

# Le cercle des conformations

## Un moyen efficace pour comprendre la chiralité des molécules mobiles et leur activité optique

Valdo Pellegrin

### Résumé

Il est quelquefois difficile pour un étudiant de comprendre pourquoi une molécule mobile existant dans une infinité de conformations chirales est en réalité optiquement inactive. Grâce au cercle des conformations, dont la définition est donnée, il est montré qu'à chaque conformation chirale d'une molécule mobile optiquement inactive correspond une conformation chirale énantiomère, mettant ainsi en évidence l'existence d'un racémique dynamique. Cela se traduit sur le cercle des conformations par la présence d'au moins un axe de symétrie qui sépare deux infinités de points du cercle représentant des conformations énantiomères deux à deux. L'intersection de cet axe de symétrie avec le cercle des conformations correspond à des conformations achirales. On en déduit la règle de parité suivante : une molécule mobile optiquement inactive possède toujours un nombre pair de conformations achirales à côté d'une infinité de conformations chirales énantiomères deux à deux.

### Mots-clés

Chimie organique, stéréochimie, chiralité, activité optique, molécule mobile.

### Abstract

**The conformational circle: an efficient mean to understand the chirality of mobile molecules and their optical activity**

It is sometime difficult for a student to understand why a mobile molecule which exists in an infinite number of chiral conformations is actually optically inactive. A definition of "the conformational circle" is proposed with which we demonstrate that for each chiral conformation of an optically inactive mobile molecule corresponds another chiral enantiomeric conformation, the consequence of which is the existence of a dynamic racemic mixture. This implies on the conformation circle the presence of at least one symmetry axis which separates two infinities of circle points representing enantiomeric conformations two by two. The intersections of a symmetry axis with the conformational circle correspond to two achiral conformations. We draw from this the parity rule: a mobile molecule optically inactive always possesses an even number of achiral conformations as well as an infinity of chiral enantiomeric conformations two by two.

### Keywords

Organic chemistry, stereochemistry, chirality, optical activity, mobile molecule.

Lors de l'étude des groupes de symétrie, de nombreux ouvrages prennent l'exemple de la molécule d'éthane dans une de ses conformations obliques en précisant qu'elle appartient au groupe de symétrie  $D_2^{(1)}$  et donc qu'elle est chirale. Mais lorsque l'isométrie optique est abordée, il n'est plus question de l'éthane, tellement il est évident que cette molécule n'a pas de pouvoir rotatoire. Lorsque dans le même chapitre est traité le cas du fameux acide mésotartrique, optiquement inactif malgré ses deux carbones asymétriquement substitués, il est généralement précisé qu'une molécule mobile<sup>(2)</sup> est optiquement inactive si et seulement si une de ses conformations est achirale, ce qui n'est pas faux, mais incomplet. Et parfois, on rencontre un étudiant surpris de découvrir qu'il y a deux conformations achirales de l'acide mésotartrique. Ceci nous a amené à définir le cercle des conformations qui nous permet d'étudier de façon complète l'activité optique des molécules mobiles. Celles-ci présentent une rotation plus ou moins libre autour d'une simple liaison de référence du type  $C_{sp3}-C_{sp3}$ ,  $C_{sp2}-C_{sp2}$  ou  $C_{sp3}-C_{sp2}$ , ou encore dans les molécules sandwich (métallocènes) qui présentent une libre rotation des deux cycles l'un par rapport à l'autre.

### Définition du cercle des conformations

Un point M du cercle des conformations (dont la longueur du rayon est arbitraire) caractérisé par l'angle  $\theta = \text{POM}$  (figure 1) représente la conformation d'une molécule mobile dont l'angle dièdre par rapport à une liaison simple C-C de référence est égal à  $\theta^\circ$  (figure 2). Rappelons que l'angle dièdre est généralement défini à partir des substituants prioritaires selon la règle séquentielle de Cahn-Ingold-Prelog [1] sur chaque carbone. Ici, l'ordre supposé des priorités est  $X > Y > a$ . Le signe de l'angle dièdre est défini selon Klyne et Prelog [2]. Il y a donc correspondance biunivoque entre le point M du cercle des conformations (figure 1) et la conformation de la molécule  $Xa_2C-Ca_2Y$  d'angle  $\theta$  (représentée en projection de Newman sur la figure 2).

Quand le point M décrit tout le cercle des conformations à partir de l'origine P ( $\theta = 0^\circ$ ), il représente successivement toutes les conformations de la molécule mobile pour une

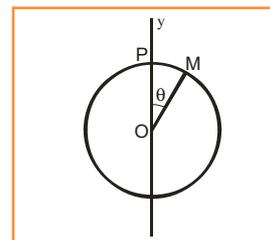


Figure 1 - Le cercle des conformations.

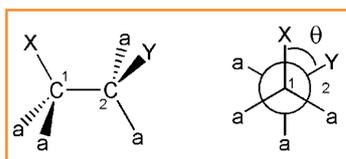


Figure 2 - Conformation d'angle  $\theta^\circ$  représentée par le point M sur le cercle des conformations.

rotation complète de  $360^\circ$  autour de la liaison simple C-C de référence. Dans la pratique, on laisse fixe l'un des carbones de la liaison de référence, ici le carbone  $C_1$ , et on fait tourner l'autre, ici le carbone  $C_2$ .

Le cercle des conformations est surtout utile pour les molécules

mobiles optiquement inactives. Dans ce cas, on appellera  $\Delta$  tout axe de symétrie du cercle des conformations. Ainsi, deux points du cercle des conformations qui sont symétriques par rapport à un axe de symétrie  $\Delta$ , représentent deux conformations énantiomères de la molécule étudiée, comme nous le verrons plus loin.

## Rotation autour d'une liaison de référence $C_{sp^3}-C_{sp^3}$

### Cas de la molécule d'éthane

Considérons la molécule d'éthane dans laquelle nous repérons un atome d'hydrogène  $H_a$  sur le carbone  $C_1$  et un atome d'hydrogène  $H_b$  lié au carbone  $C_2$ .

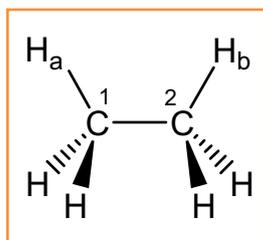


Figure 3 - Conformation I ( $\theta = 0^\circ$ ) de l'éthane en représentation de CRAM.

Soit  $\theta$  l'angle dièdre  $H_a-C_1-C_2-H_b$  (figure 3) ; en laissant fixe le carbone  $C_1$ , faisons tourner le carbone  $C_2$  de  $360^\circ$  autour de l'axe de la liaison  $C_1-C_2$ . Nous passons successivement par six conformations pour  $\theta = 0^\circ, 60^\circ, 120^\circ, 180^\circ, -120^\circ$  et  $-60^\circ$  qui possèdent toutes un plan de symétrie et sont par conséquent achirales. Les trois conformations éclipsées appartiennent au groupe de symétrie  $D_{3h}$ , et les trois conformations décalées, qui sont des conformères<sup>(3)</sup>

appartiennent au groupe de symétrie  $D_{3d}$  (figure 4). Dans la réalité, les conformations I, III et V sont indiscernables, de même pour les conformations II, IV et VI.

