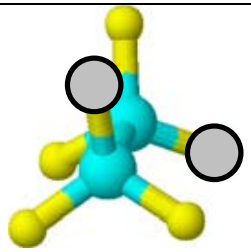
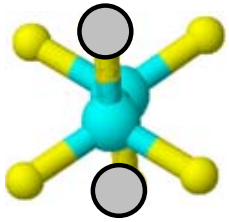
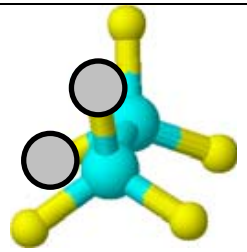
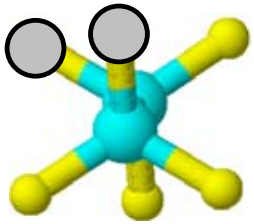
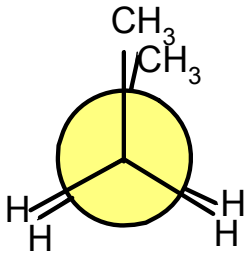
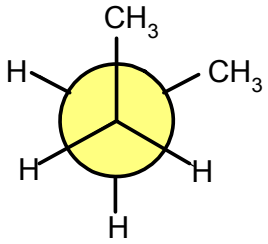
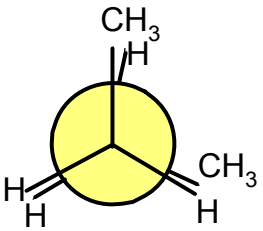
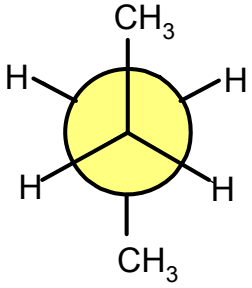
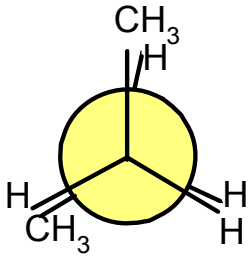
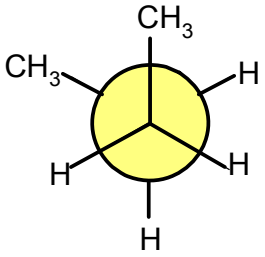
Le butane



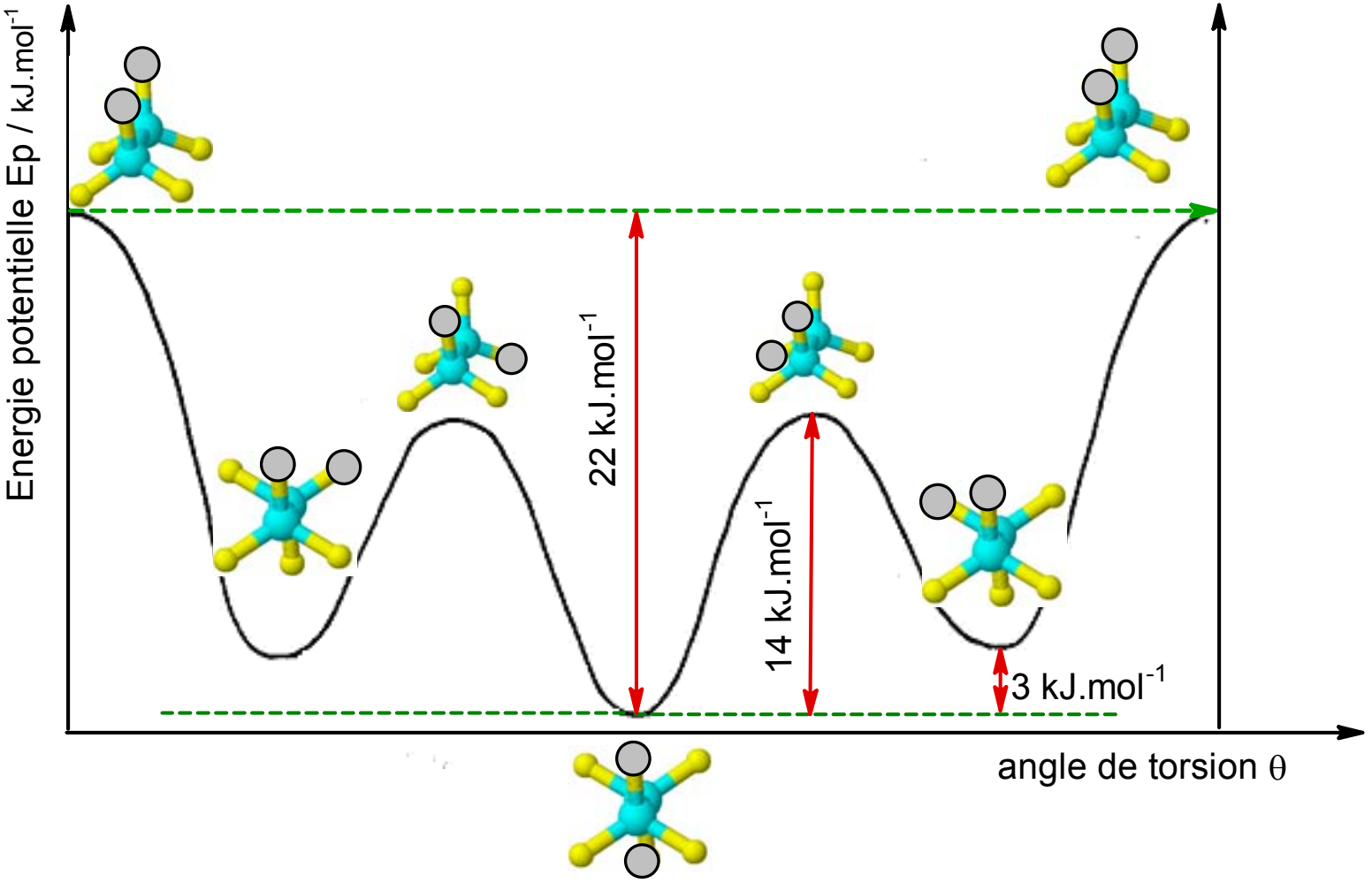




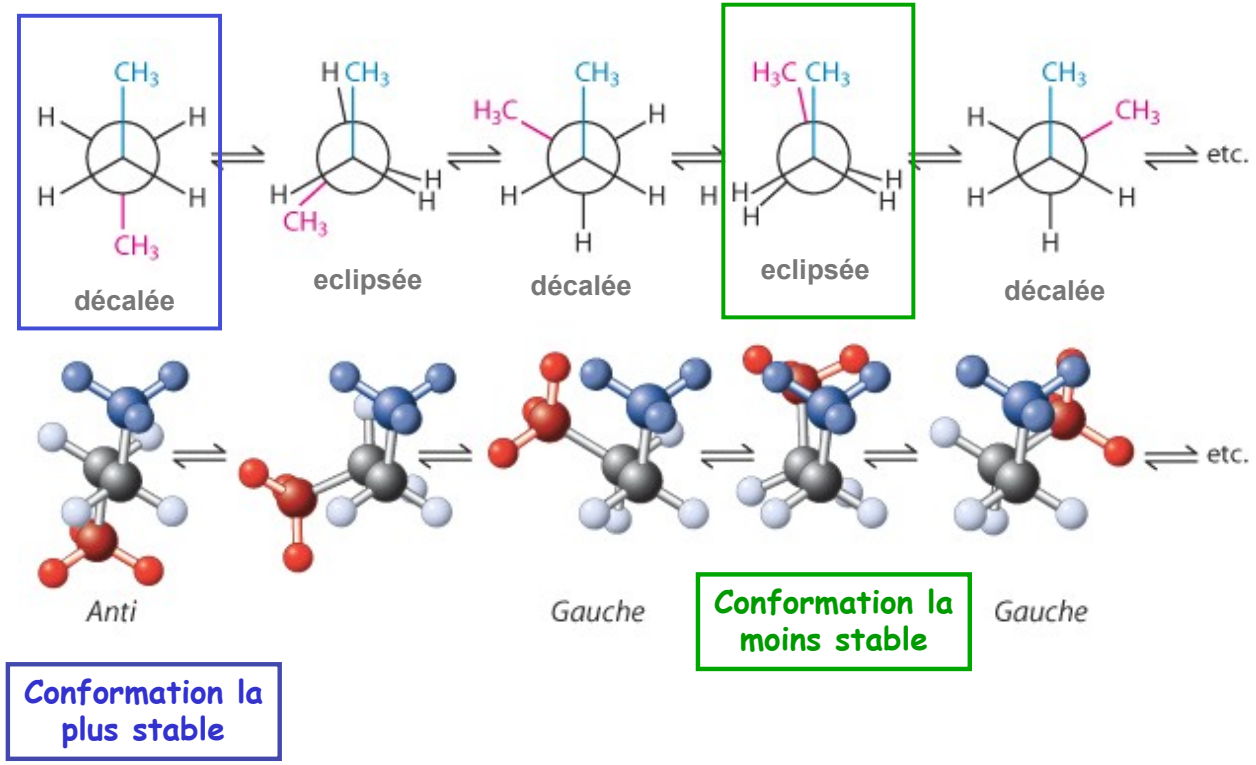
Courbe d'analyse conformationnelle

					
θ = 0	θ = 60	θ = 120	θ = 180	θ = 240	θ = 300
éclipsée	*décalée gauche*	*éclipsée*	*décalée anti*	*éclipsée*	*décalée gauche*
Syn-périplanaire	**Synclinale ou gauche**	**Anticlinale**	**Anti-périplanaire**	**Anticlinale**	**Synclinale ou gauche**
					

