

## Faut-il brûler le carbone asymétrique ?...

### APPORT DE LA PENTACOORDINATION D'UN ELEMENT, EN VUE D'UN ENSEIGNEMENT ELARGI DE LA STEREOCHIMIE

par Jean-François BRAZIER,  
département de Chimie,  
Université Paul-Sabatier, 31062 Toulouse Cedex.

---

*Cet article a été rédigé en hommage à la mémoire de M. F. Mathis, qui fut, jusqu'à sa mort brutale en février 1984, le directeur du « Laboratoire des Hétérocycles du Phosphore et de l'Azote », et responsable de la Préparation à l'Agrégation de Chimie à l'Université Paul-Sabatier.*

*Il présida, par ailleurs, le jury de thèse de l'auteur [11], qui a fait siennes nombre de propositions émises lors de la soutenance, entre autres celles d'un « patron » que caractérisaient tout à la fois, une vive intelligence, une vaste culture scientifique, une grande modestie et un attachement profond à la qualité des relations entre les personnes.*

#### Résumé :

A partir du constat du poids exagéré pris par le carbone tétracovalent comme support de l'enseignement de la stéréochimie — en particulier dans le Premier Cycle des Universités et les classes préparatoires — l'auteur propose l'utilisation de la pentacoordination et de la géométrie bipyramide trigonale, pour une présentation élargie de la stéréochimie : décompte des isomères, isomérisation permutatoire, stéréolabilité et possibilité d'interconversion. La complexité accrue des situations rend nécessaire l'emploi de graphes topologiques. Contrairement au tétraèdre du carbone, la bipyramide trigonale est potentiellement non rigide : la possibilité d'interconversion entre stéréoisomères par un apport d'énergie limité, met en lumière les limites de la distinction entre conformère et stéréoisomère.

A une stéréochimie du carbone réduite à deux énantiomères et statique — la racémisation d'un carbone chiral ne peut s'envisager sans rupture effective de liaison —, la pentacoordination permet d'opposer une stéréochimie beaucoup plus riche et fondamentalement dynamique par suite de la faible énergie nécessaire aux transformations.

A la lecture des livres de stéréochimie en langue française ou des ouvrages traitant de cette spécialité dans un ensemble plus vaste — livres de chimie destinés aux élèves des Classes Préparatoires ou aux étudiants du Premier Cycle des Universités par exemple — on ne peut qu'être frappé par la présence envahissante de l'atome de carbone, comme s'il était le seul à pouvoir occuper, avec son tétraèdre, l'espace à trois dimensions !

L'histoire peut, sans doute, fournir une explication à cette situation, dans la mesure où la chimie — par excellence science de la matière, donc du volume, et pourtant restée si longtemps en deux dimensions — est sortie du plan du papier avec le carbone tétraédrique de LE BEL et VAN'T HOFF (1874). Moins de vingt ans plus tard, la chimie minérale fait de même, et avec quel éclat, dans la théorie des complexes de WERNER (1893). Mais la chimie organique, par son formidable développement des années 1880-1930, avec l'accès à des molécules à grand nombre d'atomes et la synthèse de molécules biologiques dotées d'activité optique, accentue encore son emprise sur la stéréochimie. Jusqu'aux hétéro-éléments de plus en plus variés, dont l'indice de coordination ne dépasse jamais quatre et dont la stéréochimie se coule, de ce fait, aisément dans le moule de la tétravalence.

S'il est peut-être judicieux que les premières expériences des élèves du Second Degré en matière de stéréochimie se fassent avec le carbone « chiral » — qui tend heureusement à perdre de plus en plus le qualificatif « asymétrique » — (cf. annexe 1), il paraît anormal d'en rester là avec les étudiants et élèves évoqués précédemment, pour lesquels une présentation plus ouverte de cette discipline serait bénéfique. Ne parlons pas des niveaux licence ou maîtrise, pour lesquels un enseignement unique de stéréochimie — qui ne serait ni succursale de la chimie organique, ni annexe de la chimie inorganique — obligerait à une généralisation des concepts et éviterait bien des redites.

## LA PENTACOORDINATION.

### A. Définitions.

Le constat précédent, ainsi qu'un travail de recherche déjà ancien en stéréochimie du phosphore pentavalent [11], nous amènent à proposer d'augmenter d'une unité le nombre de liaisons engagées par l'atome central de la structure étudiée, c'est-à-dire de passer à un élément M pentalié ou pentaradié. Dans l'approche la plus générale, nous avons affaire à l'entité  $M L_1 L_2 L_3 L_4 L_5$ , dans laquelle interviennent, autour de M, cinq maximums de densité électronique assurant la liaison des cinq restes ou ligands  $L_1 \dots L_5$ . On peut remarquer au passage qu'il suffit d'assimiler L à un élément d'électronégativité nulle



édifices du type  $ML_5$  où M est un élément du groupe V, adoptent, exception faite de  $Sb(C_6H_5)_5$ , la géométrie BPT.

Il est par ailleurs évident que, dès que l'on se tourne vers des modèles du type  $M L_1 L_2 L_3 L_4 L_5$ , les déterminations structurales aboutissent à des BPT privées de toute symétrie et affectées de déformations, celles-ci pouvant même les rendre proches de la PBC (ou parfois du coin tors).