La barrière de rotation pour passer d'une conformation décalée à une autre est faible, de l'ordre de  $12 \text{ kJ.mol}^{-1}$  [3-4].

L'arc  $\alpha$  du cercle des conformations pour  $\theta$  strictement compris entre 0 et  $60^\circ$  ( $0^\circ < \theta < 60^\circ$ ) représente une infinité de conformations obliques dissymétriques qui sont chirales car appartenant au groupe de symétrie  $D_3$  (figure 5).

Le cercle des conformations fait apparaître six infinités de conformations chirales correspondant aux trois arcs de

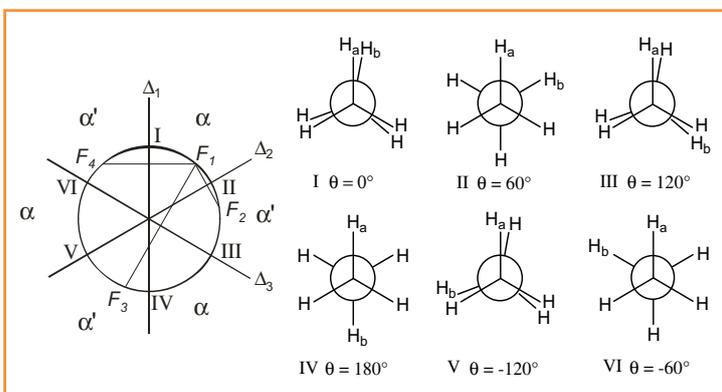


Figure 4 - Le cercle des conformations pour la molécule d'éthane et les six conformations achirales en représentation de Newman.

cercle  $\alpha$  et aux trois arcs de cercle  $\alpha'$  pour des valeurs de  $\theta$  ci-dessous :

$$\alpha \begin{cases} 0^\circ < \theta < 60^\circ \\ 120^\circ < \theta < 180^\circ \\ -120^\circ < \theta < -60^\circ \end{cases}$$

$$\alpha' \begin{cases} 60^\circ < \theta < 120^\circ \\ -180^\circ < \theta < -120^\circ \\ -60^\circ < \theta < 0^\circ \end{cases}$$

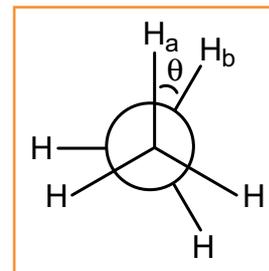


Figure 5 - Une conformation oblique de l'éthane pour  $0^\circ < \theta < 60^\circ$ .

La conformation oblique représentée sur le cercle des conformations par le point  $F_1$  (figure 4) possède trois conformations énantiomères représentées par les points  $F_2, F_3$  et  $F_4$ , symétriques respectivement par rapport aux diamètres colinéaires aux axes de symétrie  $\Delta_2, \Delta_3$  et  $\Delta_1$  du cercle des conformations.

Ainsi les trois infinités de conformations obliques, représentées par les arcs de cercle  $\alpha$ , ont pour énantiomères point par point les trois infinités de conformations obliques représentées par les arcs de cercle  $\alpha'$ . Une conformation chirale et son énantiomère ayant la même énergie, toutes ces infinités sont également peuplées si bien que, par compensation, l'effet sur la lumière polarisée est nul. On a un racémique dynamique et statistiquement, le pouvoir rotatoire d'un échantillon de la molécule d'éthane est nul.

Le passage d'une infinité de conformations obliques  $\alpha$  à une infinité de conformations énantiomères  $\alpha'$  voisine sur le cercle des conformations se fait obligatoirement par le passage à travers une conformation achirale. De ce fait, les conformations achirales sont toujours en nombre pair.

En conclusion, le cercle des conformations de la molécule d'éthane possède trois axes de symétrie  $\Delta$  avec six points représentant des conformations achirales.

- Autres exemples de molécules à trois axes de symétrie  $\Delta$  sur le cercle des conformations (X et Y sont des substituants non chiraux) :  $\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{X}$ ,  $\text{CH}_3-\text{CHX}_2$ ,  $\text{CH}_3-\text{CX}_3$ ,  $\text{CX}_3-\text{CH}_2\text{X}$ ,  $\text{CX}_3-\text{CHX}_2$ ,  $\text{CH}_3-\text{CX}_2\text{Y}$ ...

Ces exemples montrent qu'une molécule de ce type aura trois axes de symétrie  $\Delta$  sur le cercle des conformations comme l'éthane, si l'un des carbone porte trois substituants identiques tandis que l'autre carbone porte deux substituants identiques entre eux, éventuellement différents de ceux portés par le premier carbone.

### Cas de la molécule de 1,2-dichloroéthane

Considérons le cercle des conformations pour la molécule de 1,2-dichloroéthane et représentons les conformations les plus remarquables de cette molécule (figure 6).

Seules les conformations I et IV ont un plan de symétrie et sont par conséquent achirales. Elles appartiennent respectivement aux groupes de symétrie  $C_{2v}$  et  $C_{2h}$ . Par contre, toutes les autres conformations appartiennent au groupe de symétrie  $C_2$ , en particulier les conformations II, III, V et VI. Elles sont dissymétriques et chirales. De plus, les couples (II, VI) et (III, V) sont des couples d'énantiomères. Le cercle des conformations fait apparaître deux infinités de conformations chirales de symétrie  $C_2$  pour  $0^\circ < \theta < 180^\circ$  et  $-180^\circ < \theta < 0^\circ$ , qui sont énantiomères l'une de l'autre point par point. Le passage d'une infinité d'énantiomères à l'autre infinité d'énantiomères se fait en passant par une conformation achirale. Les conformations achirales sont en nombre pair. Le diamètre du cercle des conformations porté par l'axe  $\Delta_1$  est un axe de symétrie du cercle des conformations. Le

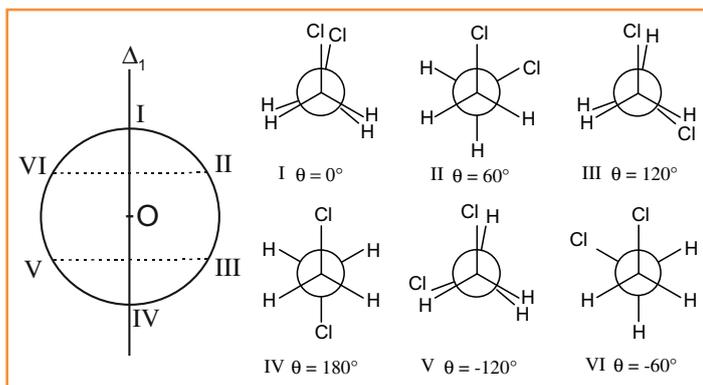


Figure 6 - Le cercle des conformations pour la molécule de 1,2-dichloroéthane et six conformations remarquables (un seul axe de symétrie  $\Delta_1$ ).

1,2-dichloroéthane est donc une molécule dont le cercle des conformations a un seul axe de symétrie  $\Delta_1$  et la molécule a deux conformations achirales.