Analyse conformationnelle

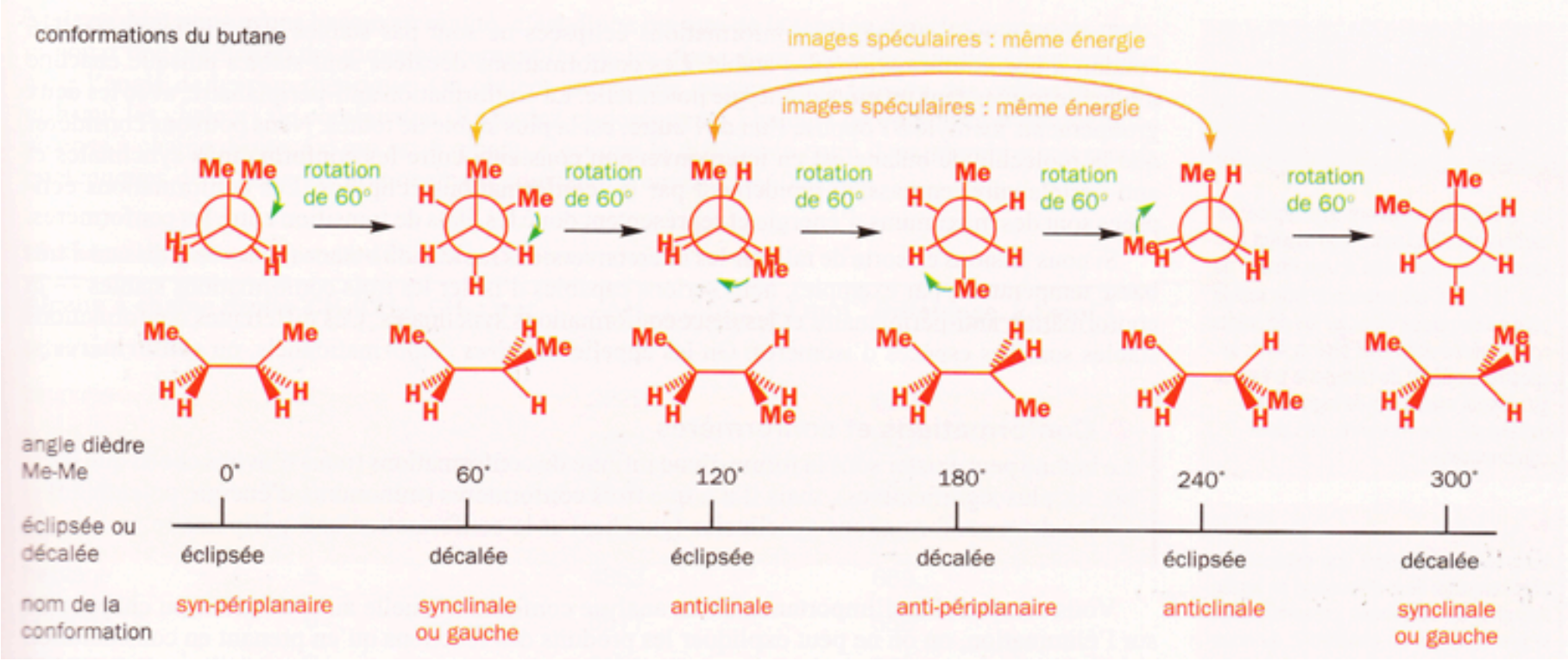


conformations remarquables

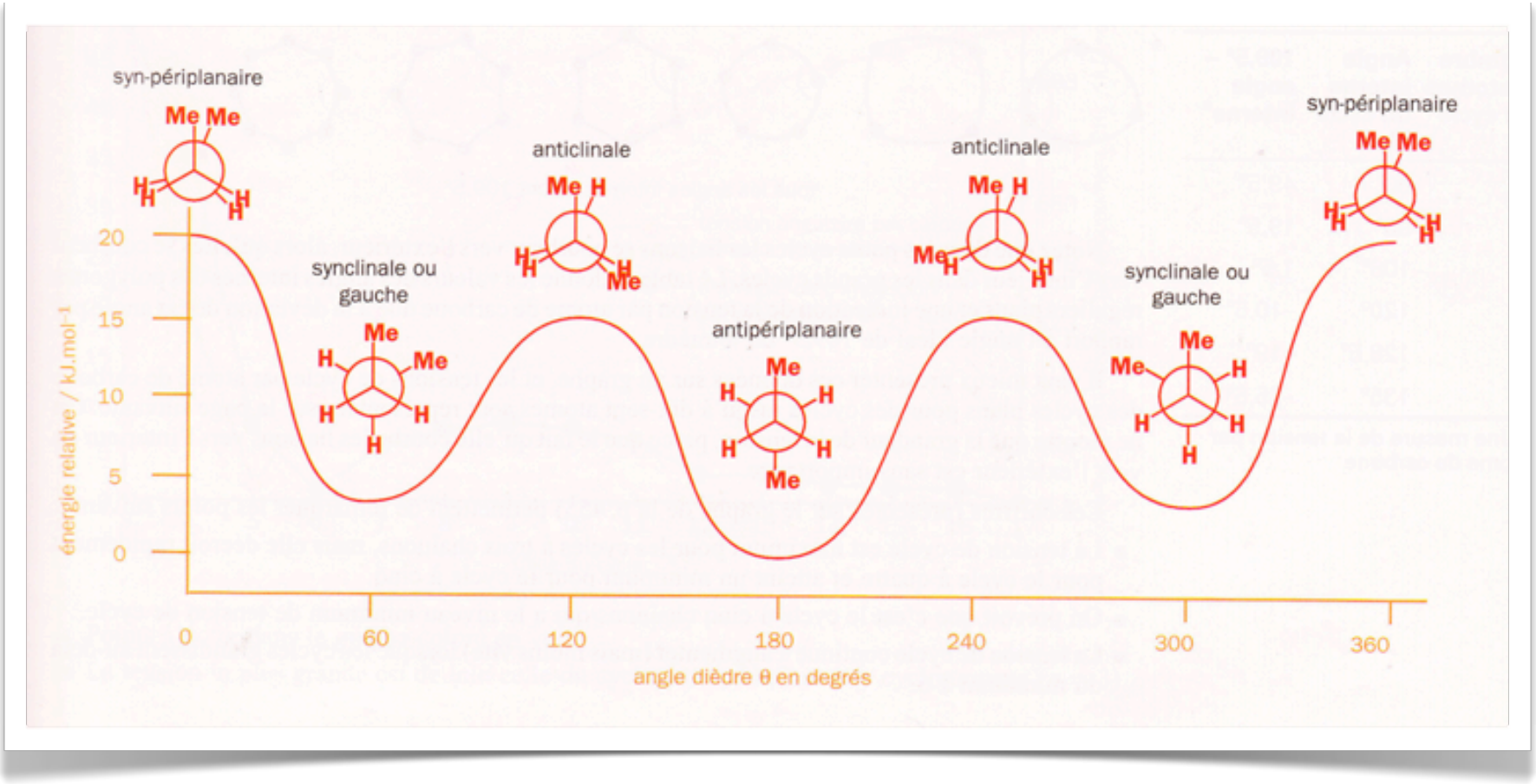


Animation : butane

autre aperçu...



courbe d'analyse conformationelle



définition

conformation anticlinale

♦ ***Domaine :*** Chimie/Stéréochimie. ♦ ***Définition :*** Conformation d'un édifice moléculaire dans laquelle les trois liaisons formées par deux atomes ou groupes attachés à deux atomes adjacents forment un angle de torsion compris entre + 90° et + 150° ou entre - 90° et - 150°. ♦ ***Note :*** **1.** Du grec *antiklinein,* « faire pencher en sens contraire ». **2.** Une telle conformation peut être décrite par le symbole *ac.* ♦ ***Voir aussi :*** angle de torsion. ♦ ***Équivalent étranger :*** anticlinal conformation.

Source : *Journal officiel* du 18 avril 2001.

conformation antipériplanaire

♦ ***Domaine :*** Chimie/Stéréochimie. ♦ ***Définition :*** Conformation d'un édifice moléculaire dans laquelle les trois liaisons formées par deux atomes ou groupes attachés à deux atomes adjacents forment un angle de torsion compris entre + 150° et + 180° ou entre - 150° et - 180°. ♦ ***Note :*** **1.** Du grec *anti,* « en opposition », et *peri,* « autour de », et du latin *planus,* « plan ». **2.** Une telle conformation peut être décrite par le symbole *ap.* ♦ ***Voir aussi :*** angle de torsion. ♦ ***Équivalent étranger :*** antiperiplanar conformation.

Source : *Journal officiel* du 18 avril 2001.

définition

conformation gauche

♦ ***Domaine :*** Chimie/Stéréochimie. ♦ ***Définition :*** Conformation d'un édifice moléculaire dans laquelle les trois liaisons formées par deux atomes ou groupes attachés à deux atomes adjacents forment un angle de torsion égal à (ou voisin de) + 60° ou - 60°. ♦ ***Note :*** **1.** La conformation gauche est un cas particulier de conformation décalée. **2.** Cette conformation correspond sensiblement à celle désignée par le terme « conformation synclinale ». ♦ ***Voir aussi :*** angle de torsion. ♦ ***Équivalent étranger :*** gauche conformation.

Source : *Journal officiel* du 18 avril 2001.

conformation synpériplanaire

♦ ***Domaine :*** Chimie/Stéréochimie. ♦ ***Définition :*** Conformation d'un édifice moléculaire dans laquelle les trois liaisons formées par deux atomes ou groupes attachés à deux atomes adjacents forment un angle de torsion compris entre 0° et + 30° ou entre 0° et - 30°. ♦ ***Note :*** **1.** Du grec *syn,* « ensemble », et *peri,* « autour de », et du latin *planus,* « plan ». **2.** Une telle conformation peut être décrite par le symbole *sp.* ♦ ***Voir aussi :*** angle de torsion. ♦ ***Équivalent étranger :*** synperiplanar conformation.

Source : *Journal officiel* du 18 avril 2001.

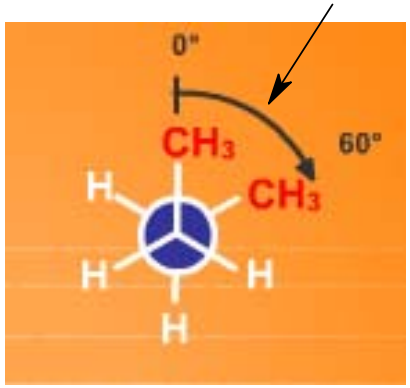
définition

conformation synclinale

♦ ***Domaine :*** Chimie/Stéréochimie. ♦ ***Définition :*** Conformation d'un édifice moléculaire dans laquelle les trois liaisons formées par deux atomes ou groupes attachés à deux atomes adjacents forment un angle de torsion compris entre + 30° et + 90° ou entre - 30° et - 90°. ♦ ***Note :*** Une telle conformation peut être décrite par le symbole *sc*.

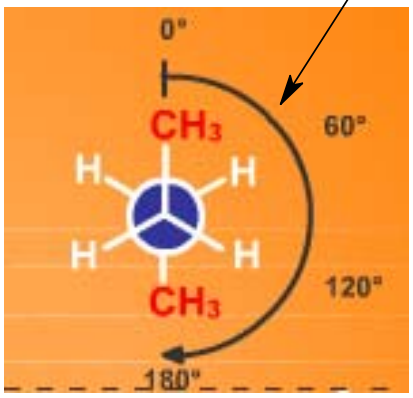
2 interactions favorisées:

interaction décalée gauche



la moins stable des deux

interaction décalée anti



la plus stable des deux

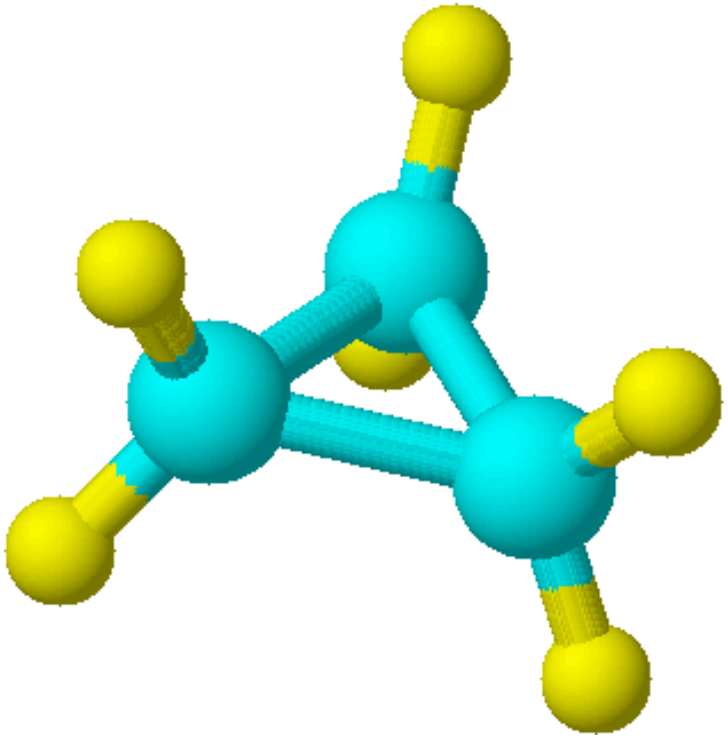
On retiendra

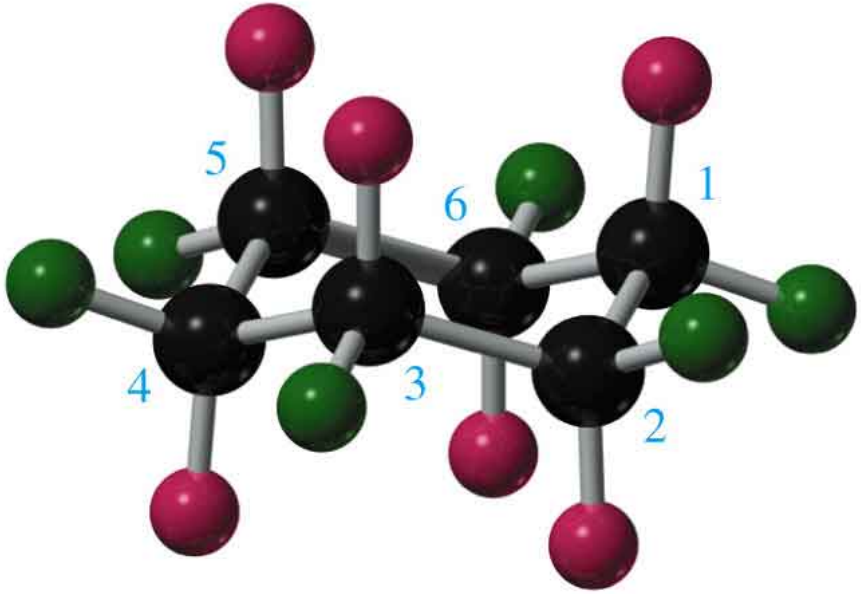
Le butane possède trois conformères :

La conformation décalée anti (anti-périplanaire)

et les deux conformations décalées gauche (synclinales)

Les cycloalcanes





«chaise» ; «bâteau»

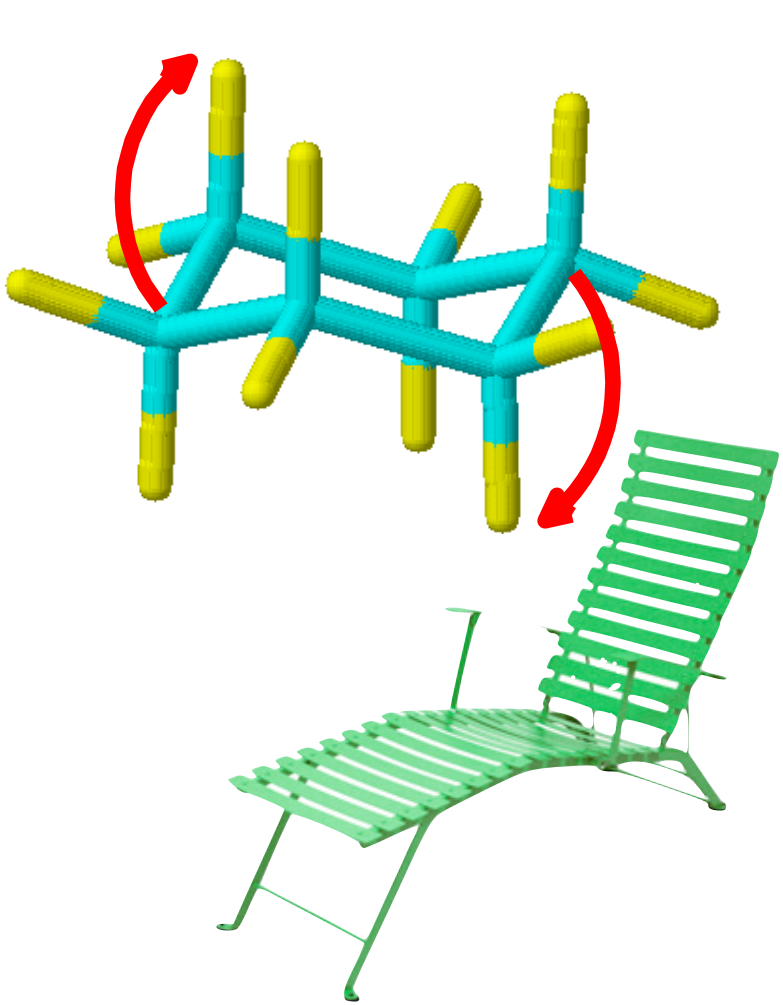
IV. Conformations de la molécule de cyclohexane

