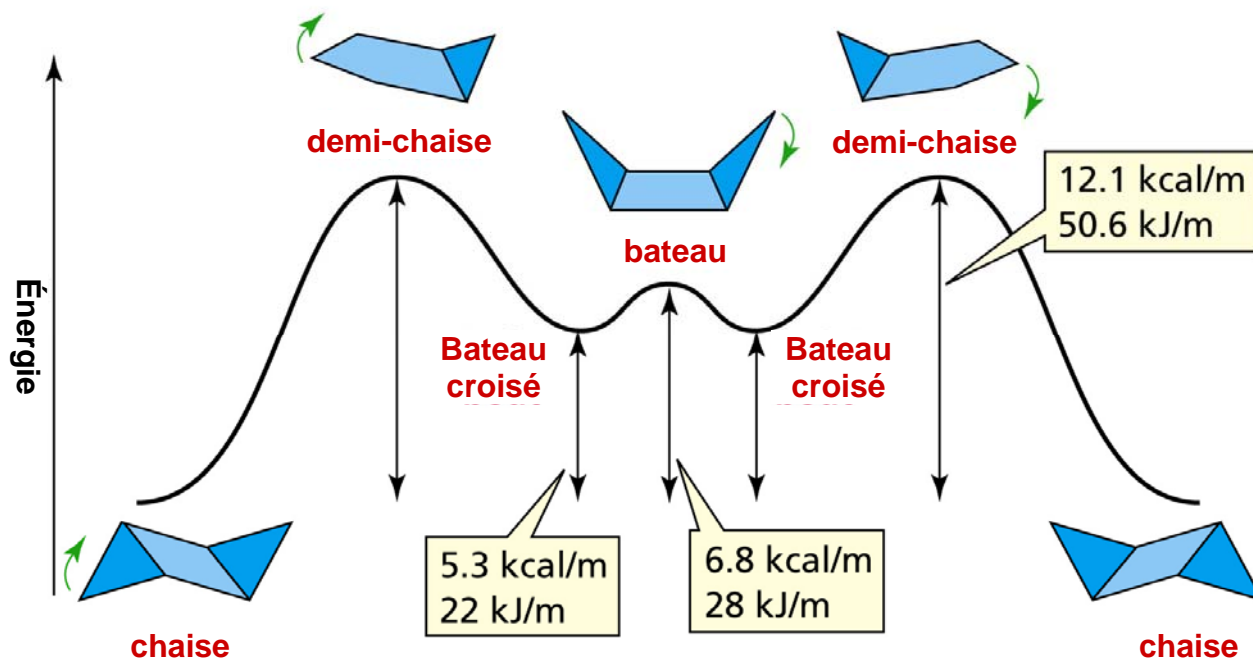


STÉRÉOISOMÉRIE CONFORMATIONNELLE EN SÉRIE CYCLIQUE

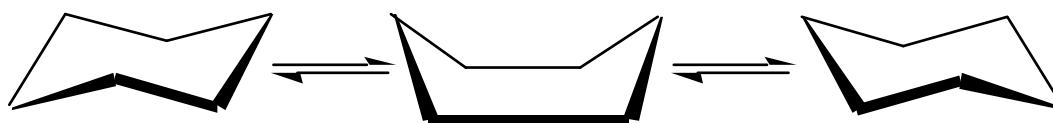
Les conformations du cyclohexane

Le cyclohexane n'est pas un cycle plan. Parmi les très nombreuses conformations envisageables (figure), nous n'étudierons que les conformations chaise et bateau.