La différence d'enthalpie entre la conformation IV ( $\theta = 180^\circ$ , anti) et la conformation II ( $\theta = 60^\circ$ , gauche) en phase gazeuse est de l'ordre  $3,8$  à  $5,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  [5].

• Autres exemples de molécules à un axe de symétrie  $\Delta$  (X et Y sont des substituants non chiraux) :  $X_2\text{CH}-\text{CHX}_2$ ,  $X_2\text{CH}-\text{CH}_2\text{X}$ ,  $\text{XCH}_2-\text{CH}_2\text{Y}$ ,  $\text{YX}_2\text{C}-\text{CX}_2\text{H}$ ,  $\text{XY}_2\text{C}-\text{CY}_2\text{H}$ ...

Ces exemples montrent qu'une molécule de ce type aura un seul axe de symétrie  $\Delta$  sur le cercle des conformations comme le 1,2-dichloroéthane, si chaque atome de carbone porte deux substituants identiques entre eux, mais pouvant être différents d'un carbone à l'autre.

### Cas de l'acide tartrique

#### Acide mésotartrique

Le cercle des conformations appliqué à l'acide mésotartrique montre qu'il a deux conformations achirales (figure 7). La conformation I ( $\theta = 0^\circ$ ) possède un plan de symétrie (groupe  $C_2$ ), tandis que la conformation IV ( $\theta = 180^\circ$ ) est achirale à cause de son centre de symétrie (groupe  $C_i$ ).

Il y a deux infinités de conformations chirales (groupe  $C_1$ ), énantiomères point par point. On passe d'une infinité à l'autre à travers les conformations achirales I et IV. Ces conformations achirales sont en nombre pair.

Le point  $F_1$  sur le cercle des conformations correspond à la conformation d'angle  $\theta$  (figure 7). Son énantiomère se situe en  $F_1'$  sur le cercle, à l'angle  $(-\theta)$ . Le diamètre du cercle porté par l'axe  $\Delta_1$  est encore axe de symétrie, à l'exception du point du cercle correspondant à la conformation IV qui n'admet pas de plan de symétrie mais un centre de symétrie, qui est équivalent à un axe impropre  $S_2$ .

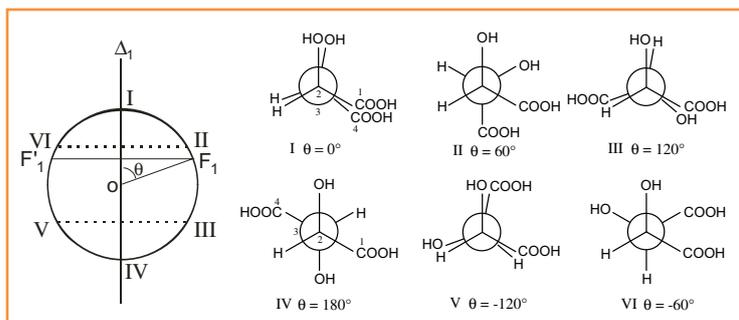


Figure 7 - Le cercle des conformations pour l'acide mésotartrique et six conformations remarquables en représentation de Newman.

#### Acide tartrique optiquement actif

Appelons A l'énantiomère dextrogyre (+) de configuration (2R,3R) de l'acide tartrique, et A' l'énantiomère lévogyre (-) de configuration (2S,3S). Chaque énantiomère, dont toutes les conformations sont chirales, décrit entièrement le cercle des conformations qui lui est propre. On a donc deux cercles des conformations distincts, celui de l'énantiomère A et celui de l'énantiomère A'. Un axe de symétrie M est alors situé entre les deux cercles à égale distance de chacun d'eux. À tout point  $F_1$  du cercle des conformations de A, correspondant une conformation d'angle  $\theta$  de A, correspond un point  $F_1'$  du cercle des conformations de A', symétrique par rapport à M et représentant la conformation énantiomère d'angle  $-\theta$  de A' (figure 8).

• Exemples de molécules chirales (X, Y, R, R' sont des substituants non chiraux) :  $\text{XYHC}^+-\text{C}^+\text{HXY}$  (les diastéréoisomères de configuration RR et SS),  $\text{XYHC}^+-\text{C}^+\text{HRR}'$ ...

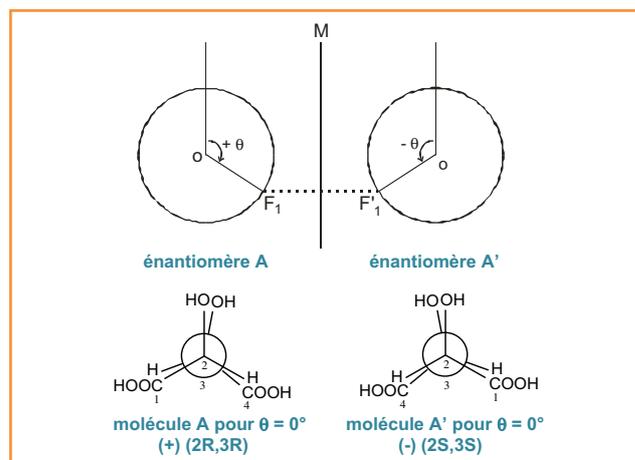


Figure 8 - Les deux cercles des conformations pour le couple des énantiomères A et A' de l'acide tartrique optiquement actif.

### Rotation autour d'une liaison de référence $C_{sp^2}-C_{sp^2}$

#### Cas de la molécule de biphenyle

Considérons la molécule de biphenyle, dans laquelle nous repérons un atome d'hydrogène  $H_a$  lié au carbone  $C_3$  et un atome d'hydrogène  $H_b$  lié au carbone  $C_{3'}$  (figure 9).

Soit  $\theta$  l'angle dièdre formé par les deux cycles benzéniques. En laissant fixe le cycle le plus près de l'observateur représenté par un trait plein, faisons tourner de  $360^\circ$  le cycle le plus éloigné de l'observateur représenté par un trait en pointillé.

Nous passons successivement par quatre conformations pour  $\theta = 0^\circ, 90^\circ, 180^\circ$  et  $-90^\circ$  qui sont toutes achirales. Les conformations I et III appartiennent au groupe de symétrie  $D_{2h}$  et les conformations II et IV au groupe  $D_{2d}$  (figure 10). Dans la réalité, les conformations I et III sont indiscernables, de même que les conformations II et IV.

Les deux barrières de rotation du biphenyle pour  $\theta = 0^\circ, 180^\circ$ , et  $\pm 90^\circ$  sont du même ordre de grandeur, 6 à 8  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . C'est la raison pour laquelle la conformation la plus stable

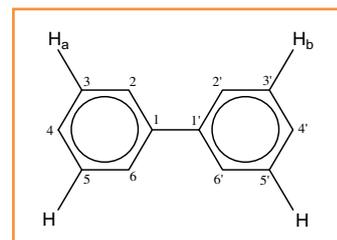


Figure 9 - La conformation I ( $\theta = 0^\circ$ ) du biphenyle.