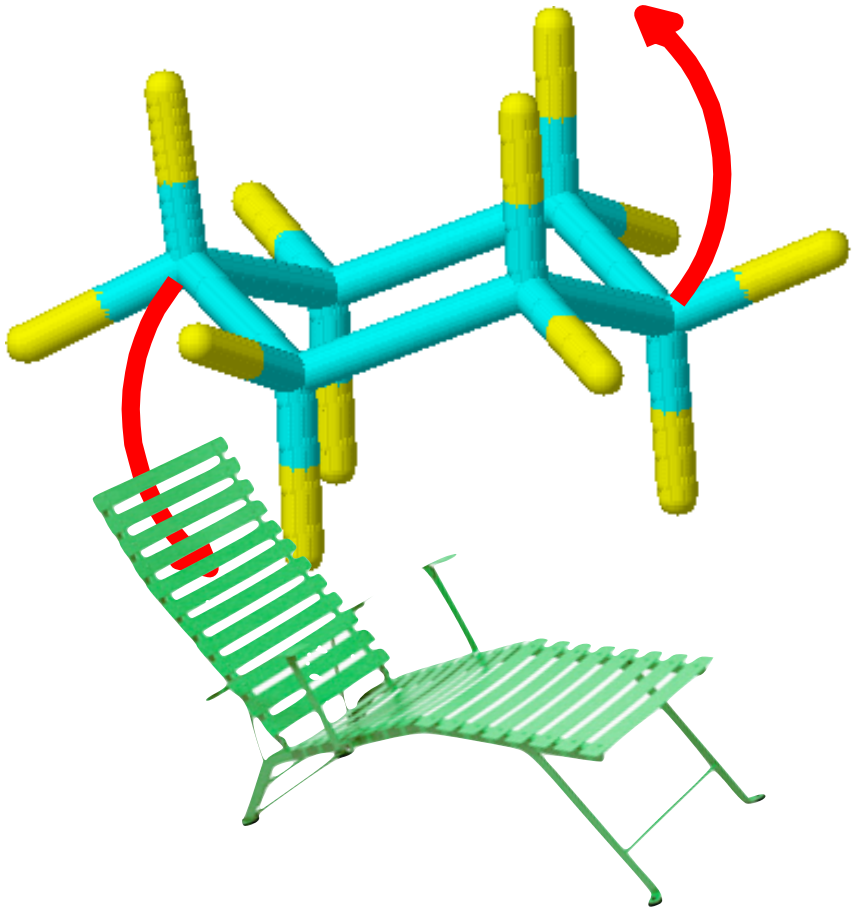
4.1. Les conformations remarquables de la molécule de cyclohexane

«chaise» ; «bâteau»

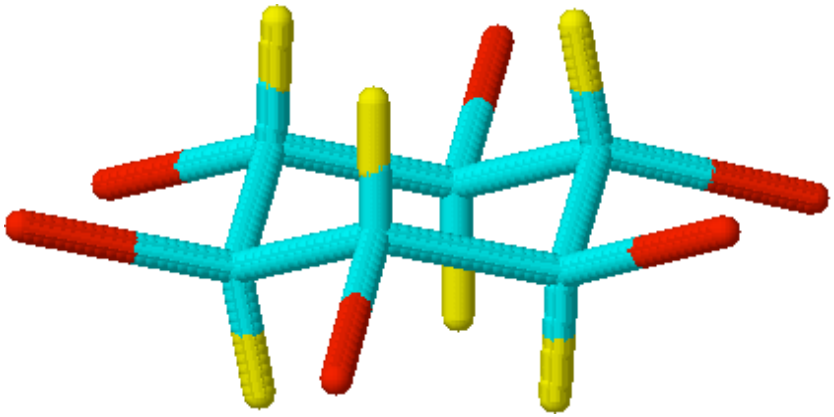
Que se passe-t-il pour un atome H en position axiale quand on passe à l'autre conformation chaise ? Même chose pour un atome H initialement en position équatoriale ?

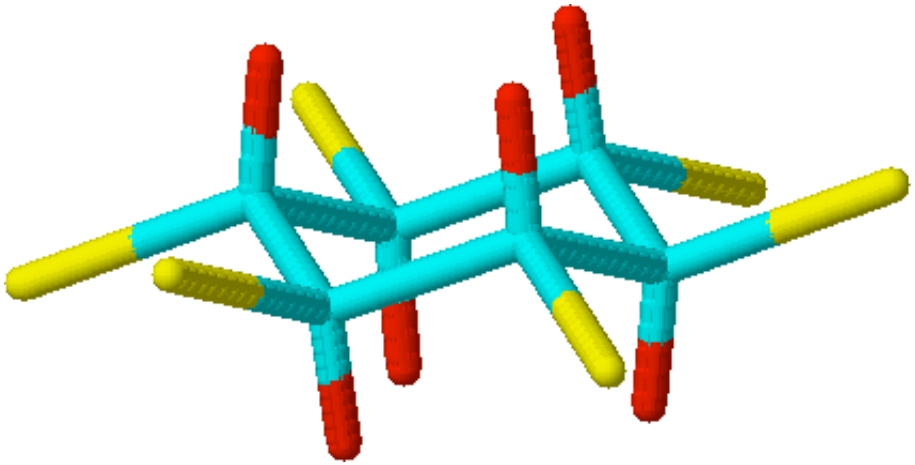
«chaise» ; «bâteau»

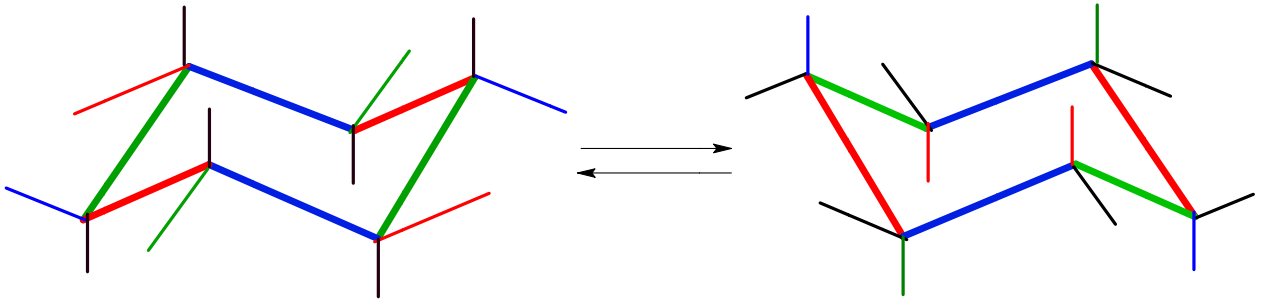




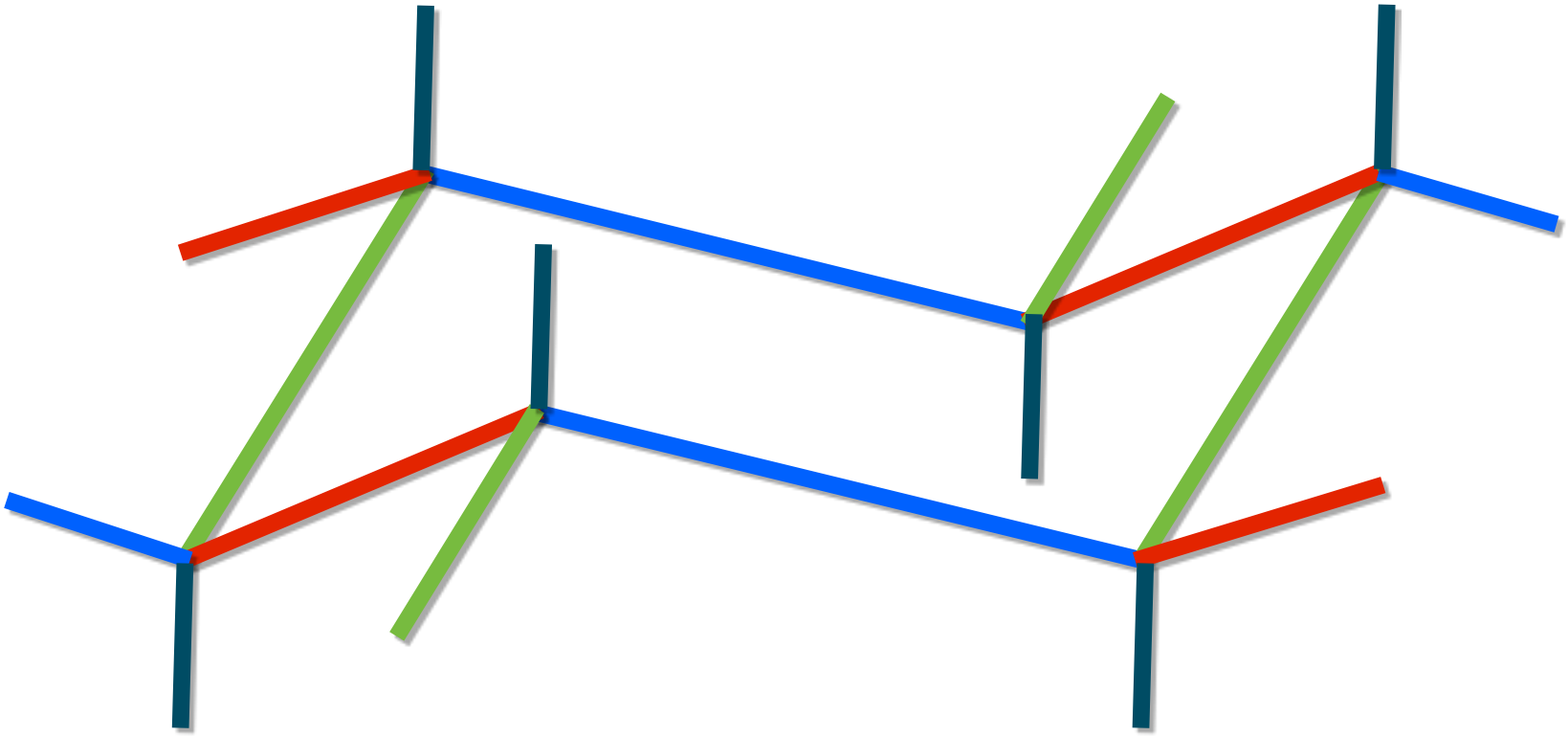
Conformations chaise



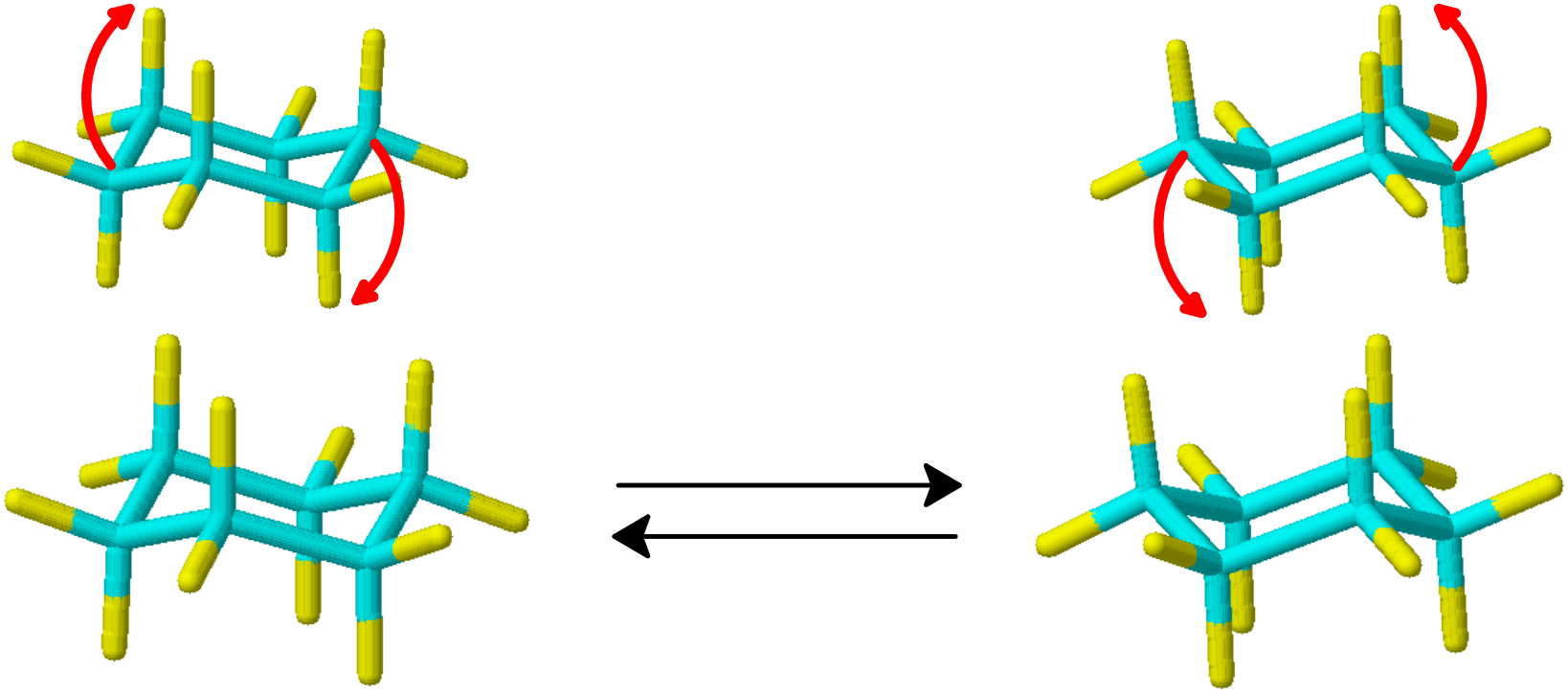




Comment dessiner le cycle ?



passage d'une «chaise» à l'autre



2 positions remarquables

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.