## 2. CARACTÈRES PARTICULIERS DE LA BIPYRAMIDE TRIGONALE.

### a) Liaisons.

La fig. 1, qui représente la structure bipyramide trigonale (BPT) régulière adoptée par une molécule  $ML_5$ , met immédiatement en évidence la répartition des cinq liaisons en deux groupes : deux liaisons opposées, à  $180^\circ$ , dites « axiales », et, dans un plan perpendiculaire, trois liaisons à  $120^\circ$  les unes par rapport aux autres, dites « équatoriales ».

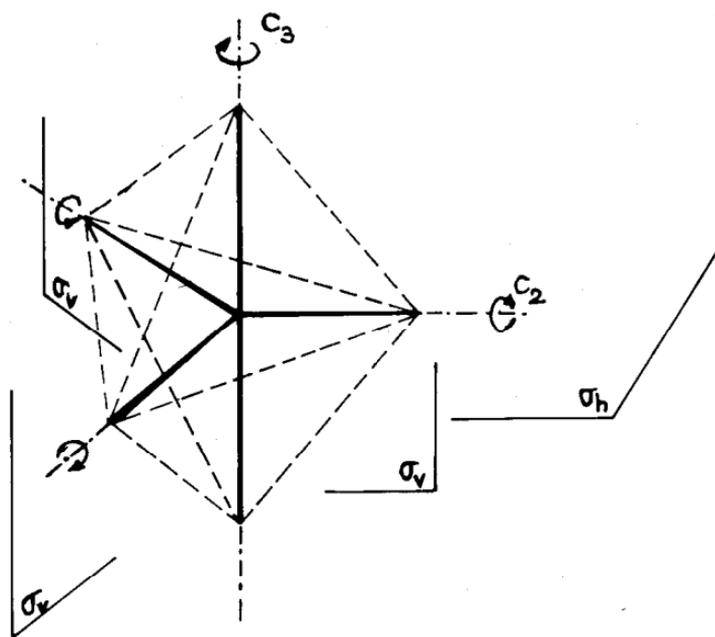


Fig. 1. — La bipyramide trigonale et ses éléments de symétrie.

La BPT appartient au groupe de symétrie  $D_{3h}$ , caractérisé par les éléments de symétrie suivants :  $C_3$ ,  $3 C_2$ ,  $\sigma_h$ ,  $3 \sigma_v$ . Une particularité essentielle de cette structure réside dans l'impossibilité

de réaliser une opération de symétrie échangeant une liaison axiale et une liaison équatoriale.

La distinction entre liaisons axiales et équatoriales trouve de nombreuses vérifications expérimentales, faisant appel à des méthodes physiques variées :

- la diffraction de rayons X ou d'électrons, la spectrographie de micro-ondes, permettent d'attribuer une plus grande longueur aux liaisons axiales ;
- les constantes de force de vibration de valence sont plus fortes pour les liaisons équatoriales, puisqu'il leur correspond des fréquences de vibration dans l'infrarouge plus élevées ;
- la résonance magnétique nucléaire de  $^1\text{H}$ ,  $^{19}\text{F}$ , confirme également la différence de nature entre liaisons : ainsi, la constante de couplage entre noyaux de phosphore  $^{31}\text{P}$  et de fluor  $^{19}\text{F}$ ,  $J_{\text{P-F}(eq)}$  est toujours supérieure à  $J_{\text{P-F}(ax)}$  dans les nombreux exemples connus.

#### b) Contraintes d'électronégativité.

La distinction précédente entre liaisons introduit immédiatement l'existence d'une isomérisation possible pour une entité  $\text{MX}_4\text{Z}$ , l'atome ou groupe Z pouvant, *a priori*, occuper indifféremment une position axiale ou une position équatoriale. La répartition des éléments entourant l'atome central sur les différentes positions de la BPT en fonction de leur électronégativité, vient heureusement simplifier le problème : dans l'état fondamental, cette répartition est telle que les atomes les moins électronégatifs occupent préférentiellement le plan équatorial, et sont souvent qualifiés de peu « apicophiles ». Cette règle, dégagée expérimentalement pour les éléments du groupe V par décompte de diastéréo-isomères (tout particulièrement à partir des spectres de RMN à température variable - voir par exemple [1]) a été confirmée pour la plupart des BPT. Différents arguments, issus de plusieurs approches théoriques, viennent étayer cette règle et rendent compte des propriétés de liaisons précédentes.

#### C. Dénombrement des isomères d'une constitution pentacoordonnée.

L'étude stéréochimique des molécules construites autour d'un élément central pentacoordonné doit commencer en abordant le problème général du dénombrement des stéréo-isomères d'une BPT construite autour de cet élément à l'aide de cinq restes identiques mais discernables : cette dernière restriction, qui conduit à une situation purement hypothétique, a pour but de permettre

de repérer l'occupation des différentes positions de la BPT sans introduire aucune contrainte génératrice de déformations. Toutes les entités envisagées seront ainsi de même niveau énergétique.

### 1. CAS GÉNÉRAL D'UN ATOME DE COORDINATION $n$ .

Le terme général « stéréo-isomère » s'applique aux différents arrangements des atomes dans les molécules ou les ions de même constitution. Cependant, les stéréo-isomères envisagés ici constituent une classe particulière et sont souvent dénommés « isomères polytopes ou permutationnels » : ils se déduisent en effet les uns des autres par permutation des positions occupées par les cinq restes. Ces stéréo-isomères seront, pour une constitution donnée, les arrangements spatiaux, assimilés à des polyèdres réguliers, dont les sommets sont définis par les positions des atomes liés.