Les différentes conformations du cyclohexane

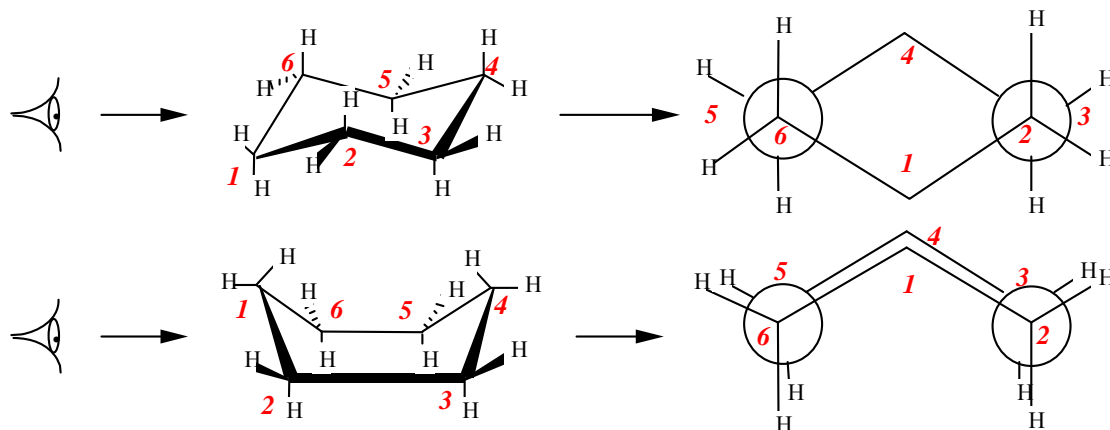
La conformation chaise est de loin la plus stable et représente à elle seule 99% environ de la population des conformères. A température ordinaire il s'établit un équilibre conformationnel entre deux formes chaises limites par inversion rapide du cycle. L'interconversion se fait par passage à la forme bateau.



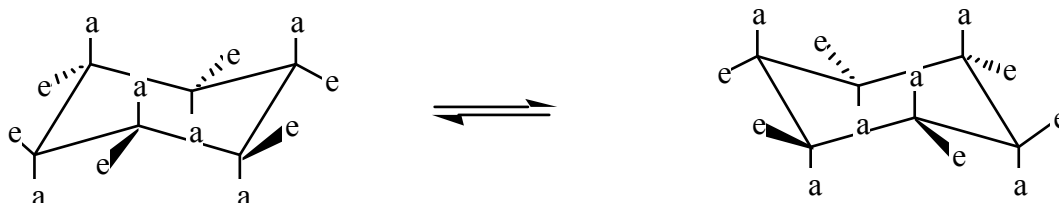
Ces trois conformations ne présentent pas de tension angulaire ($\approx 109^\circ$). Par un mouvement de flexion continu, chaque atome de carbone du cycle peut passer alternativement au-dessus et au dessous du plan moyen de la molécule*.

La conformation chaise qui présente la plus grande symétrie est la forme la plus stable. En projection de Newman, on voit facilement que toutes les liaisons sont en position décalée, dans ce conformère.

* On définit le plan moyen de la molécule comme étant le plan qui passe par le centre de toutes les liaisons C-C formant le cycle.



Dans la conformation chaise, en raison de la symétrie, 6 positions sont axiales (a) et 6 positions sont équatoriales (e). Par interconversion du cycle, les positions axiales deviennent équatoriales et inversement.



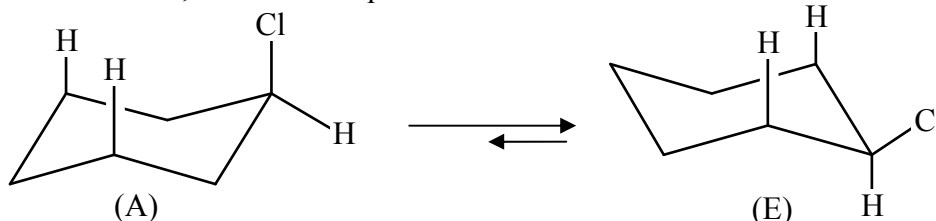
Pour le cyclohexane lui même, cette inversion se produit environ 500 000 fois par seconde, à la température ordinaire.

Molécules de cyclohexane monosubstitué

Lorsqu'on parle d'une molécule de cyclohexane monosubstituée, on est amené à se poser la question de la position du substituant puisqu'il existe deux conformères de forme chaise différents: l'un dans lequel le substituant est en position axiale, l'autre dans lequel le substituant est en position équatoriale.