Définition

liaison équatoriale

♦ ***Domaine :*** Chimie/Stéréochimie. ♦ ***Définition :*** Liaison parallèle au plan contenant (ou passant au plus près de) la majorité des atomes du cycle. ♦ ***Note :*** **1.** Dans le cyclohexane en conformation en chaise, les liaisons équatoriales sont parallèles à deux des liaisons du cycle. **2.** Dans les cycles analogues mono-insaturés, les liaisons correspondantes issues d'atomes contigus à un atome doublement lié sont dites « quasi-équatoriales » ou « pseudo-équatoriales ». ♦ ***Voir aussi :*** conformation en chaise, liaison axiale. ♦ ***Équivalent étranger :*** equatorial bond.

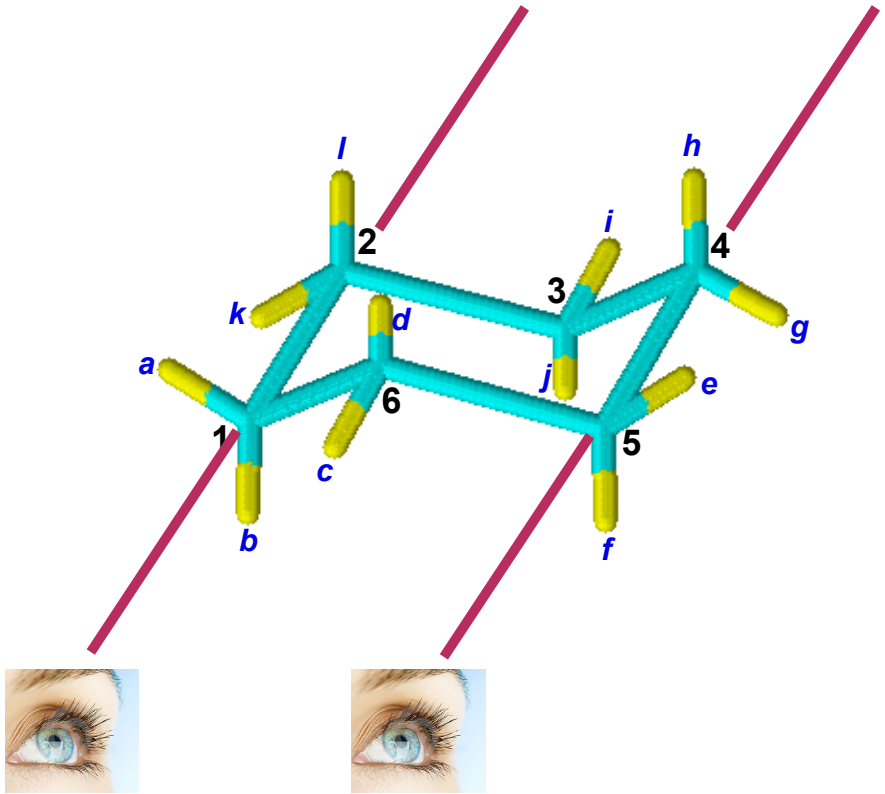
Source : *Journal officiel* du 18 avril 2001.

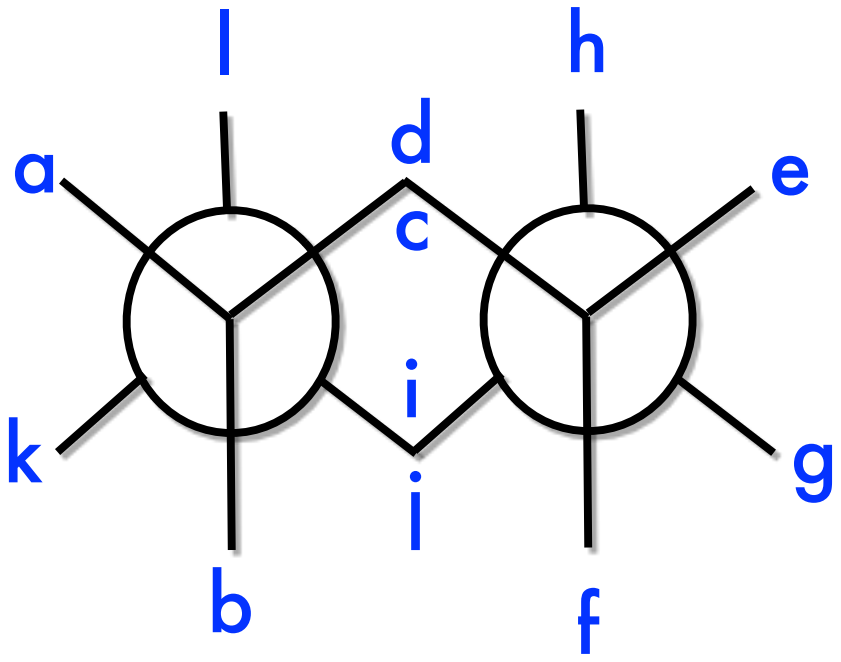
liaison axiale

♦ ***Domaine :*** Chimie/Stéréochimie. ♦ ***Définition :*** Liaison perpendiculaire au plan contenant (ou passant au plus près de) la majorité des atomes du cycle. ♦ ***Note :*** **1.** Dans le cyclohexane en conformation en chaise, les liaisons axiales sont alternées et parallèles à l'axe de symétrie C_3. **2.** Dans les cycles analogues mono-insaturés, les liaisons correspondantes issues d'atomes contigus à un atome doublement lié sont dites « quasi-axiales » ou « pseudo-axiales ». ♦ ***Voir aussi :*** conformation en chaise, liaison équatoriale. ♦ ***Équivalent étranger :*** axial bond.

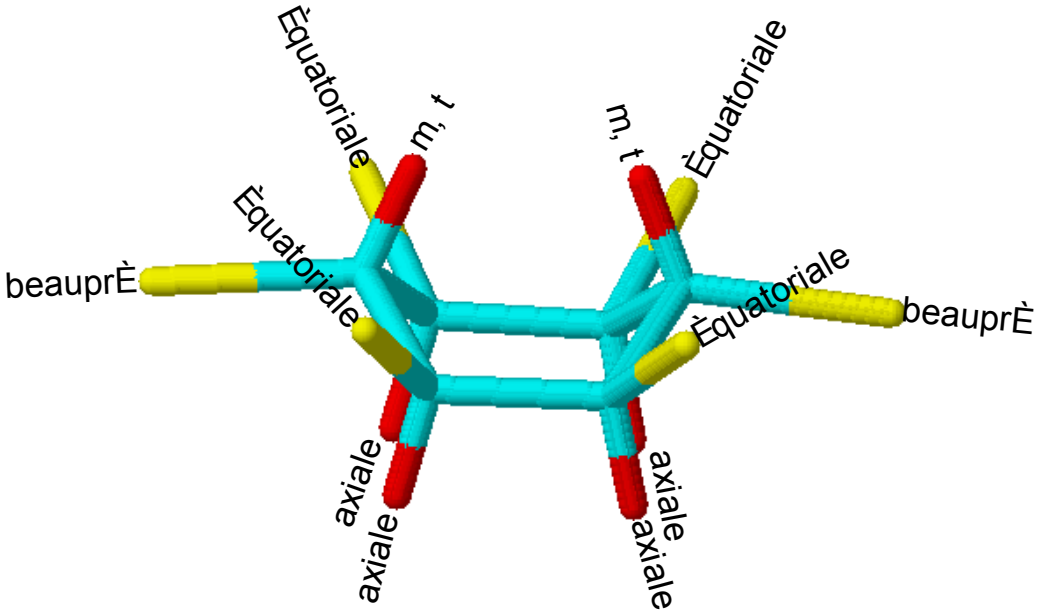
Source : *Journal officiel* du 18 avril 2001.

projection de Newman

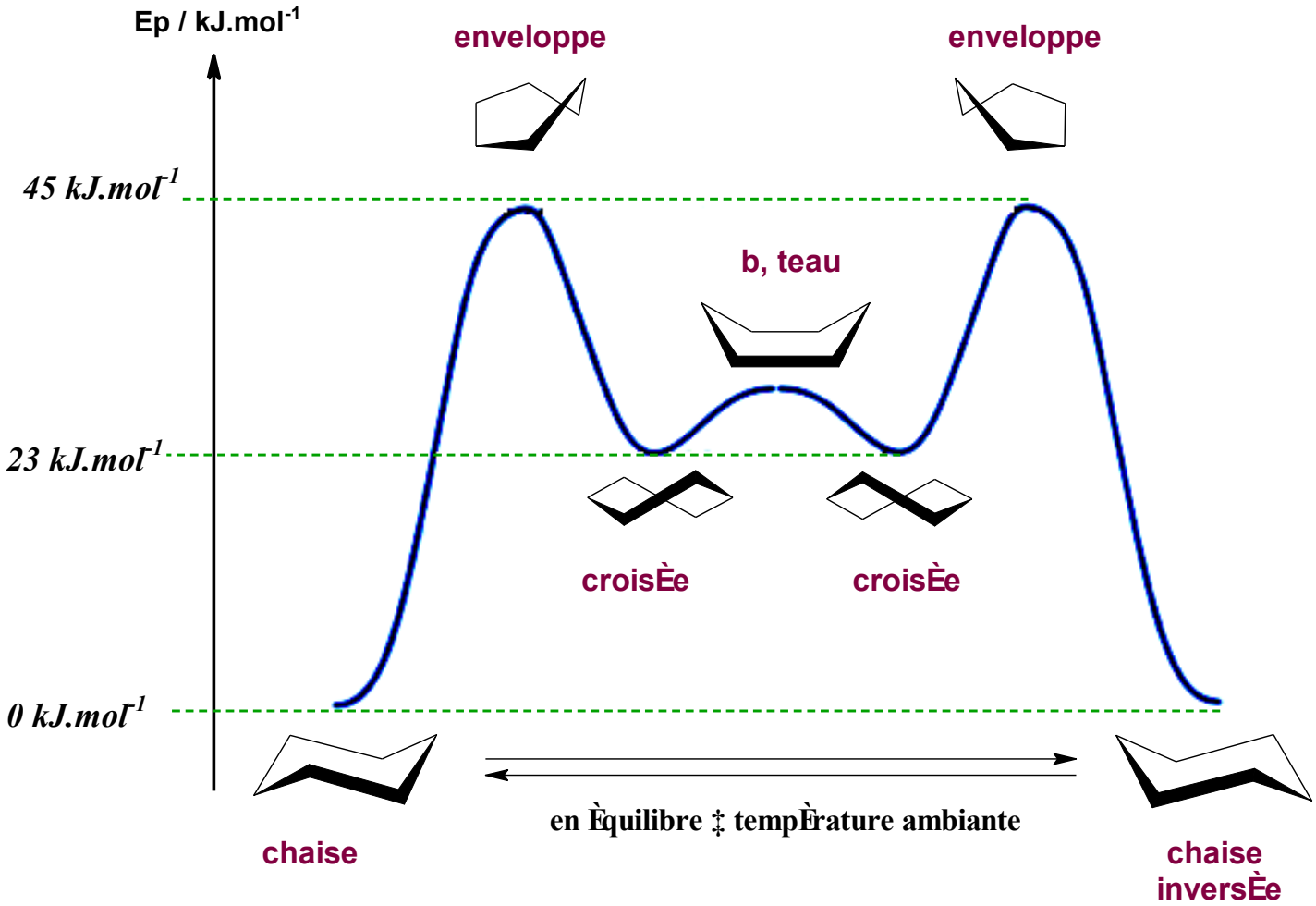




conformation «bâteau»