Le dénombrement des I stéréo-isomères possibles de l'édifice construit autour d'un atome de coordination  $n$ , dans une géométrie donnée à  $n$  sommets, peut se faire à l'aide de la formule de

POLYA : 
$$I = \frac{n!}{h_r}$$
,  $n$  étant aussi le nombre de ligands (identiques

et discernables),  $h_r$  l'ordre du sous-groupe des rotations du groupe de symétrie auquel appartient le polyèdre envisagé. Quelques précisions vont permettre de percevoir l'origine de cette formule et comment l'utiliser.

Le numérateur correspond au nombre total de dispositions possibles des  $n$  restes sur les  $n$  sites d'un polyèdre occupant une position donnée dans un référentiel. Le chimiste pouvant confondre toutes les molécules rendues superposables par une rotation, il n'y a donc pas lieu de distinguer dans notre décompte deux édifices se déduisant l'un de l'autre par une rotation, ce qui explique qu'on divise par  $h_r$ , et supprime par-là même, toute référence à des directions privilégiées de l'espace (fig. 2).

Pour s'exprimer différemment, en admettant qu'on utilise pour la répartition de ces  $n$  ligands un polyèdre déformé et totalement dépourvu d'éléments de symétrie, on obtiendrait alors  $n!$  possibilités différentes : la rotation d'une quelconque des réparations sur les sommets du polyèdre conduit en effet alors à des structures non identiques.

### 2. CAS DE LA BPT.

Matérialisons l'opération de dénombrement dans le cas de la BPT : on a pour ce polyèdre  $n = 5$ , donc  $n! = 120$ , et le décompte des axes de rotation dans la symétrie  $D_{3h}$  donne

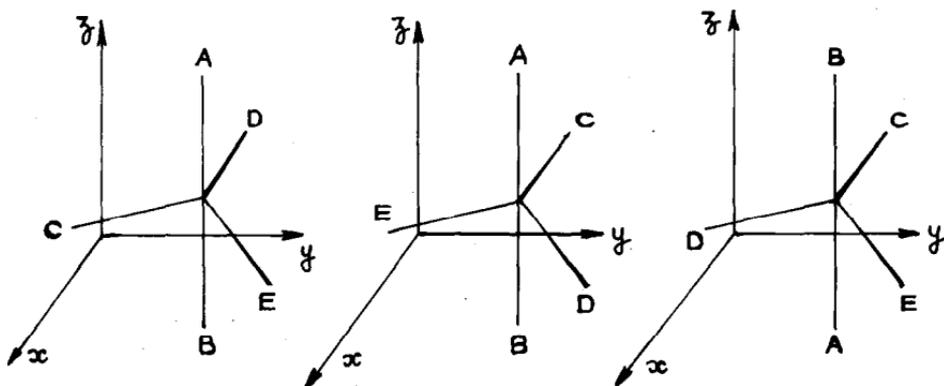


Fig. 2. — La rotation apparente d'une molécule, obtenue par permutation des restes sur les différents sites, n'engendre pas un édifice nouveau si cette molécule est dotée de l'axe de symétrie correspondant.

$h_r = 6$  (cf. note). Il faut donc s'attendre à obtenir, dans le cas le plus général de structure pentacoordonnée BPT :

$$I = \frac{120}{6} = 20 \text{ isomères.}$$

On prend toute la mesure de la complexité introduite en passant de la tétracoordination ( $T_d$ ) à la pentacoordination ( $D_{3h}$ ) par la seule addition d'une cinquième direction dans l'espace.

Le lecteur intéressé trouvera en annexe 3, l'application de la même méthode au dénombrement des isomères d'une constitution tétracoordonnée tétraédrique ( $n = 4$ ,  $n! = 24$ , symétrie  $T_d$ ,  $h_r = 12$ ,  $I = 2$ ), d'une constitution pentacoordonnée PBC ( $n = 5$ ,  $n! = 120$ , symétrie  $C_{4v}$ ,  $h_r = 4$ ,  $I = 30$ ) ou d'une constitution hexacoordonnée octaédrique ( $n = 6$ ,  $n! = 720$ , symétrie  $O_h$ ,  $h_r = 24$ ,  $I = 30$ ).

### 3. REPRÉSENTATION CODÉE DE LA BIPYRAMIDE TRIGONALE.

La représentation des deux seules structures énantiomères possibles du carbone s'avère simple, même lorsque l'atome porte les différents groupements qui lui sont liés. Elle est encore faci-

NOTE : On écrirait, de façon condensée, ce décompte :

$$[E, C_3^1, C_3^2, 3 C_2^1]$$

ce qui, plus explicitement, revient à relever la présence des axes de rotation  $C_3^3$ ,  $C_2^2$  — réunis dans la seule opération identité E — un axe  $C_3^1$ , un axe  $C_3^2$  et trois axes  $C_2^1$ , axes qui apparaissent sur la fig. 1.

lité par l'emploi, bien connu maintenant, de la convention (R, S) de CAHN-INGOLD-PRELOG [3] [4], grâce à laquelle il suffit de faire figurer une des lettres R ou S à proximité de la représentation plane de la molécule ou du carbone chiral.