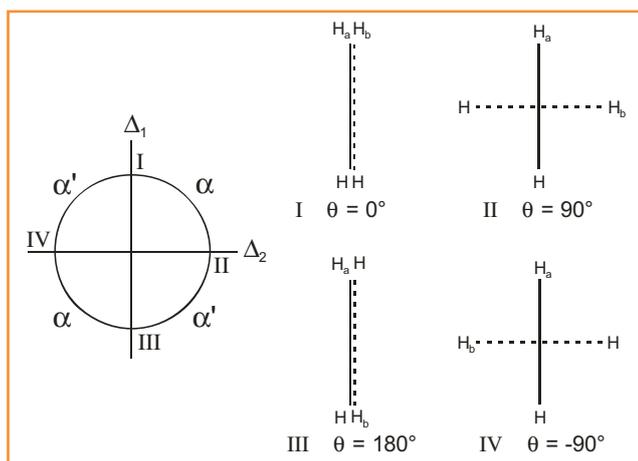


Figure 10 - Le cercle des conformations pour la molécule de biphényle et ses quatre conformations achirales.

du biphényle correspond à un angle dièdre mesuré de  $44^\circ$  en phase gazeuse [6]. En solution,  $\theta$  vaut environ  $20^\circ$ , tandis que le biphényle est plan à l'état solide [7].

L'arc de cercle  $\alpha$  du cercle des conformations pour  $\theta$  compris strictement entre 0 et  $90^\circ$  ( $0^\circ < \theta < 90^\circ$ ) représente une infinité de conformations obliques appartenant au groupe de symétrie  $D_2$ . Elles sont donc chirales, dissymétriques mais non asymétriques (figure 11). Le cercle des conformations fait apparaître quatre infinités de conformations chirales correspondant aux deux arcs de cercle  $\alpha$  et aux deux arcs de cercle  $\alpha'$  pour les valeurs de  $\theta$  ci-dessous :

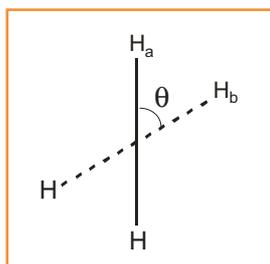


Figure 11 - Une conformation oblique du biphényle pour  $0^\circ < \theta < 90^\circ$ .

$$\alpha \begin{cases} 0^\circ < \theta < 90^\circ \\ -180^\circ < \theta < -90^\circ \end{cases}$$

$$\alpha' \begin{cases} -90^\circ < \theta < 0^\circ \\ 90^\circ < \theta < 180^\circ \end{cases}$$

Ainsi les deux infinités de conformations obliques représentées par les arcs de cercle  $\alpha$  ont pour énantiomères point par point les deux infinités de conformations obliques représentées par les arcs de cercle  $\alpha'$ .

Toutes ces infinités de conformations sont également peuplées, si bien que par compensation, l'effet sur la lumière polarisée est nul. On a un racémique dynamique et statistiquement, le pouvoir rotatoire d'un échantillon de biphényle est nul.

La molécule de biphényle possède donc deux axes de symétrie  $\Delta$  sur le cercle des conformations avec quatre conformations achirales.

- Autres exemples de molécules présentant deux axes de symétrie  $\Delta$  sur le cercle des conformations : le benzaldéhyde, les biphényles substitués en para, les biphényles mono- ou disubstitués en méta par des substituants identiques. Par contre, pour des biphényles substitués en ortho par des substituants volumineux, la libre rotation est empêchée, ce qui conduit à la chiralité conformationnelle ou atropoisomérisation. L'exemple le plus connu et le plus ancien est celui de l'acide 6,6'-dinitrodiphényl-2,2'-dicarboxylique, pour lequel l'angle dièdre  $\theta$  est voisin de  $90^\circ$  (groupe  $C_2$ ). Les deux énantiomères pour  $\theta = +90^\circ$  et  $\theta = -90^\circ$  ont été séparés par Christie et Kenner en 1922 [8]. Ils sont stables à la température ambiante (figure 12).

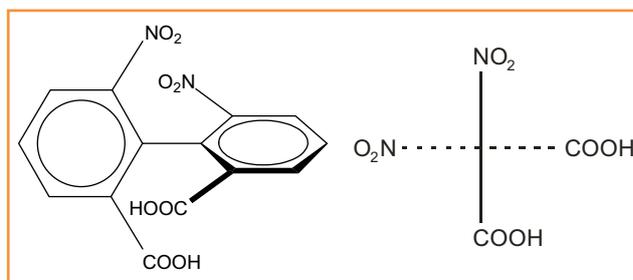


Figure 12 - L'énantiomère R(+) de l'acide 6,6'-dinitrodiphényl-2,2'-dicarboxylique.

### Cas de la molécule de buta-1,3-diène

La molécule de buta-1,3-diène peut exister sous deux conformations planes (figure 13) : la conformation I, *s-cis* ( $\theta = 0^\circ$ , groupe  $C_{2v}$ ), et la conformation III, *s-trans* ( $\theta = 180^\circ$ , groupe  $C_{2h}$ ).

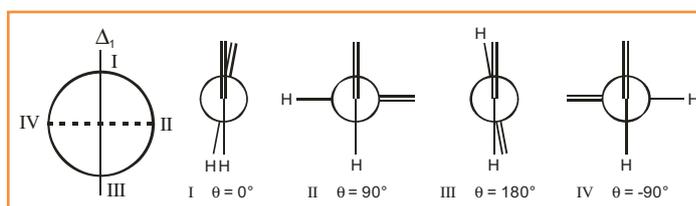


Figure 13 - Le cercle des conformations pour la molécule de buta-1,3-diène.

Il existe deux infinités de conformations énantiomères appartenant au groupe de symétrie  $C_2$  pour  $0^\circ < \theta < 180^\circ$  et pour  $-180^\circ < \theta < 0^\circ$ . Ainsi la conformation II ( $\theta = 90^\circ$ ) est l'énantiomère de IV ( $\theta = -90^\circ$ ). Un échantillon de buta-1,3-diène a donc un pouvoir rotatoire nul. Le conformère *s-cis* est moins stable que le conformère *s-trans* de  $10,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , et la barrière de rotation à partir de *s-trans* s'élève à  $30 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  [9]. Le cercle des conformations pour la molécule de buta-1,3-diène fait apparaître deux conformations achirales et un seul axe de symétrie  $\Delta_1$ . C'est aussi le cas pour les molécules d'acroléine ( $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CHO}$ ) et de glyoxal ( $\text{OHC}-\text{CHO}$ ).

### Rotation autour d'une liaison de référence $C_{sp^3}-C_{sp^2}$ : cas de la molécule de toluène

On appelle  $\theta$  l'angle dièdre formé par le plan du cycle benzénique contenant  $\text{H}_a$ , la liaison de référence, et la liaison  $\text{C}-\text{H}_b$  du méthyle (figure 14). En laissant fixe le cycle benzénique et en faisant tourner de  $360^\circ$  le méthyle porteur de l'hydrogène  $\text{H}_b$ , la molécule de toluène passe par douze conformations remarquables.