Analyse conformationelle du cyclohexane



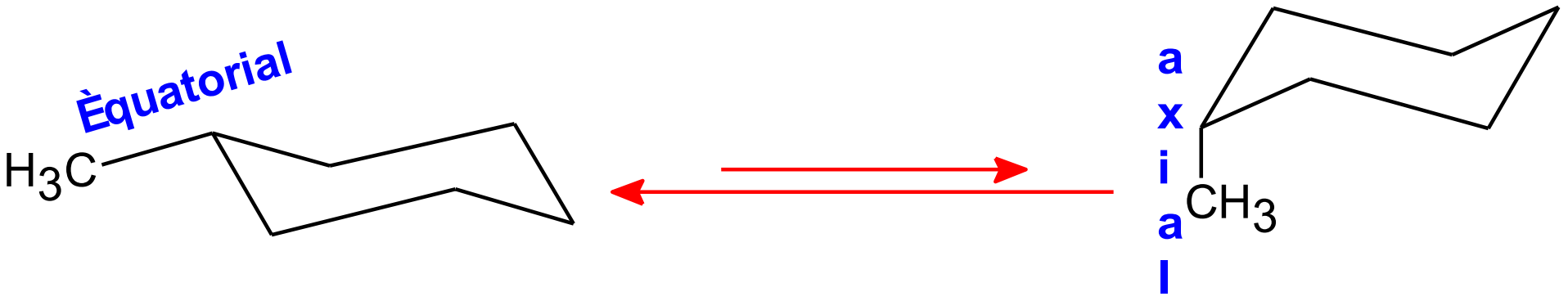
Animation : cyclohexane

Conformères

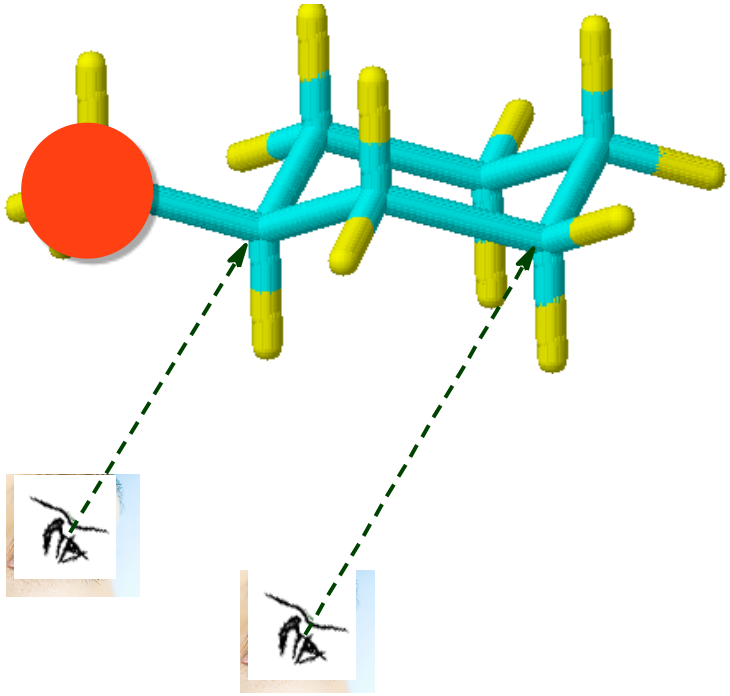
Le cyclohexane possède deux conformères :

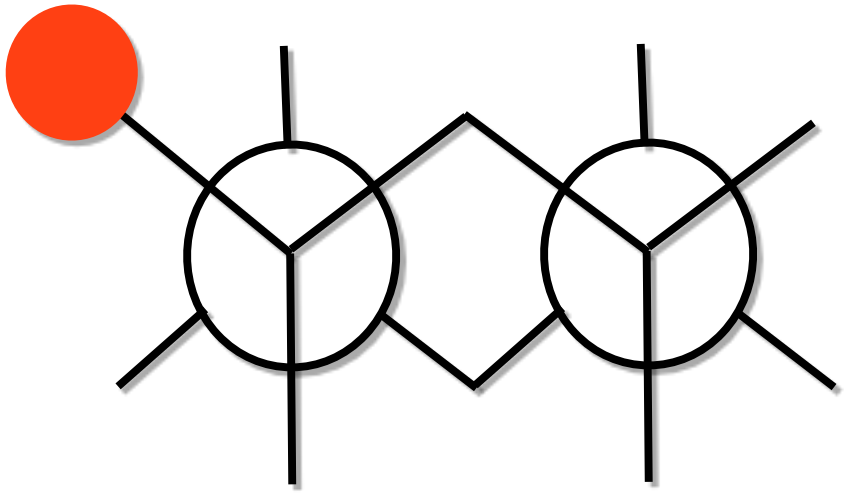
Les deux conformations chaises sont les conformères du cyclohexane

Cyclohexane substitué ?

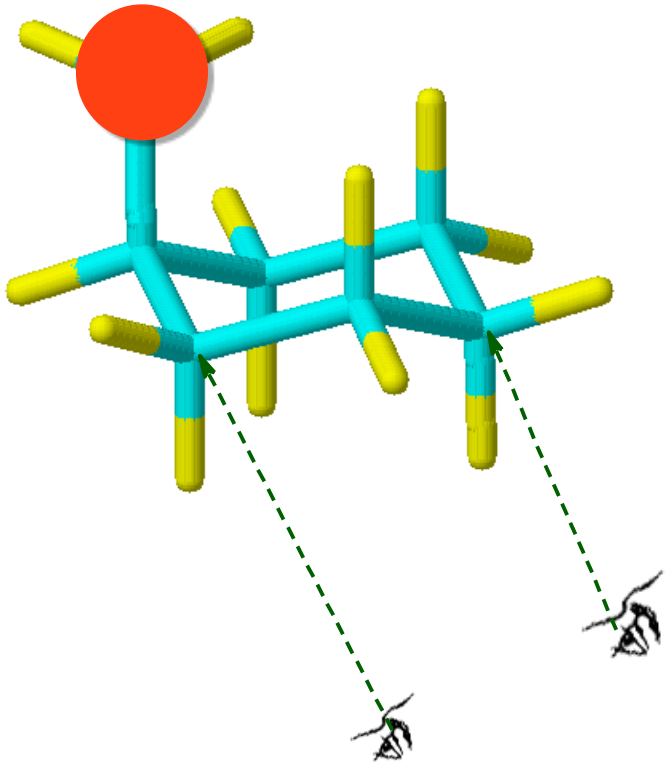


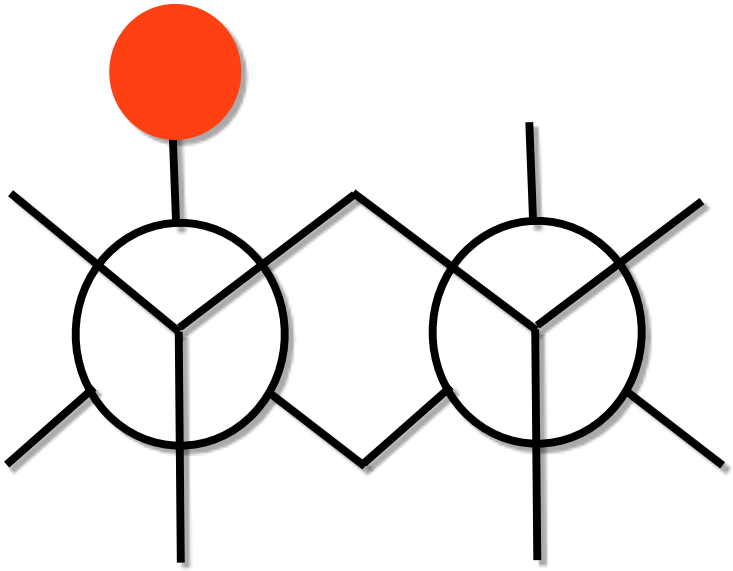
X en équatoriale



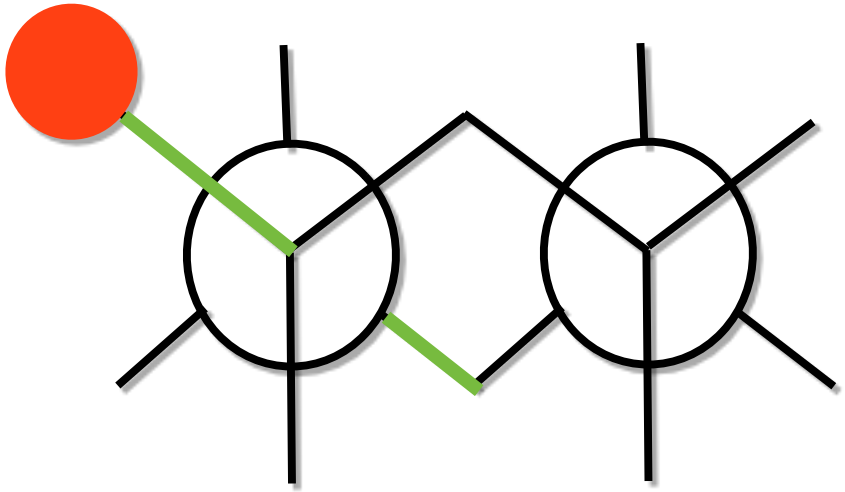


X en axial

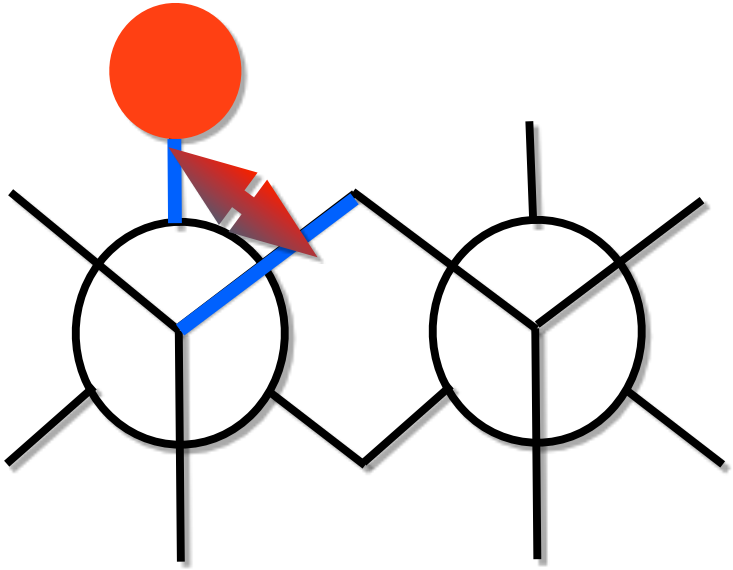




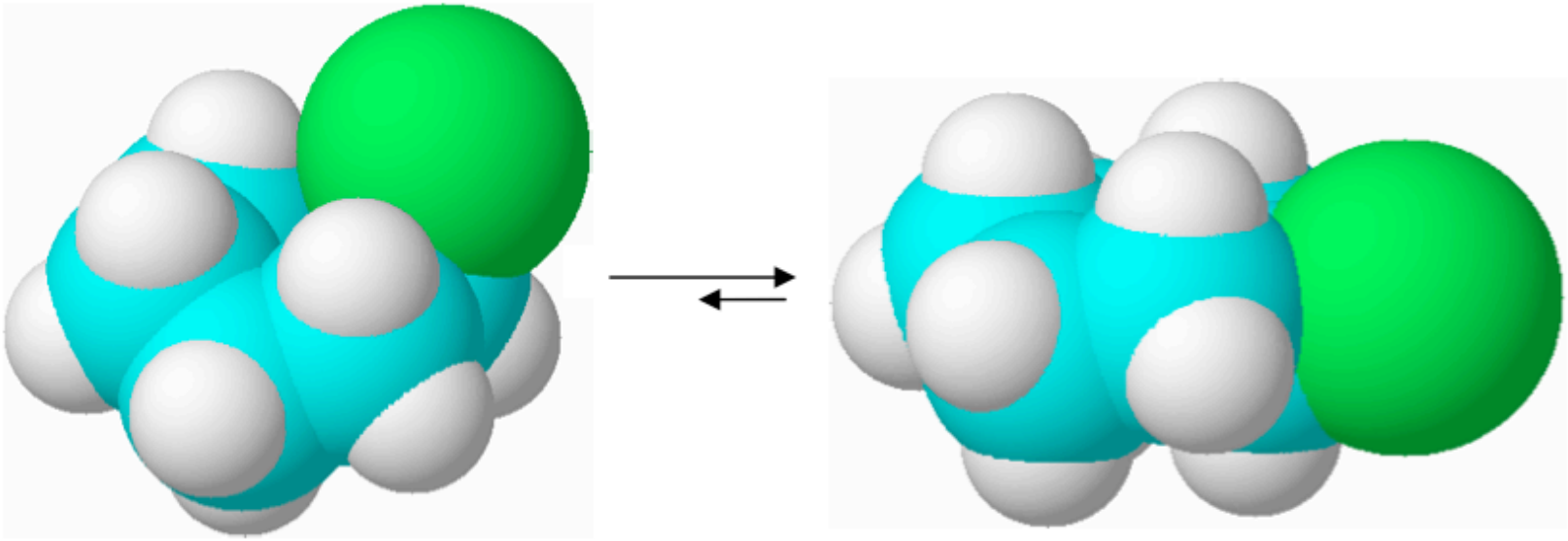
Le plus stable ?