Il est plus délicat de désigner, de manière simple, dix couples d'énantiomères. Pour ce faire, après numérotation des cinq atomes ou groupes dans la séquence de CAHN-INGOLD-PRELOG, la BPT est désignée par les numéros des deux ligands axiaux. De plus, on surlignera ce symbole si, lorsqu'on examine la séquence des numéros du plan équatorial en tournant dans le sens des aiguilles d'une montre, depuis le ligand axial de plus petit numéro, celle-ci se déroule dans l'ordre numérique décroissant. Ainsi, les BPT de la fig. 3 seront-elles respectivement repérées 12 et  $\overline{35}$ . Dans cette

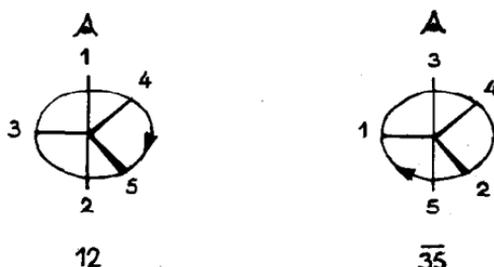


Fig. 3. — Deux exemples de désignation d'une bipyramide trigonale.

notation, les vingt isomères dénombrés précédemment se regroupent en deux familles énantiomères :

12	13	14	15	$\overline{15}$	$\overline{14}$	$\overline{13}$	$\overline{12}$
23	24	25			$\overline{25}$	$\overline{24}$	$\overline{23}$
34	35					$\overline{35}$	$\overline{34}$
45							$\overline{45}$

Ainsi, dans le cas de molécules telles que  $\text{PF}_5$  ou  $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_5$ , à condition de pouvoir identifier chacun des cinq substituants du phosphore ou de l'arsenic, par exemple à l'aide d'une couleur qui lui soit propre, un chimiste pourrait-il dénombrer 20 structures différentes.

#### D. Isomérisation.

##### 1. LA BPT EST UNE STRUCTURE POTENTIELLEMENT NON RIGIDE.

Lorsqu'une entité chimique, de configuration donnée, a été isolée, il y a lieu de se poser la question de sa stabilité configura-

tionnelle en fonction du temps : c'est ainsi, par exemple, que dans la chimie du carbone — toujours elle — on parlera de la stabilité d'un amino-acide optiquement pur en milieu neutre ou acide, et de sa racémisation en milieu basique. L'inversion de configuration d'un carbone chiral résulte toujours de l'intervention d'une rupture de liaison : en effet, placer les quatre liaisons dans un même plan — ce qui serait un autre mode d'accès à l'inversion — supposerait un état de transition démesurément élevé en énergie. En revanche, la chimie des dérivés trialkylés de l'azote  $NR_1R_2R_3$ , également de structure tétraédrique si l'on matérialise la présence du doublet libre (d'ailleurs « stéréochimiquement participant ») permet d'introduire le concept de racémisation sans rupture de liaison : l'inversion du doublet de l'atome d'azote fait passer de l'amine de configuration donnée à son énantiomère et rend compte de l'impossibilité de dédoubler, sauf cas particuliers, de tels composés.

Nous avons vu précédemment qu'en ce qui concerne les structures moléculaires édifiées autour d'un atome central penta-covalent, les déterminations expérimentales donnaient la BPT comme géométrie la plus fréquente. Ceci est en accord avec le résultat de nombreux calculs théoriques qui, parmi les structures possibles, confèrent à la BPT un contenu énergétique minimum. Ceux-ci montrent aussi que la PBC se situe immédiatement au-dessus et qu'en conséquence, un faible apport d'énergie permet d'effectuer la transformation BPT  $\rightarrow$  PBC, pour peu qu'un mécanisme assure cette transformation sans passage par un état de transition élevé.

## 2. LE MÉCANISME DE BERRY.

C'est ce qui est réalisé dans le mécanisme, dit de « pseudo-rotation », proposé par BERRY dès 1960, pour rendre compte d'équivalences entre sites de la BPT observées par diverses spectroscopies. La traduction graphique de ce mécanisme (fig. 4) fait appa-

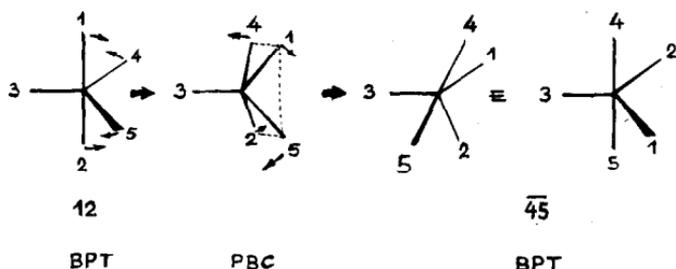
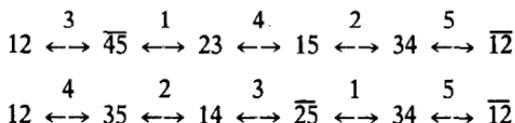


Fig. 4. — Mécanisme de la pseudo-rotation de BERRY.

raître que deux déformations limitées de la BPT, réalisées simultanément — ouverture de l'angle entre liaisons équatoriales 4 et 5, fermeture de l'angle entre liaisons axiales 1 et 2 — permettent de passer, à peu de frais énergétiques, de la BPT à la PBC. A partir de cette PBC, il est possible soit de revenir à la BPT de départ, soit de poursuivre la déformation jusqu'à une nouvelle BPT, « topomère » de la précédente. On remarque que les déformations angulaires du mécanisme de BERRY sont celles de l'un des modes de vibration de  $\text{MX}_5$  (dit de « bending »), mais qu'elles sont accompagnées ici de modifications des longueurs de liaison : raccourcissement de 1 et 2, allongement de 4 et 5. La liaison 3, la seule qui soit maintenue inchangée — elle demeure équatoriale — est appelée « pivot ». Les variations d'angle, respectivement de  $120^\circ$  à  $180^\circ$  et de  $180^\circ$  à  $120^\circ$ , se font en passant par la valeur  $150^\circ$ , caractéristique de la PBC (angle de la liaison axiale avec chacune des quatre liaisons basales).