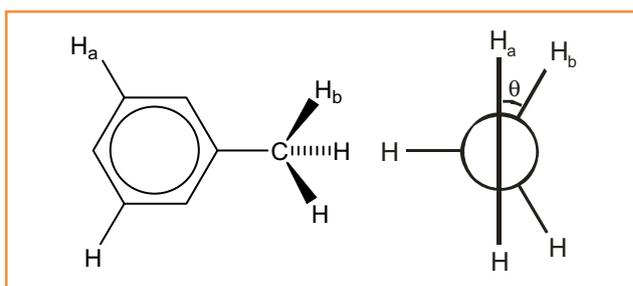


Figure 14 - Conformation du toluène pour un angle  $\theta$ .

Six conformations éclipsées ont une liaison C-H du méthyle dans le plan du cycle benzénique : I pour  $\theta = 0^\circ$ , III pour  $\theta = 60^\circ$ , V pour  $\theta = 120^\circ$ , VII pour  $\theta = 180^\circ$ , IX pour  $\theta = -120^\circ$  et XI pour  $\theta = -60^\circ$ . Ces six conformations ont un plan de symétrie et sont achirales (groupe  $C_s$ ). Dans la réalité, elles sont indiscernables. Il y a également six conformations décalées pour lesquelles une liaison C-H du méthyle est dans un plan médian perpendiculaire au cycle benzénique : II pour  $\theta = 30^\circ$ , IV pour  $\theta = 90^\circ$ , VI pour  $\theta = 150^\circ$ , VIII pour  $\theta = -150^\circ$ , X pour  $\theta = -90^\circ$  et XII pour  $\theta = -30^\circ$ . Ces six conformations sont aussi achirales (groupe  $C_s$ ). Dans la réalité, elles sont indiscernables. On peut représenter ces douze conformations achirales de la molécule de toluène sur le cercle des conformations (figure 15).

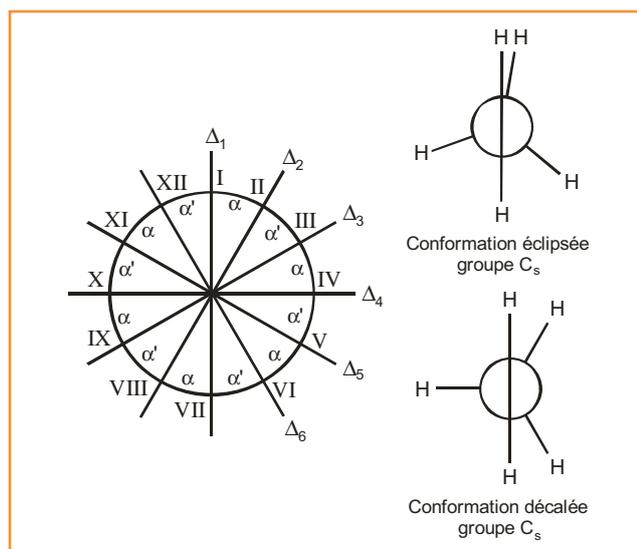


Figure 15 - Le cercle des conformations pour la molécule de toluène.

L'arc de cercle  $\alpha$  correspondant à  $0^\circ < \theta < 30^\circ$  représente une infinité de conformations chirales asymétriques appartenant au groupe  $C_1$ . Pour des valeurs de  $\theta$  différentes de celles des douze conformations achirales, le cercle des conformations fait apparaître six infinités de conformations chirales correspondant aux six arcs  $\alpha$  et leurs énantiomères points par points correspondant aux six arcs de cercle  $\alpha'$  symétriques par rapport à chacun des six axes  $\Delta$  ( $\Delta_1$  à  $\Delta_6$ ). On a donc un racémique dynamique et statistiquement, le pouvoir rotatoire d'un échantillon de toluène est nul. La rotation du méthyle du toluène est pratiquement libre, la barrière n'étant que de  $59 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$  [10].

## Rotation dans les molécules de métalloènes

Le plus connu des métalloènes est le ferrocène (figure 16). Dans cette molécule, les deux cycles pentagonaux sont dans des plans parallèles et tournent librement l'un par rapport à l'autre autour de l'axe de symétrie  $C_5$  de la molécule [11].

Si on laisse fixe le cycle supérieur porteur de l'hydrogène  $H_a$  (figure 16) et que l'on fait tourner de  $360^\circ$  le cycle inférieur porteur de l'hydrogène  $H_b$ , on passe par cinq conformations éclipsées achirales de symétrie  $D_{5h}$  : I pour  $\theta = 0^\circ$ , III pour  $\theta = 72^\circ$ , V pour  $\theta = 144^\circ$ , VII pour  $\theta = -144^\circ$  et IX pour  $\theta = -72^\circ$ , et par cinq conformations décalées achirales de symétrie  $D_{5d}$  : II pour  $\theta = 36^\circ$ , IV pour  $\theta = 108^\circ$ , VI pour  $\theta = 180^\circ$ ,

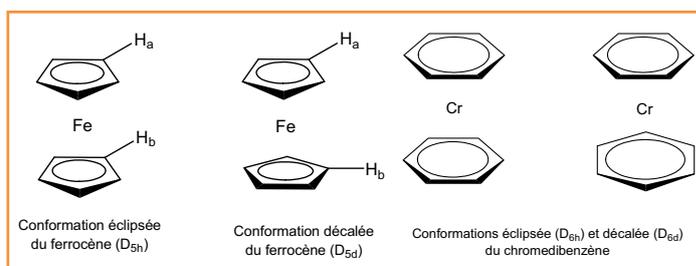


Figure 16 - Conformations de métalloènes.

VIII pour  $\theta = -108^\circ$  et X pour  $\theta = -36^\circ$ . Sur le cercle des conformations du ferrocène (figure 17), cela se traduit par l'existence de cinq axes de symétrie  $\Delta$  ( $\Delta_1$  à  $\Delta_5$ ). Il en découle cinq infinités de conformations chirales de symétrie  $D_5$  (arcs de cercles  $\alpha$ ) et cinq infinités de conformations chirales énantiomères (arcs de cercles  $\alpha'$ ) constituant un racémique dynamique, d'où l'inactivité optique d'un échantillon de ferrocène.

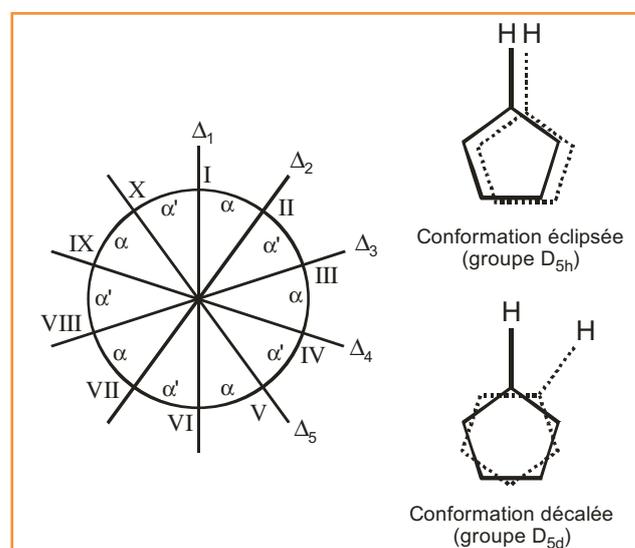


Figure 17 - Le cercle des conformations pour la molécule de ferrocène.