Interaction
décalée
ANTI



Interaction
décalée
GAUCHE



(A) (E)

De ce qui précède, nous pouvons donc prévoir que :

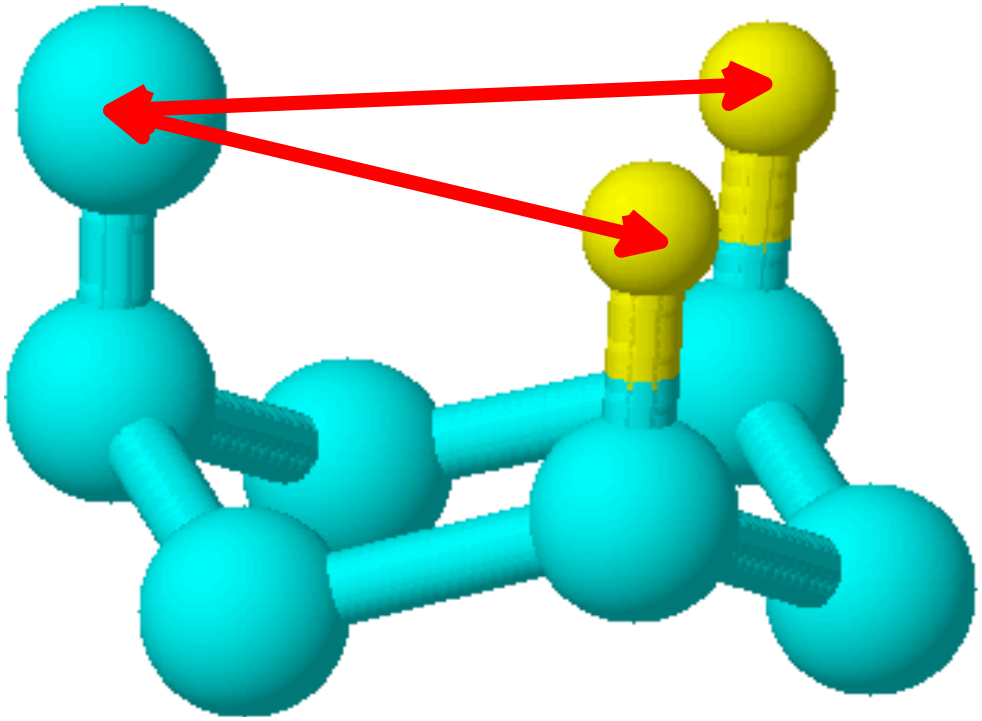
Dans presque tous les cas, le conformère où le substituant est équatorial est majoritaire à l'équilibre.

Autre formulation :

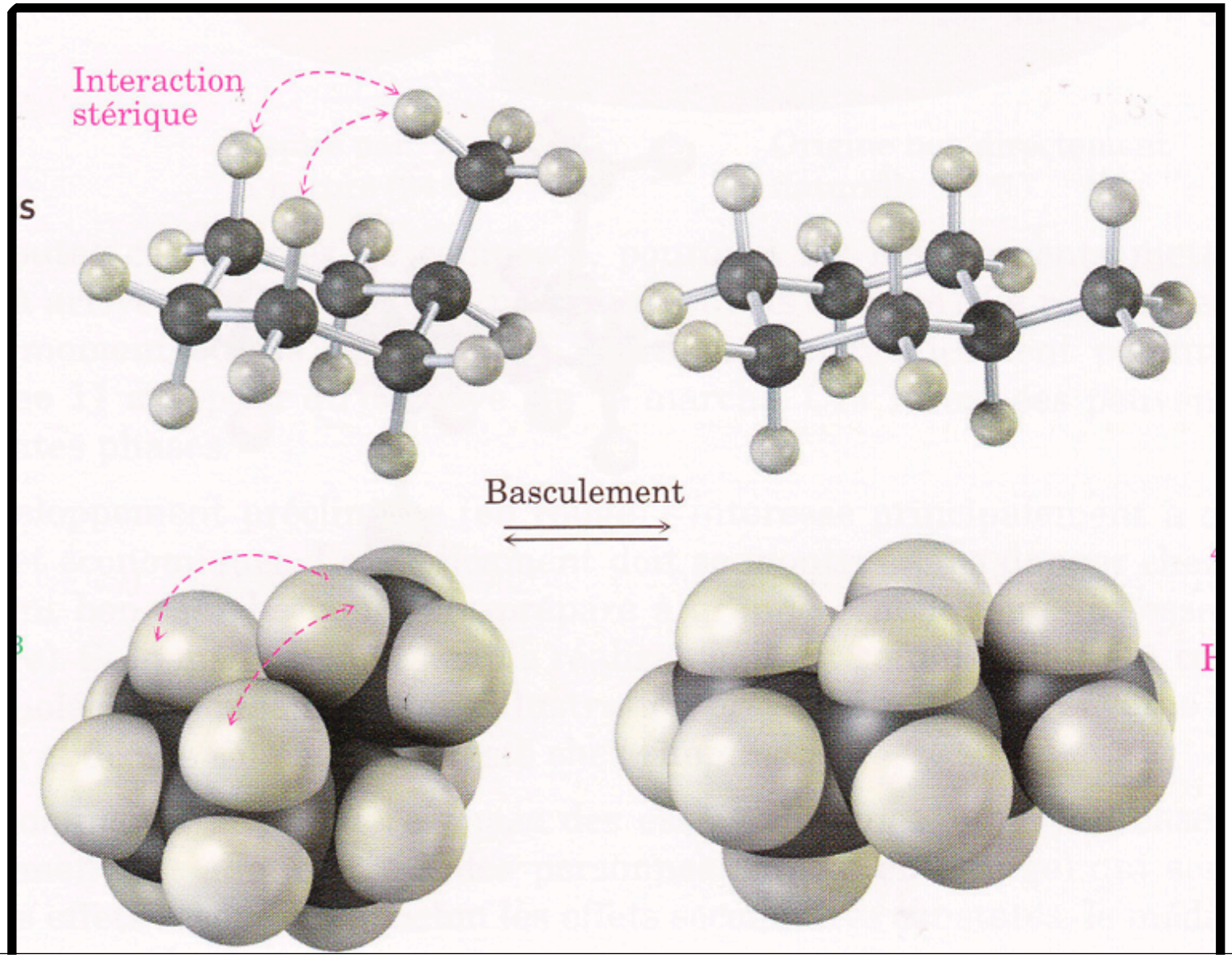
Le conformère où le substituant est en position axiale est celui de plus haute énergie et il est par conséquent minoritaire à l'équilibre.

Interactions diaxiales

interaction diaxiale-1,3

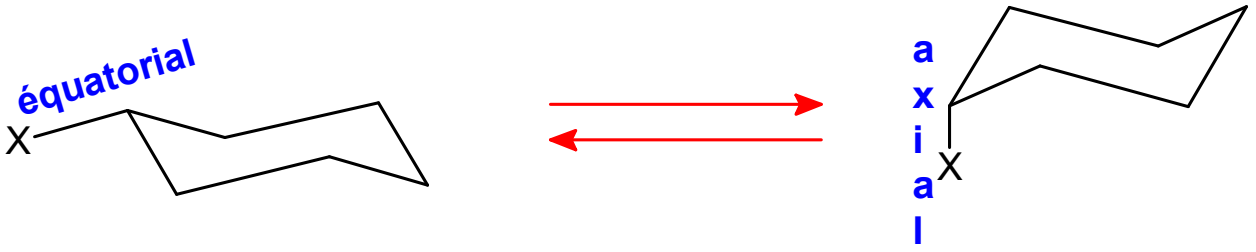


autre illustration



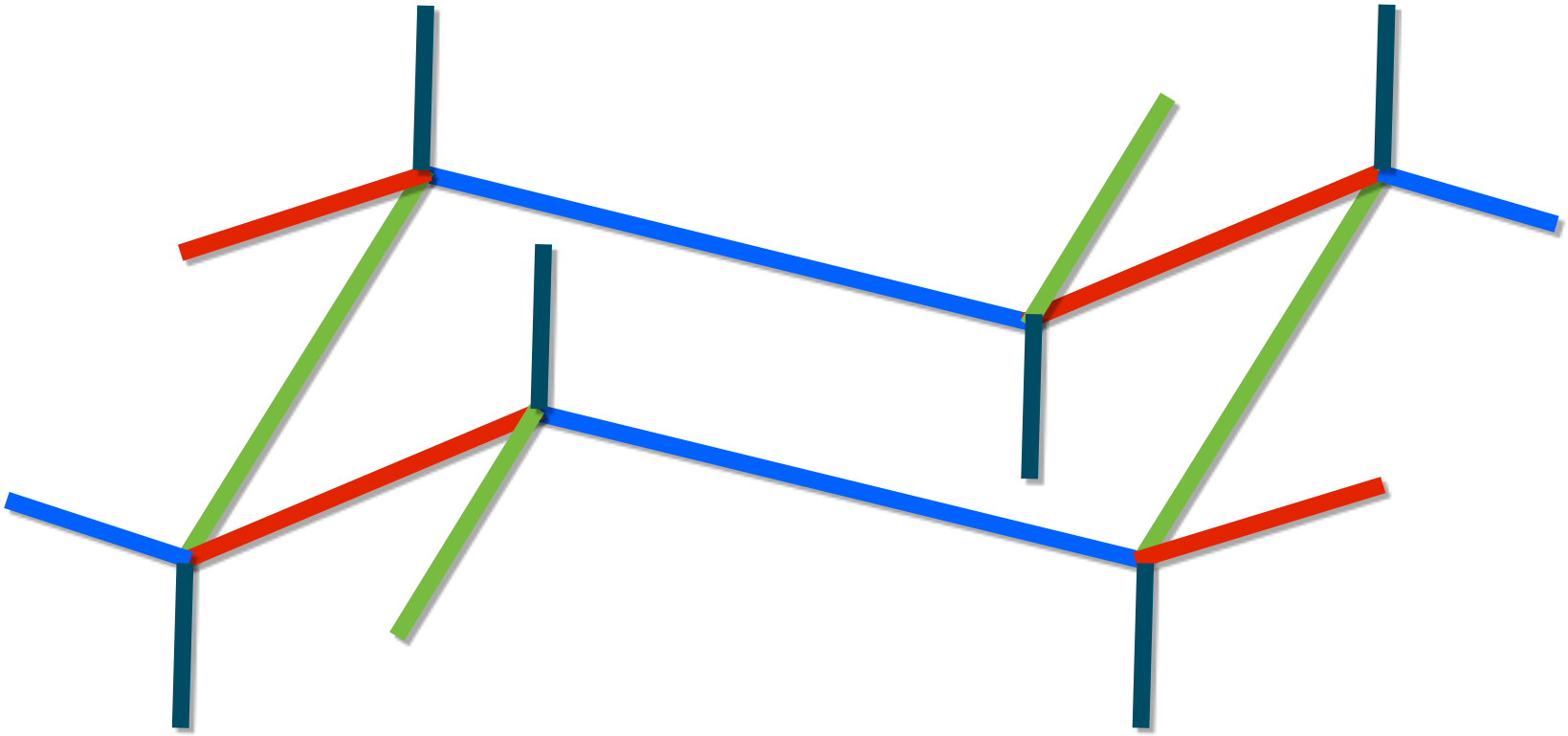
Quelques préférences…

Exemples : préférences de la position équatoriale :

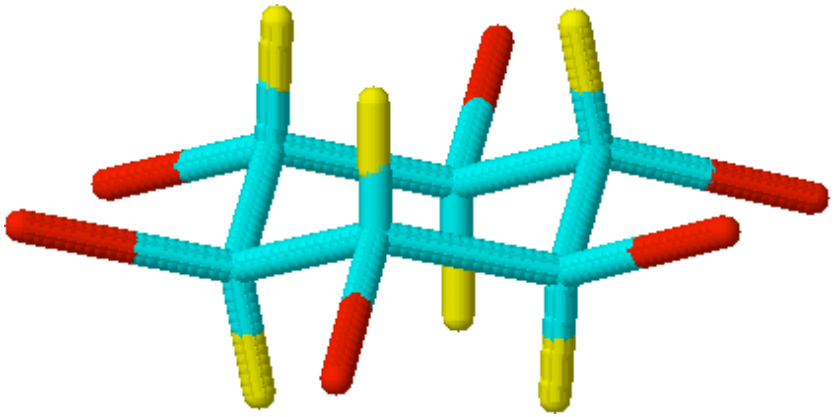


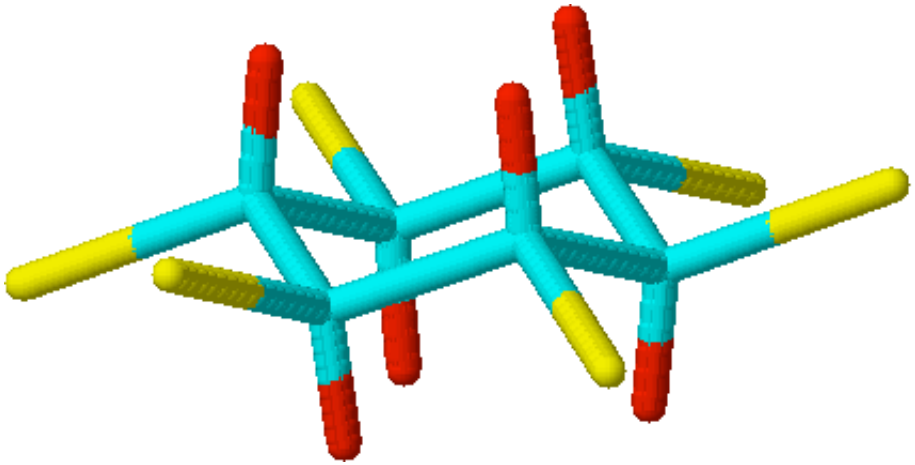
X	Différence d'énergie entre le conformère axial et le conformère équatorial en $kJ.mol^{-1}$	% du conformère équatorial à 25°C
H	0	50
Me	7,3	95
Et	7,5	95
i-Pr	9,3	98
t-Bu	> 20	> 99,9
Ome	2,5	73
Ph	11,7	99

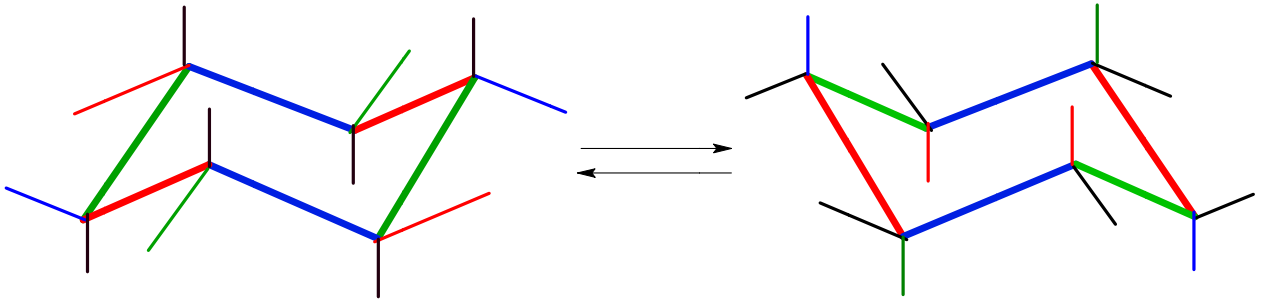
Comment dessiner le cycle ?