Puisqu'au départ trois pivots — les trois liaisons équatoriales — étaient disponibles, trois BPT topomères seront accessibles à partir de 12 : 45, 35, 34 (fig. 5). Puisqu'il n'y a aucune raison de s'arrêter en si bon chemin, on ne s'étonnera pas qu'à partir de ces dernières, il soit possible de poursuivre vers d'autres BPT..., et que le recours à des graphes topologiques soit nécessaire pour ordonner ces transformations : le diagramme de type « généalogique » (fig. 6) ou le graphe (dit de LÉVI-DESARGUES) (fig. 7) font apparaître que les vingt stéréo-isomères dénombrés précédemment sont transformables les uns en les autres, par suite de ce comportement original de la BPT, à savoir sa « non-rigidité » stéréochimique. Les vingt sommets du graphe de la fig. 7, baptisé par son auteur « hexa-astérane », sont occupés par les vingt BPT topomères d'une même constitution chimique ; ces vingt sommets ont les mêmes propriétés, en particulier une connectivité égale à trois. Sur les trente arêtes de l'hexa-astérane sont situées les trente PBC intermédiaires dans ces transformations. A partir d'une BPT quelconque, on peut atteindre chacune des dix-neuf autres par un nombre maximum de cinq « BERRY », utilisant successivement les cinq liaisons comme pivot.

On vérifie aussi que cinq « BERRY » assurent l'inversion de configuration d'un isomère quelconque  $ij$  en son énantiomère  $\bar{i}\bar{j}$ , à condition de faire appel à cinq pivots successifs différents. Par exemple, parmi six transformations  $12 \rightleftharpoons \bar{1}\bar{2}$  possibles, on peut repérer :



### 3. ASPECT ÉNERGÉTIQUE.

Rappelons que les isomérisations permutacionnelles envisagées jusqu'à présent ont trait à des entités  $\text{MX}_1 \text{X}_2 \text{X}_3 \text{X}_4 \text{X}_5$ , c'est-

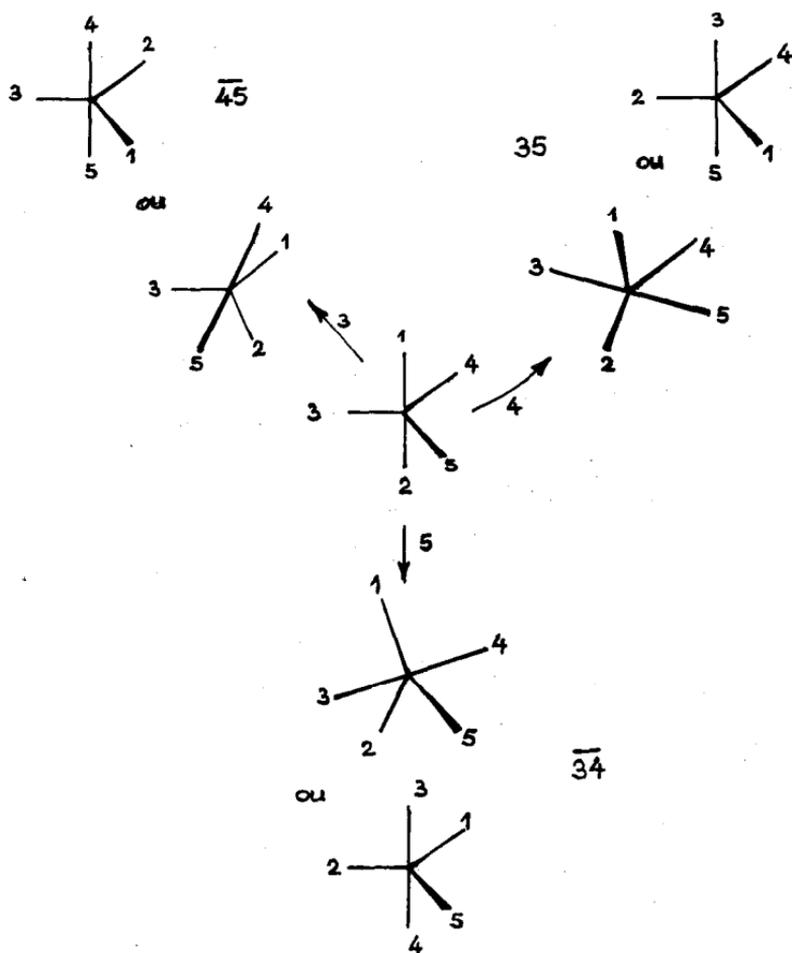


Fig. 5. — Transformation de la bipyramide trigonale 12 en ses trois voisines immédiates.

à-dire que les cinq restes X portés par l'atome central sont de même nature chimique mais rendus discernables : il est ainsi possible de repérer leur position sur la BPT, tout en conservant un même niveau énergétique à toutes les structures rencontrées. En conséquence, si l'on veut traduire en graphique énergétique le premier passage  $12 \leftrightarrow \bar{12}$  décrit préalablement, on obtient (fig. 8) :