À l'état solide, le ferrocène se présente sous la forme d'un antiprisme pentagonal de symétrie  $D_{5d}$ . À noter que si un cycle, dans le ferrocène, porte deux substituants différents, la chiralité apparaît quelle que soit la conformation [12].

De la même manière, pour le chromedibenzène (figure 16), il existe six conformations éclipsées de symétrie  $D_{6h}$  et six conformations décalées de symétrie  $D_{6d}$ , avec six axes de symétrie  $\Delta$  ( $\Delta_1$  à  $\Delta_6$ ) sur le cercle des conformations. Ici, le racémique dynamique sera constitué de conformations énantiomères appartenant au groupe de symétrie  $D_6$ .

## Cas des molécules mobiles à rotation limitée

Les molécules précédemment étudiées ont des conformations présentant une rotation plus ou moins libre. Envisageons maintenant des molécules dans lesquelles la rotation est restreinte ou limitée.

### Cas de la molécule de cyclohexane

Le cas de la molécule de cyclohexane est assez complexe, compte tenu de plusieurs conformations intermédiaires qui interviennent dans l'inversion du cycle. Le

cyclohexane en conformation chaise appartient au groupe de symétrie  $D_{3d}$ , la conformation bateau au groupe de symétrie  $C_{2v}$ , tandis que les conformations croisée et demi-chaise, qui appartiennent au groupe  $D_2$ , sont chirales. Certains auteurs suggèrent également l'existence d'une conformation enveloppe dans laquelle cinq atomes de carbone du cyclohexane sont dans le même plan, le sixième étant hors de ce plan. Cette conformation enveloppe est achirale (groupe de symétrie  $C_s$ ). Le profil d'énergie pour l'inversion du cyclohexane est tracé sur la *figure 18* [13], qui montre qu'au cours de l'inversion du cycle, les deux conformations demi-chaise énantiomères forment statistiquement un racémique dynamique. Il en est de même pour les deux conformations croisées énantiomères. Un échantillon de cyclohexane a donc un pouvoir rotatoire nul. Notons qu'à température ambiante, la conformation chaise du cyclohexane est prépondérante à 99,9 %.

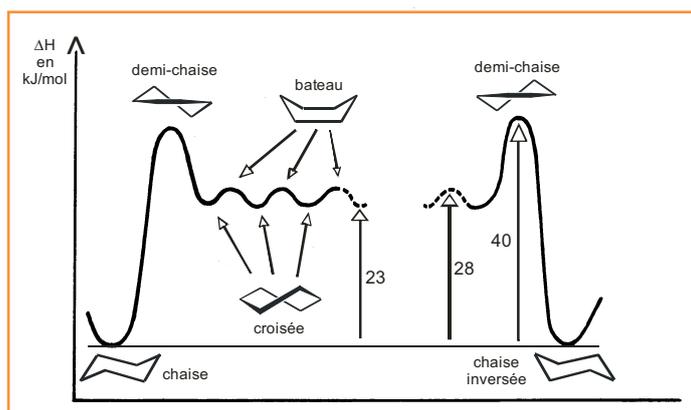


Figure 18 - Profil d'énergie pour l'inversion du cyclohexane.

La *figure 19* représente quatre conformations remarquables du cyclohexane en précisant le signe des angles dièdres selon la notation de Bucourt [14-15], en prenant la valeur théorique de  $|60^\circ|$ . Dans la réalité, les conformations chaise I et I' sont indiscernables, de même que les conformations bateau II et II'.

Si toutes les liaisons carbone-carbone sont équivalentes dans le cyclohexane en conformation chaise, il n'en est pas de même dès que l'on passe à la conformation bateau. La représentation sur le cercle des conformations va donc dépendre du choix de la liaison de référence. Par exemple, si l'on prend comme liaison de référence la liaison  $C_1-C_2$ , l'angle  $\theta$  à considérer est l'angle dièdre  $C_6-C_1-C_2-C_3$ . En prenant les valeurs et signes de cet angle dièdre de la *figure 19*, on peut positionner chacune des quatre conformations sur le cercle des conformations (*figure 19*). On obtient le même positionnement en prenant comme liaison de référence la liaison  $C_4-C_5$ . Si on prend comme liaison de référence la liaison  $C_1-C_6$ ,  $\theta$  varie de  $-60^\circ$  pour les conformations chaise I et bateau II, à  $+60^\circ$  pour le bateau II' et la chaise I'. On obtient des résultats semblables en prenant comme liaison de référence  $C_3-C_4$ ,  $C_5-C_6$  et  $C_2-C_3$  (*figure 19*).

La *figure 19* montre que les points représentant les différentes conformations sur le cercle des conformations sont symétriques deux à deux par rapport à l'axe  $\Delta_1$ , qui est l'axe de symétrie du cercle des conformations. Celui-ci n'est pas entièrement parcouru. En effet,  $\theta$  varie de  $-60^\circ$  à  $+60^\circ$ , le cyclohexane étant une molécule à rotation limitée.

Dans le paragraphe suivant, nous allons voir que le choix de la liaison de référence est imposé par la présence de substituants sur le cyclohexane.

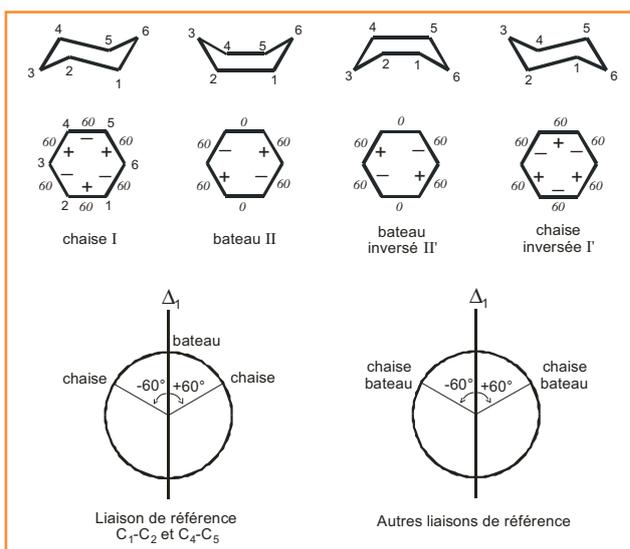


Figure 19 - Le cercle des conformations du cyclohexane chaise et bateau selon la liaison de référence choisie (représentation avec des angles dièdres de  $60^\circ$ ).

### (1*S*,2*R*)-dichlorocyclohexane (*cis*)

Dans le *cis*-1,2-dichlorocyclohexane,  $C_1-C_2$  est la liaison de référence, et l'angle  $\theta$  à considérer est l'angle dièdre  $Cl-C_1-C_2-Cl$ . Cette molécule présente une rotation limitée avec  $-60^\circ \leq \theta \leq +60^\circ$ . Ici le cercle des conformations n'est pas entièrement parcouru. La moitié supérieure du rayon porté par l'axe  $\Delta_1$  constitue un axe de symétrie du cercle des conformations (*figure 20*). Cette partie du cercle des conformations est parcourue deux fois selon que l'on passe par I ou par III.