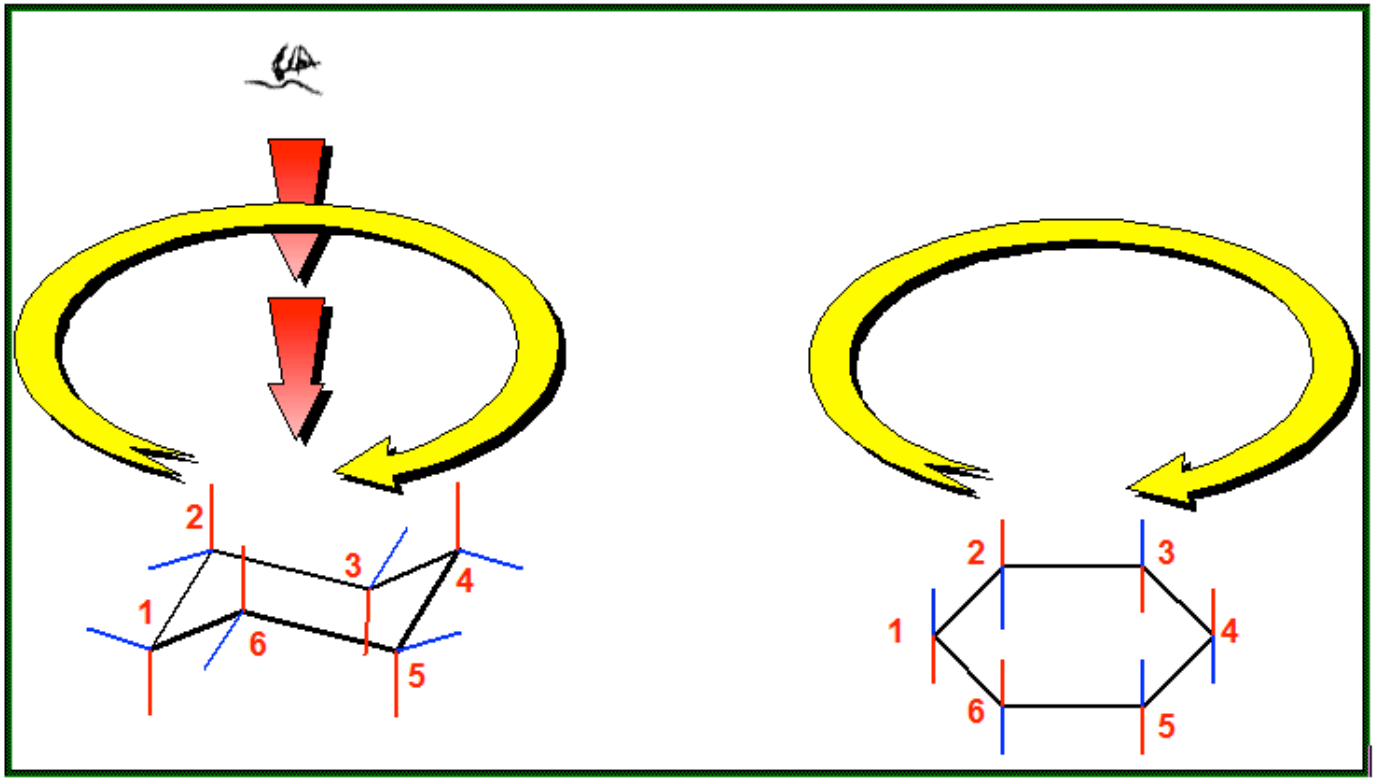
Conformations chaise



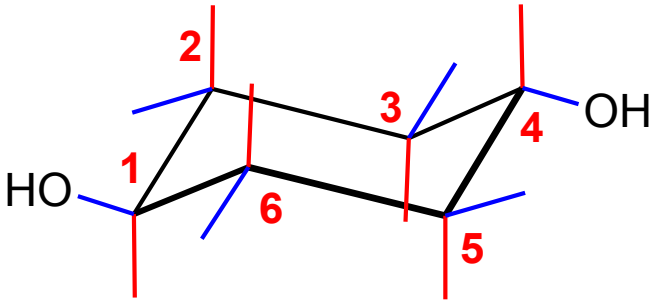


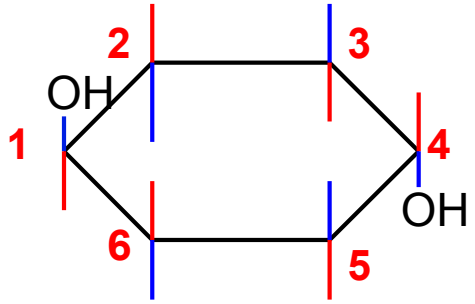


Représentation de Haworth

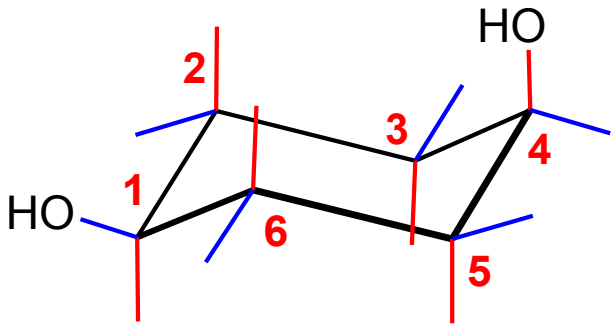


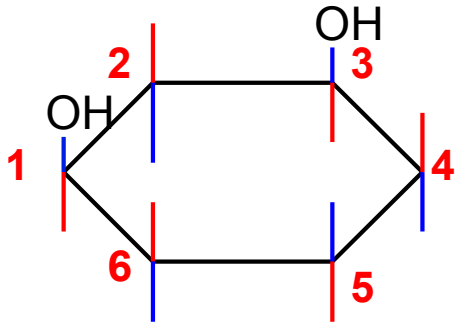
Exemple : *trans*



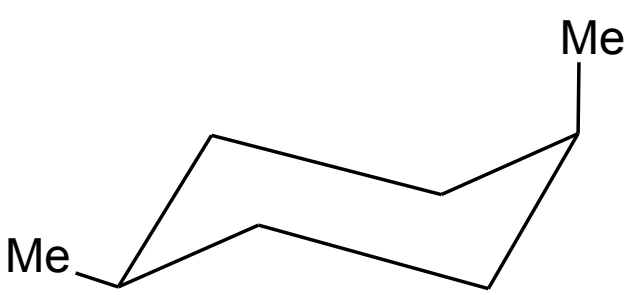


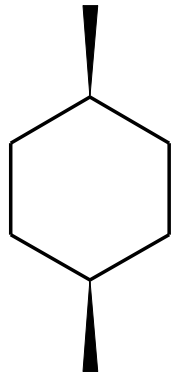
exemple : *cis*





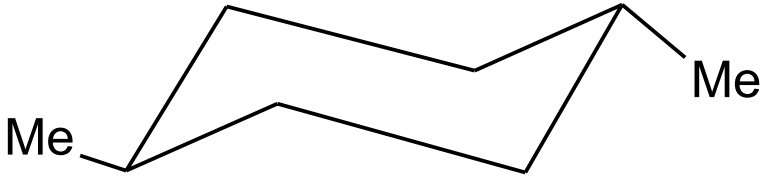
exemple : *cis et trans*

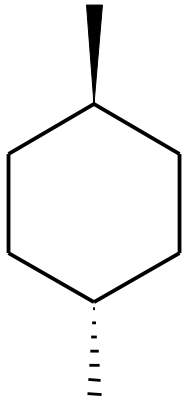




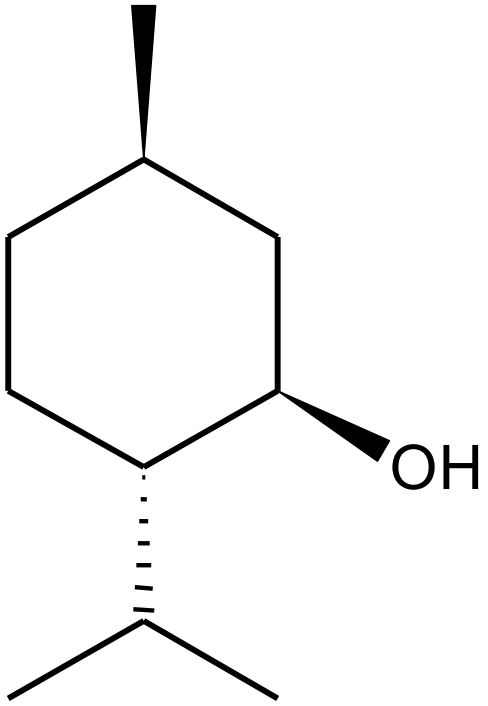
cis

trans



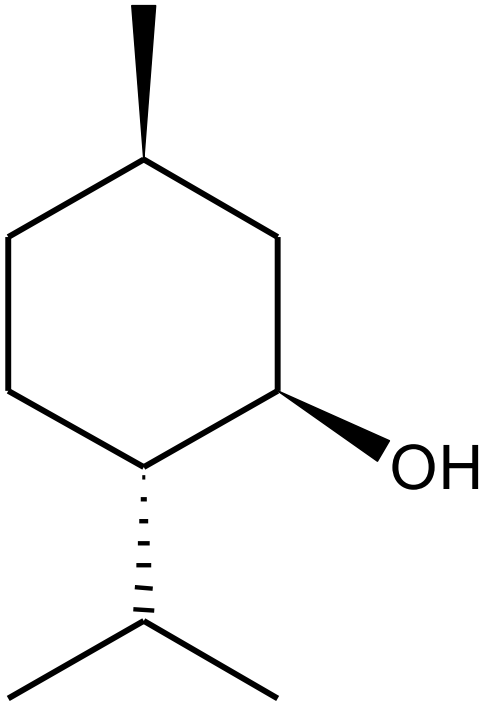


exemple : *le menthol*



le dessiner dans sa conformation la plus stable

exemple : *le menthol*



le dessiner dans sa conformation la plus stable

Exercice 9 : stéréoisomères du 1,2-diméthoxycyclohexane

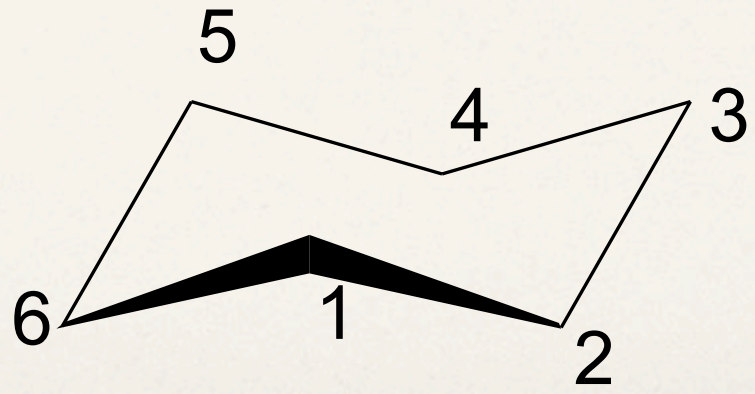
1. Représenter le (1S,2S)-1,2-diméthoxycyclohexane dans sa conformation chaise suivante :

Le groupe méthoxy est le groupe -OCH_3
Pour des raisons de clarté, on ne représentera que les atomes d'hydrogène portés par les atomes 1,2,3 et 6.