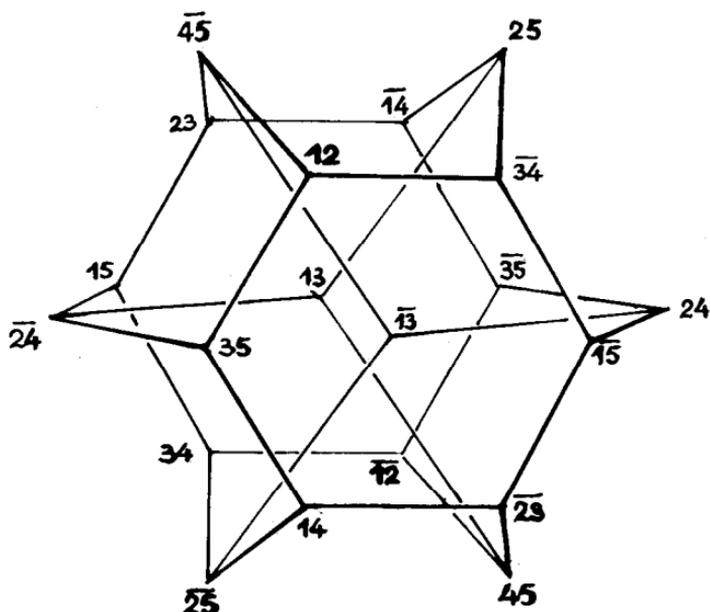


Fig. 7. — Corrélation des BPT accessibles à partir de 12 (diagramme de LÉVI-DESARGUES).

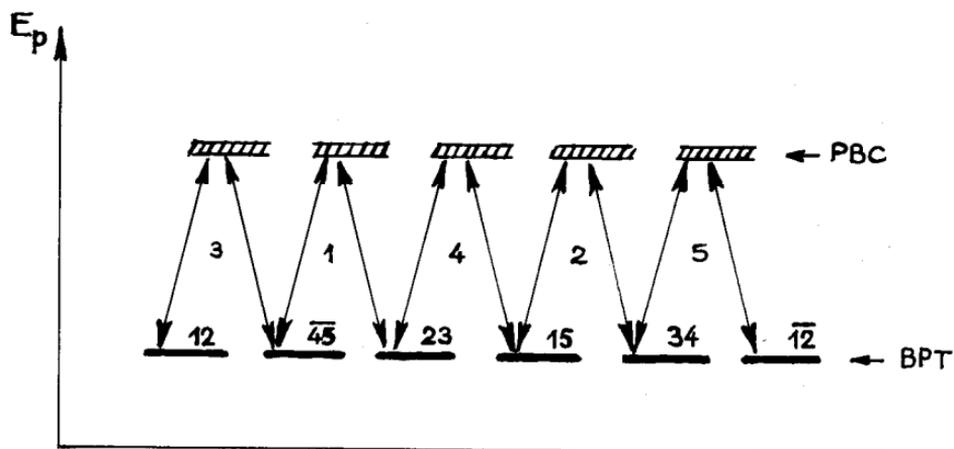


Fig. 8. — Diagramme énergétique de la transformation  $12 \rightleftharpoons \bar{12}$  : toutes les PBC sont de même niveau.

Plaçons-nous maintenant dans le cas d'un atome central pentacoordonné entouré de restes différant cette fois par la nature chimique : on conçoit que, compte tenu de l'intervention des contraintes d'électronégativité (*cf.* B. 2 b), les dix BPT se placent alors à des niveaux énergétiques différents, d'autant plus hautes en énergie qu'interviennent davantage de violations de la règle d'électronégativité. L'isomérisation précédente peut se traduire alors par un graphique du genre de celui de la fig. 9, la BTP 12 ayant été arbitrairement prise comme état fondamental.

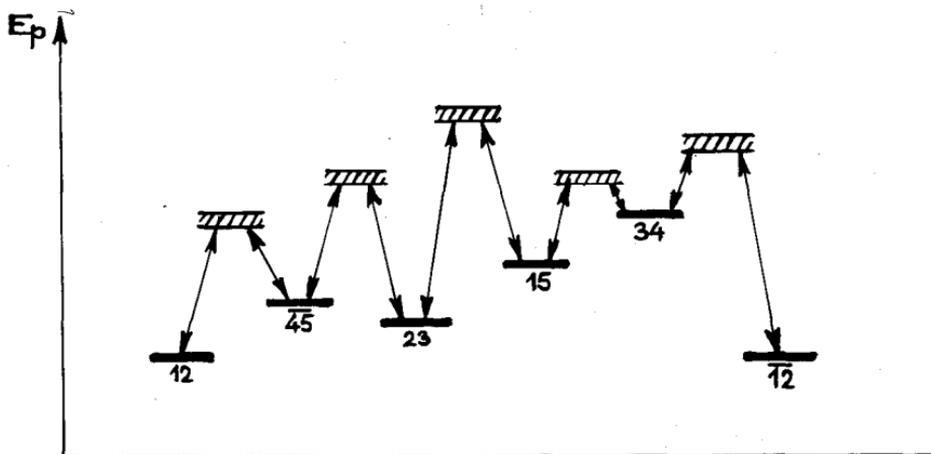


Fig. 9. — Diagramme énergétique de la même transformation : les PBC et les BPT intermédiaires sont de niveaux différents.

Remarquons que :

- les flèches des fig. 8 et 9 sont à double pointe, en application du principe de microréversibilité à la pseudorotation de BERRY,
- la proposition de passage par une PBC lors de la transformation d'une BPT en une autre, constitue seulement une hypothèse raisonnable, sans qu'il soit possible d'affirmer qu'il s'agisse là d'un état de transition ou d'un état intermédiaire,
- le graphe de la fig. 7 se révèle encore utile, sous l'aspect énergétique, en permettant de se rendre compte qu'un itinéraire plus long — par exemple sept pseudorotations de BERRY au lieu de cinq — faciliterait une transformation  $12 \leftrightarrow 12$ , donc la rendrait plus probable, par suite de l'absence dans la séquence des pseudorotations, de BPT intermédiaires hautes en énergie.