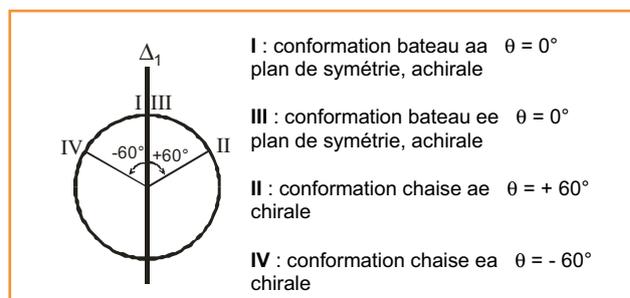


Figure 20 - Le cercle des conformations pour le *cis*-1,2-dichlorocyclohexane.

Les conformations II et IV sont énantiomères.

La *figure 21* donne une représentation perspective et en Newman des conformations I, III (groupe  $C_s$ ) achirales, et II, IV (groupe  $C_1$ ) chirales du *cis*-1,2-dichlorocyclohexane.

Pour aller d'une conformation chirale II à son énantiomère IV, on passe par l'une ou l'autre des conformations I ou III achirales. Le *cis*-1,2-dichlorocyclohexane est une molécule à un axe de symétrie  $\Delta_1$  sur le cercle des conformations avec deux conformations achirales. Les conformations chaise II et IV constituent un racémique dynamique, et un échantillon de *cis*-1,2-dichlorocyclohexane a un pouvoir rotatoire nul par compensation.

On pourrait penser qu'il y a un autre chemin que les conformations intermédiaires I et III pour aller de la conformation IV à son énantiomère II. Or le passage de IV à son

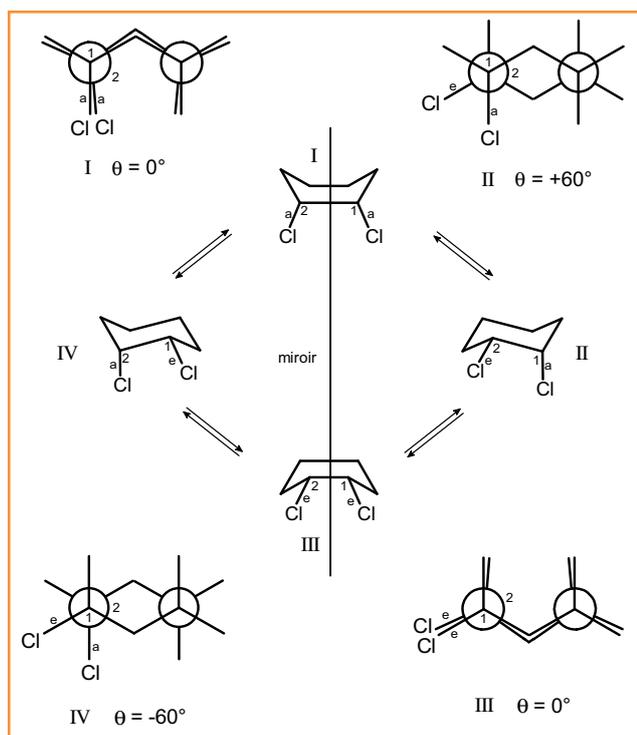


Figure 21 - Quatre conformations du (1*S*,2*R*)-dichlorocyclohexane (*cis*), I et III achirales ( $\theta = 0^\circ$ ), II et IV énantiomères ( $\theta = \pm 60^\circ$ ). Les conformations demi-chaîse et croisées chirales ne sont pas représentées.

énantiomère II doit obligatoirement passer par l'annulation du pouvoir rotatoire, donc par un intermédiaire achiral. Parmi toutes les conformations intermédiaires envisageables (formes demi-chaîse, formes croisées et formes bateau), les conformations bateau I et III sont les seules à être achirales.

### (1*R*,2*R*)-dichlorocyclohexane (*trans*)

Le *trans*-1,2-dichlorocyclohexane existe sous deux formes énantiomères. On est donc ramené au cas des molécules chirales avec deux cercles des conformations distincts et un axe de symétrie M positionné entre eux.

Mais ici la rotation est restreinte avec  $60^\circ \leq |\theta| \leq 180^\circ$  (figure 22). Le cercle des conformations n'est pas entièrement parcouru. La figure 23 donne une représentation perspective et en Newman des conformations I', III' (groupe  $C_2$ ) chirales dissymétriques et II' (groupe  $C_1$ ) chirale asymétrique de l'énantiomère E' du *trans*-1,2-dichlorocyclohexane ( $\theta < 0^\circ$ ) (les conformations demi-chaîse et croisées chirales ne sont pas représentées).

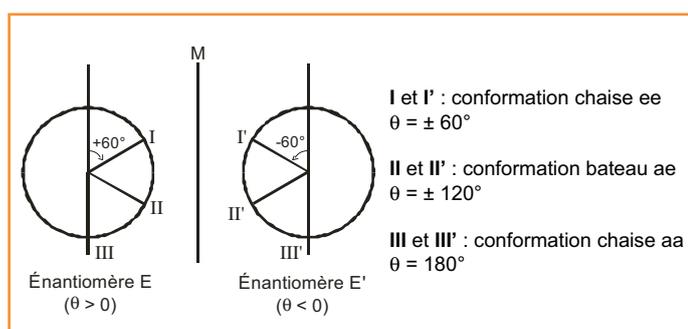


Figure 22 - Le cercle des conformations des deux énantiomères E et E' du *trans*-1,2-dichlorocyclohexane.

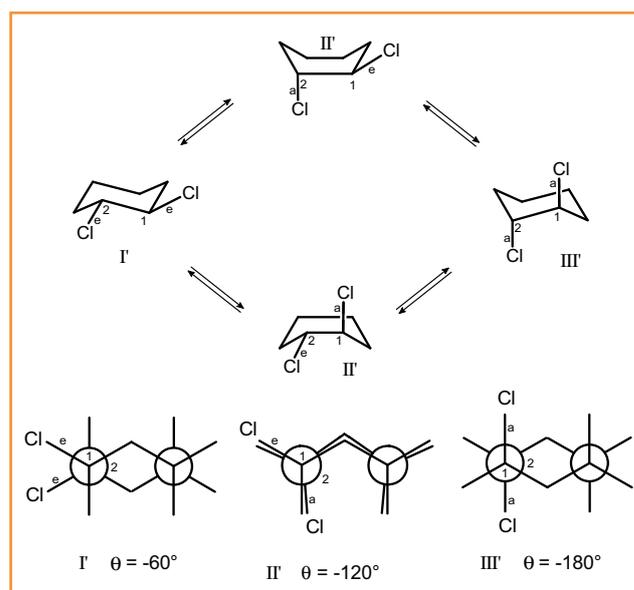


Figure 23 - Trois conformations de l'énantiomère E' du (1*R*,2*R*)-dichlorocyclohexane (*trans*) I' ( $\theta = -60^\circ$ ), II' ( $\theta = -120^\circ$ ) et III' ( $\theta = -180^\circ$ ).

### Conclusion

Nous avons appliqué le cercle des conformations à l'étude de la chiralité et de l'activité optique des molécules mobiles après avoir fait le choix, dans chaque cas, de la liaison de référence.