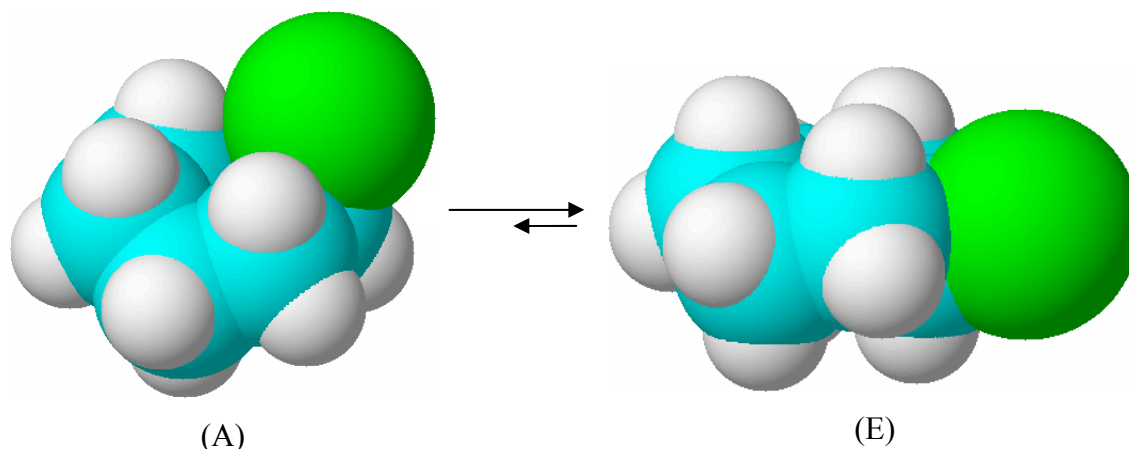
• Cas du chlorocyclohexane ou du méthylcyclohexane:

A température ordinaire, il s'établit l'équilibre conformationnel suivant :



Cependant cet équilibre est toujours en faveur de la forme (E) dans laquelle le substituant est équatorial car, lorsque le substituant est axial sur le carbone 1, il existe des interactions (gêne stérique) entre lui et les atomes axiaux portés par les carbones 3 et 5.

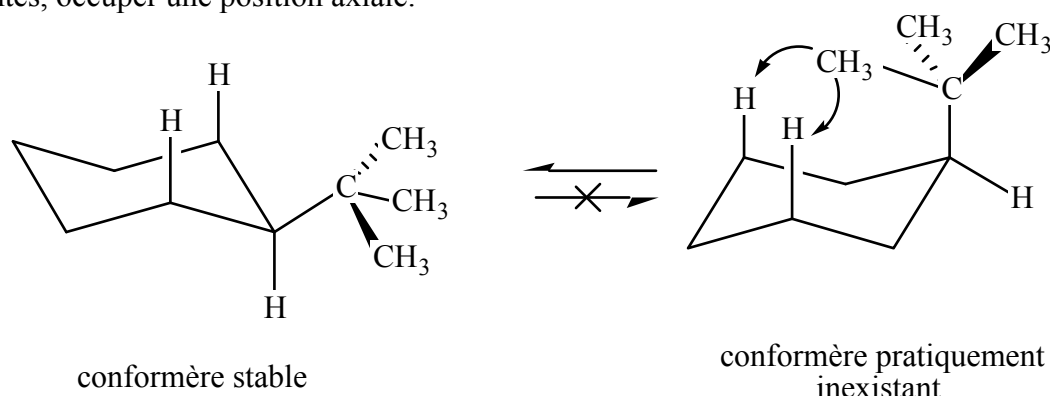
En position équatoriale, un substituant est beaucoup mieux dégagé du reste de la molécule comme le montrent les modèles compacts suivants :



• cas du tert-butylcyclohexane :

La prédominance de la forme où le substituant est équatorial est d'autant plus marquée que ce substituant est volumineux.

Un groupement comme le ter-butyle $-C(CH_3)_3$, ne peut, en raison d'interactions très importantes, occuper une position axiale.



On dit alors que **la conformation de la molécule est bloquée**. A titre indicatif :

- quand le substituant est un groupement méthyle $-CH_3$, il y a statistiquement à l'équilibre, à la température ordinaire, **une** molécule à substituant axial **pour 20** molécules à substituant équatorial

- Avec un groupement ter-butyle $-C(CH_3)_3$ et dans les mêmes conditions, il y a **une** molécule à substituant axial **pour 5000** molécules à substituant équatorial.