### E. Limites de la distinction entre configuration et conformation.

La distinction entre configuration et conformation est sans équivoque en stéréochimie du carbone : on passe en effet d'une conformation à une autre par des modifications d'angles ou d'angles-dièdres, entraînées par des rotations autour des liaisons, à la suite d'apports d'énergie minimales, alors qu'un changement de configuration sans rupture de liaison exigerait nécessairement, comme nous l'avons vu précédemment, une énergie d'activation élevée. Il n'y a donc pas de confusions possibles entre les phénomènes, caractérisés par des barrières énergétiques très différentes en ordre de grandeur.

En ce qui concerne un atome pentacoordonné, on constate qu'un apport d'énergie limité rend possible tout à la fois un changement de conformation moléculaire et la transformation d'un stéréoisomère en un autre de configuration différente. L'existence de barrières énergétiques de hauteurs ainsi comparables et faibles, conduit à un comportement moléculaire beaucoup plus « fluctuant ». Ceci explique aussi que ce soit seulement à température basse, ou même très basse, qu'il devienne possible d'attribuer une configuration précise à un édifice moléculaire donné, à moins qu'il ne soit fait appel à des environnements de l'atome central introduisant de fortes contraintes d'électronégativité ou à des tensions dues à la cyclisation.

Faut-il, reprenant en conclusion l'interrogation quelque peu iconoclaste de notre titre, « brûler le carbone asymétrique » ? Certainement, à notre sens tout au moins, et ce dans les différents cas de figure :

- dans le second degré, pour le remplacer définitivement par le « carbone chiral » : certes, il ne saurait être question d'aller plus loin qu'une introduction à la notion de chiralité, donc à partir d'une situation simple, et la tétracoordination remplit bien ce rôle, mais l'emploi du mot « asymétrique » conduit à bien des interrogations dans la suite, lors de la rencontre de molécules dotées d'axes de symétrie et néanmoins chirales,
- dans l'enseignement universitaire, pour généraliser dès que possible la relation entre symétrie moléculaire et pouvoir rotatoire : le carbone n'apparaît plus alors que comme le modeste cas particulier déjà connu, et les situations délicates (carbone spiranique, carbures alléniques) sont résolues sans difficultés. La pentacoordination peut intervenir alors pour révéler qu'un tel centre de chiralité entraîne la présence possible de dix couples d'énantiomères, par ailleurs proches par les niveaux d'énergie, ce qui ouvre la possibilité, par la pseudorotation, d'une stéréochimie dynamique originale. Cette dernière s'avè-

rera particulièrement utile à connaître en chimie de coordination, pour l'étude dynamique des complexes des métaux de transition pentacoordonnée [5], ou en biochimie pour la compréhension des mécanismes réactionnels de la substitution nucléophile dans les esters phosphoriques [6].

#### **Remerciements.**

Cet article est amicalement dédié à R. WOLF, directeur de recherches au C.N.R.S., qui fut le premier dans notre laboratoire à percevoir tout l'intérêt de la recherche sur les éléments pentacoordonnés, et demeure, dans de nombreux secteurs de la chimie du phosphore, un animateur passionné et enthousiaste. La présente rédaction doit beaucoup au travail initial réalisé avec lui (documentation, discussion critique,...) : qu'il en soit remercié.

Je remercie également mes collègues G. LÉVY et M. SANCHEZ pour leur lecture critique de ce texte et pour les améliorations qui en ont résulté.

---

## BIBLIOGRAPHIE SOMMAIRE

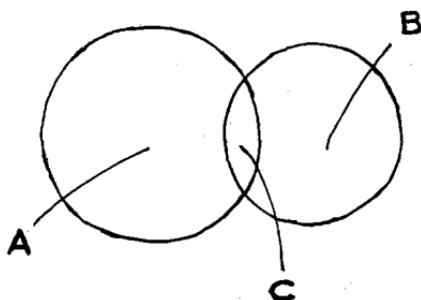
- 
- [1] J. SALA-PALA. — B.U.P. novembre 1982, n° 648, p. 201.
- [2] G. FONTAINE. — B.U.P. février 1977, n° 591, p. 559.
- [3] H. STAHL-LARIVIÈRE. — B.U.P. mai 1983, n° 654, p. 1047.
- [4] C. DUFOUR. — B.U.P. décembre 1984, n° 669, p. 341.
- [5] K. F. PURCELL et J. C. KOTZ. — « *Inorganic Chemistry* », W. B. Saunders Cy, Philadelphia, 1977, p. 596.
- [6] D. E. METZLER. — « *Biochemistry, the chemical reactions of living cells* », Academic Press, New-York, 1977, p. 383.
- [7] K. MISLOW. — « *Introduction to stereochemistry* », W. A. Benjamin, New-York, 1966.
- [8] H. KAGAN. — « *La stéréochimie organique* », P.U.F. coll. Sup., Paris, 1975.
- [9] J. L. PIERRE. — « *Principes de stéréochimie organique statique* », Armand Colin, Paris, 1971.
- [10] D. F. MOWERY. — *J. Chem. Educ.*, 46 (5), 269 (1969).
- [11] J. F. BRAZIER. — « *Isoméries et flexibilité moléculaire autour d'un atome pentacoordonné. Sur vingt spiroposphoranes isomères, à cinq centres chiraux, dérivant de l'éphédrine* ». Thèse de l'Université Paul-Sabatier, Toulouse, 1973.
- 