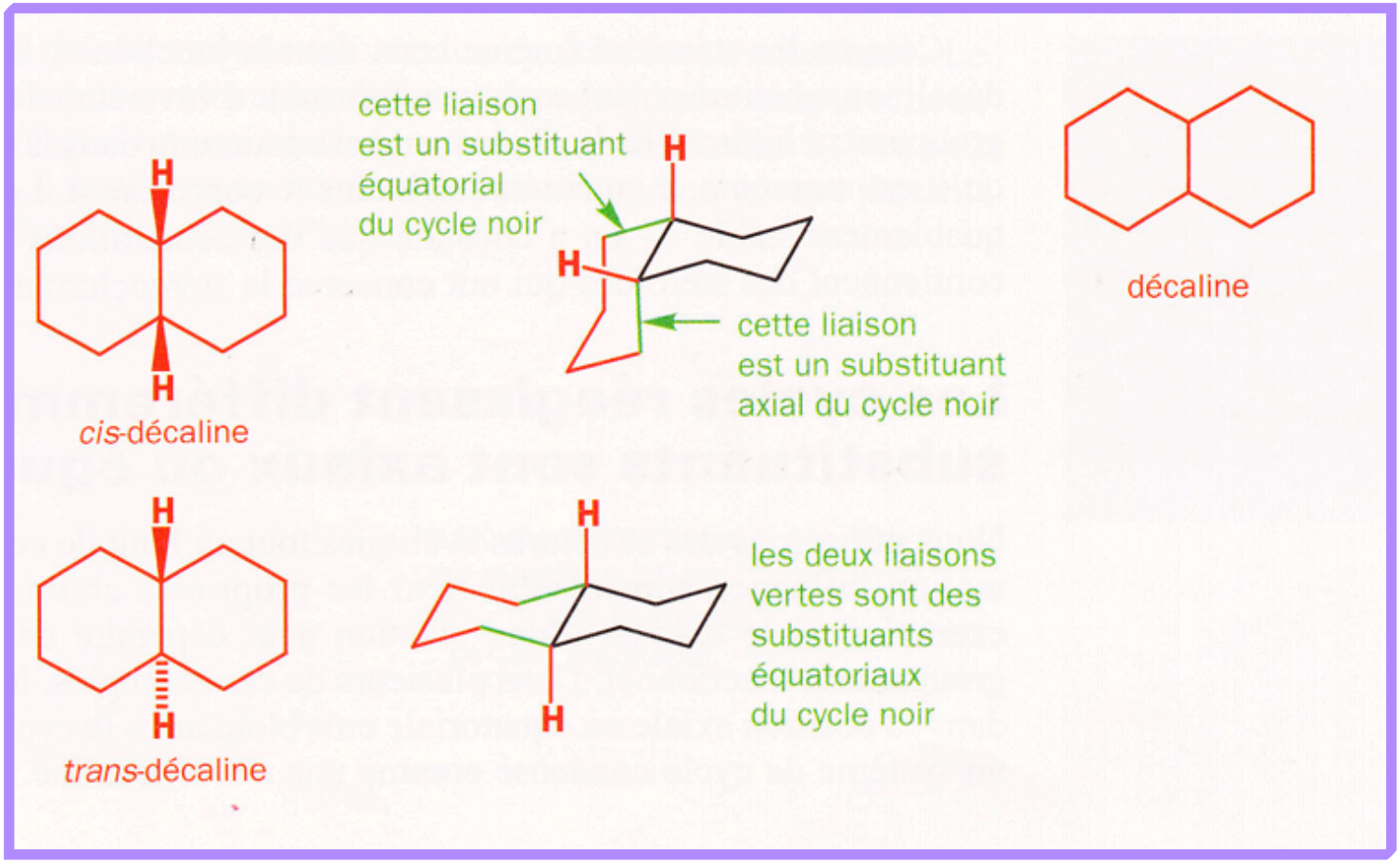
2. Représenter l'autre conformère chaise de ce stéréoisomère.

3. Quel est le conformère le plus stable ? Justifier votre réponse.

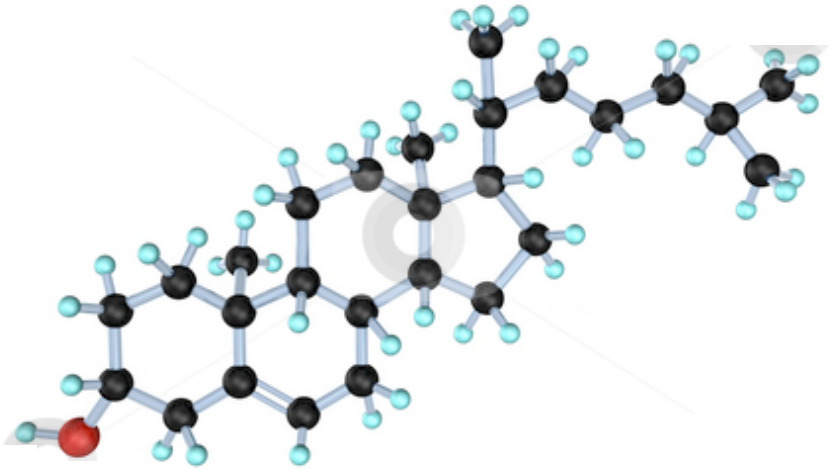
4. Représenter l'énantiomère de ce stéréoisomère dans sa conformation la plus stable. En donner la représentation de Haworth.

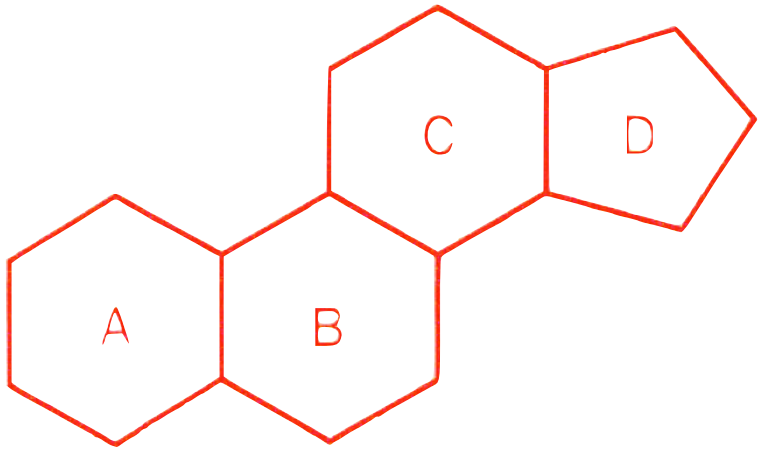


avec les modèles...



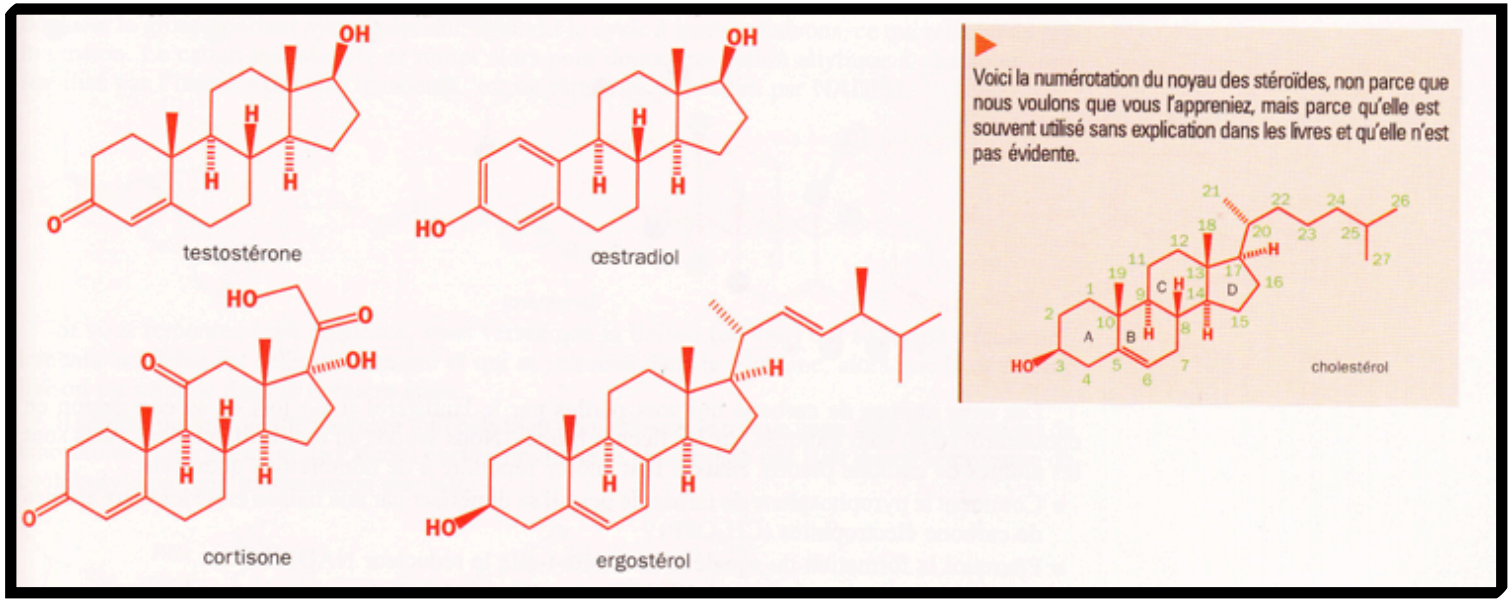
Les stéroïdes

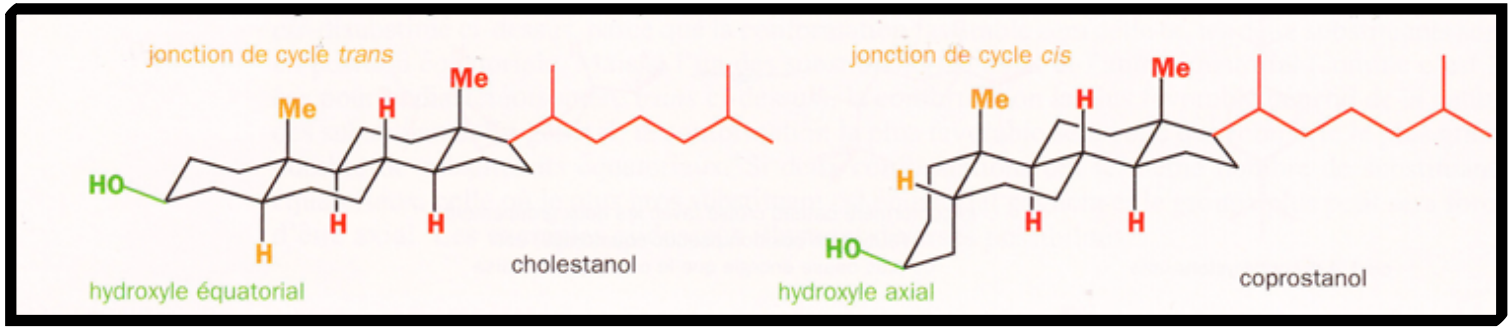




le squelette des stéroïdes

Stéroïdes


testostérone
œstradiol
cortisone
ergostérol
Voici la numérotation du noyau des stéroïdes, non parce que nous voulons que vous l'appreniez, mais parce qu'elle est souvent utilisé sans explication dans les livres et qu'elle n'est pas évidente.
cholestérol


jonction de cycle trans
hydroxyle équatorial
cholestanol
jonction de cycle cis
hydroxyle axial
coprostanol

Prix Nobel chimie 1969

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

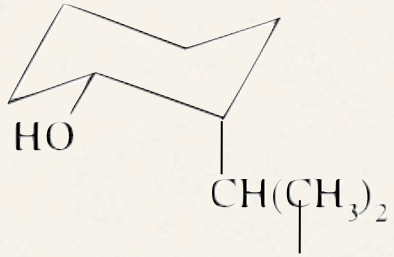
Prix Nobel de chimie : *"Pour leur contribution au développement du concept de conformation et son application en chimie organique."*

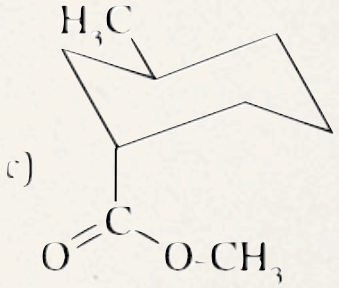
Exercice 7 : cyclohexanes disubstitués

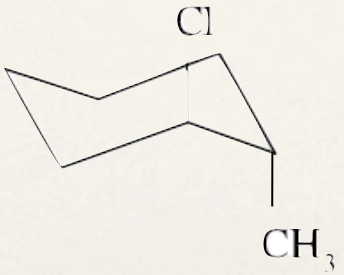
Pour chacun des dérivés suivants du cyclohexane :

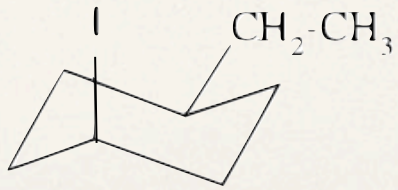
1. Préciser si les deux substituants sont en configuration cis ou trans,
2. Indiquer si la molécule se trouve dans sa conformation la plus stable. Si cette dernière réponse est « non », effectuer le basculement adéquat sur le cycle et représenter la conformation la plus stable.
3. Représenter le cycle en projection plane.

a)

b) 

c) 

d) 

e) 

f)

pour information…

Liste des termes, expressions et définitions adoptés et publiés

au Journal officiel de la République française

Termes généraux de la chimie

http://www.culture.fr/culture/dglf/cogeter/publications-jo.htm

(En application du décret n° 96-602 du 3 juillet 1996 relatif à l'enrichissement de la langue française)