Pour une molécule mobile optiquement active, dont toutes les conformations sont chirales, chaque énantiomère possède son propre cercle des conformations. Aucun axe de symétrie ne coupe le cercle des conformations, mais un axe de symétrie M est situé à égale distance entre les deux cercles de conformations relatifs aux deux énantiomères.

Dans le cas des molécules mobiles optiquement inactives, toutes les conformations sont représentées par un point du cercle des conformations qui, ici, est unique. Il existe alors un ou plusieurs axes de symétrie  $\Delta$  qui coupent le cercle des conformations en deux points correspondant chacun à une conformation achirale. Les conformations dont les points du cercle sont situés de part et d'autre de l'axe de symétrie  $\Delta$  sont énantiomères deux à deux. On a mis ainsi en évidence l'existence d'un racémique dynamique. Quand on décrit le cercle des conformations en faisant varier l'angle  $\theta$ , le passage par le point d'intersection de l'axe  $\Delta$  avec le cercle des conformations (qui représente une conformation achirale) correspond à un point d'annulation et d'inversion du pouvoir rotatoire lié au racémique dynamique. Pour chaque axe  $\Delta$ , il y a deux points d'intersection avec le cercle des conformations correspondant à deux conformations achirales. Donc quel que soit le nombre d'axes de symétrie  $\Delta$ , une molécule mobile optiquement inactive aura toujours un nombre pair de conformations achirales<sup>(4)</sup>, d'où la règle de parité : **une molécule mobile optiquement inactive possède toujours un nombre pair de conformations achirales à côté d'une infinité de conformations chirales énantiomères deux à deux**. Cette règle est une conséquence du fait qu'une molécule chirale existe toujours théoriquement sous la forme d'une paire d'énantiomères.

Le cercle des conformations est donc un moyen efficace pour comprendre dans le détail la chiralité et l'activité optique des molécules mobiles.

L'auteur remercie avec gratitude le professeur Alain Fruchier de l'École Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier pour ses suggestions et les discussions que nous avons eues sur ce sujet, ainsi que pour l'exécution des figures de cet article.

### Notes et références

- (1) Le lecteur qui n'est pas familiarisé avec la théorie des groupes ponctuels de symétrie appliquée à la stéréochimie peut se reporter à : Collet A., Crassous J., Dutasta J.-P., Guy L., *Molécules chirales*, EDP Sciences/CNRS Éditions, 2006, p. 45-54.
- (2) Une molécule mobile, par suite de rotation autour de certaines de ses liaisons, existe dans plusieurs conformations.
- (3) Le terme *conformère* est généralement réservé à un isomère de conformation correspondant à un minimum d'énergie.
- (4) Le cas d'un atome d'azote asymétriquement substitué qui s'inverse est différent. Avec l'atome d'azote, on passe d'un énantiomère à l'autre par un seul intermédiaire plan achiral. Il ne s'agit pas d'un équilibre conformationnel mais d'une inversion de configuration.
- [1] Cahn R.S., Ingold C.K., Prelog V., Specification of molecular chirality, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1966**, *5*, p. 385.
- [2] Klyne W., Prelog V., Description of steric relationships across single bonds, *Experientia*, **1960**, *16*, p. 521.
- [3] Fantoni R., van Helroort K., Knippers W., Reuss J., Direct observation of torsional levels in Raman spectra of C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, *Chem. Phys.*, **1986**, *110*, p. 1.
- [4] Dunlap B.I., Cook M., LCAO-X $\alpha$  calculations of rotational energy barriers. Prototypes of chemical reactions, *Int. J. Quantum Chem.*, **1986**, *29*, p. 767.
- [5] Dosen-Micovic L., Jeremic D., Allinger N.L., Treatment of electrostatic effects within the molecular mechanics method, *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, *105*, p. 1723.
- [6] Almennigen A., Bastiansen O., Fernholt L., Cyvin B.N., Cyvin S.J., Samdal S., Structure and barrier of internal rotation of biphenyl derivatives in the gaseous state. Part 1. The molecular structure and normal coordinate analysis of normal biphenyl and perdeuterated biphenyl, *J. Mol. Struct.*, **1985**, *128*, p. 59.
- [7] Brock C.P., Minton R.P., Systematic effects of crystal-packing forces: Biphenyl fragments with H atoms in all four ortho positions, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, *111*, p. 4586.
- [8] Christie G.H., Kenner J.H., The molecular configurations of polynuclear aromatic compounds. Part 1. The resolution of  $\gamma$ -6:6'-dinitro- and 4:6:4':6'-tetranitro-diphenic acids into optically active components, *J. Chem. Soc. Trans.*, **1922**, *121*, p. 614.
- [9] Carriera L.A., Determination of the torsional potential function of 1,3-butadiene, *J. Chem. Phys.*, **1975**, *62*, p. 3851.
- [10] Lambert J.B., Nienhuis R.J., Finzel R.B., The influence of anisotropic motion on the barrier to methyl rotation in *p*-toluenes, *J. Phys. Chem.*, **1981**, *85*, p. 1170.
- [11] Haaland A., Molecular structure and bonding in the 3d metallocenes, *Acc. Chem. Res.*, **1979**, *12*, p. 415.
- [12] Schlögl K., Configurational and conformational studies in the metallocene field, *Pure Appl. Chem.*, **1970**, *23*, p. 413.
- [13] Eliel E.L., Wilen S.H., *Stéréochimie des composés organiques*, Tec & Doc, **1996**, p. 701.
- [14] Bucourt R., The torsion angle concept in conformational analysis, *Topics in Stereochemistry*, E.L. Eliel, N.L. Allinger (eds), Wiley, **1974**, vol. 8, p. 159-224.
- [15] Toromanoff E., Bucourt R., Analyse conformationnelle : la détermination des conformères primaires de réaction à l'aide de la notation des angles de torsion, *Tetrahedron Letters*, **1976**, p. 3523.



**Valdo Pellegrin**

est maître de conférence honoraire de l'École Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier\*.

\* École Nationale Supérieure de Chimie, 403 rue Floréal, F-34090 Montpellier. Courriel : pellegrin.valdo@wanadoo.fr



**L'Union des professeurs de physique et de chimie**  
*Une association d'enseignants au service des enseignants*  
[www.udppc.asso.fr](http://www.udppc.asso.fr)

**CONSULTEZ BupDoc**  
<http://udppc.asso.fr/bupdoc>



**CONGRÈS**  
Orléans  
27-30 oct.  
2013

**ENVOYEZ DES ARTICLES**  
[lebup.secretaire@udppc.asso.fr](mailto:lebup.secretaire@udppc.asso.fr)

**Le Bup**  
une revue scientifique  
Tous les Bup  
de 1907 à ce jour  
**en téléchargement gratuit**  
pour toute adhésion  
et abonnement  
[abonnement@udppc.asso.fr](mailto:abonnement@udppc.asso.fr)

Siège social et courrier : 42, rue Saint-Jacques - 75005 PARIS  
 Tél. : 01 40 46 83 80 - Fax : 01 46 34 76 61  
<http://www.udppc.asso.fr>