## POUR EN SAVOIR PLUS

- 
- A. G. McKENNA et J. F. McKENNA. — *J. Chem. Educ.*, 61 (9) 771 (1984).
- I. UGI et F. RAMIREZ. — *Chem. in Britain*, 8 (5) 198 (1972).
- K. MISLOW. — *Accounts in Chem. Res.*, 3 (10) 321 (1970).
- I. UGI, D. MARQUARDING, H. KLUSACEK, P. GILLESPIE et F. RAMIREZ. — *Accounts in Chem. Res.*, 4 (8) 288 (1971).
- R. LUCKENBACH. — *Dynamic stereochemistry of pentaco-ordinated phosphorus and related elements*, Georg Thieme, Stuttgart, 1973.
-

## ANNEXE 1

La lecture des pages relatives à la stéréochimie du carbone montre que ce dernier, quand il était qualifié d' « asymétrique », devient de plus en plus fréquemment « chiral » : ces deux mots ne nous semblant pas pouvoir être employés de manière interchangeable, il n'est pas sans intérêt de les situer l'un par rapport à l'autre, à l'aide du petit schéma ci-après qui devrait préciser leurs significations respectives.



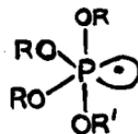
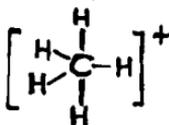
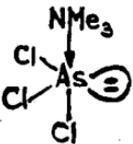
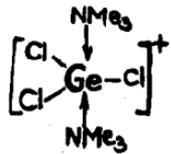
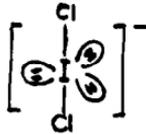
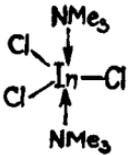
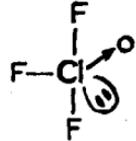
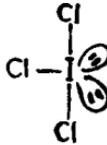
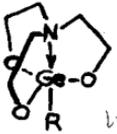
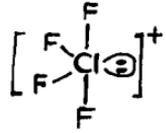
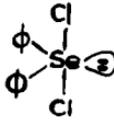
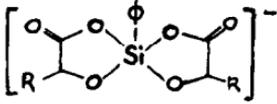
- A ensemble des molécules sur lesquelles on peut faire une opération de symétrie.
- B ensemble des molécules chirales (c'est-à-dire dont l'image dans un miroir n'est pas superposable à l'objet).
- C molécules chirales ayant pour seul élément de symétrie un axe  $C_n$  (dissymétriques).
- B—C ensemble des molécules asymétriques, c'est-à-dire dépourvues de tout élément de symétrie.

Rappelons par ailleurs la condition d'existence de la chiralité : absence d'axe impropre (ou alternant, ou de rotation-réflexion) d'ordre  $n$ , noté  $S_n$ .

Le meilleur ouvrage dans ce domaine, nous paraît être sans conteste le petit livre de K. MISLOW, « *Introduction to stereochemistry* » [7] malheureusement non traduit en français. Voir aussi H. KAGAN [8] ou J.L. PIERRE [9].

La référence [10] contient d'intéressantes réflexions sur les critères de l'activité optique et sur les interactions, à l'échelle macroscopique, d'un rayonnement polarisé avec une solution.

ANNEXE 2



## ANNEXE 3

**DENOMBREMENT DES ISOMERES  
D'UNE CONSTITUTION TETRACORDONNEE TETRAEDRIQUE**

**Axes de rotation :**

- trois axes d'ordre 2 : ceux-ci joignent les milieux de deux arêtes opposées,
- quatre axes d'ordre 3, passant chacun par un sommet du tétraèdre et le centre de la face opposée.

**Ordre du sous-groupe des rotations :**

- 4  $C_3^3$ , 3  $C_2^2$  réunis dans l'opération identité E
- 4  $C_3^1$ , 4  $C_3^2$
- 3  $C_2^1$ .

On écrit de manière abrégée [E, 4  $C_3^1$ , 4  $C_3^2$ , 3  $C_2^1$ ], ce qui conduit à  $h_r = 12$ .

**Nombre d'isomères :**

$$n = 4 \quad n! = 24 \quad I = \frac{n!}{h_r} = \frac{24}{12} = 2.$$

**DENOMBREMENT DES ISOMERES  
D'UNE CONSTITUTION HEXACORDONNEE OCTAEDRIQUE**

**Axes de rotation :**

Pour repérer ceux-ci, il est commode d'inscrire l'octaèdre dans un cube, chaque sommet de l'octaèdre occupant le centre d'une face du cube ;

- six axes d'ordre 2 : ceux-ci passent par les milieux de deux arêtes opposées du cube,
- quatre axes d'ordre 3, coïncidant avec les diagonales du cube,
- trois axes d'ordre 4, passant par les centres de deux faces opposées du cube.

**Ordre du sous-groupe des rotations :**

- 3  $C_4^4$ , 4  $C_3^3$ , 6  $C_2^2$  réunis dans l'opération identité E
- 3  $C_4^1$ , 3  $C_4^2$ , 3  $C_4^3$
- 4  $C_3^1$ , 4  $C_3^2$
- 6  $C_2^1$ .

On écrit [E, 3  $C_4^1$ , 3  $C_4^2$ , 3  $C_4^3$ , 4  $C_3^1$ , 4  $C_3^2$ , 6  $C_2^1$ ] d'où  $h_r = 24$ .

**Nombre d'isomères :**

$$n = 6 \quad n! = 720 \quad I = \frac{720}{24} = 30.$$