

3.3 Analyse conformationnelle de la molécule de cyclohexane

3.3.1 Représentation du cyclohexane

La représentation la plus utilisée du cyclohexane est la projection plane. Dans cette représentation, il faut faire particulièrement attention à respecter quelques règles :

- Les liaisons C-C qui sont en faces l'une de l'autre doivent être parallèles.
- Les substituants en position "haute" sur un carbone en position "haute", ou en position "basse" sur un carbone en position "basse" sont verticaux. On dit qu'ils sont en position **axiale**.
- Les autres substituants sont en position **équatoriale**, la liaison doit être parallèle aux liaisons C-C du cycle mettant en jeu les quatre carbones les plus proches.

Remarque : On peut également, au besoin, utiliser la représentation de NEWMAN pour représenter le cyclohexane.

Dans cette conformation, le cyclohexane est dit en **conformation chaise**. C'est le conformère le plus stable du cyclohexane.

3.3.2 Diagramme énergétique

Le cyclohexane possède 4 conformations différentes : les conformations **chaise**, **bateau**, **croisée**, et **enveloppe**.

Pour le cyclohexane, il n'existe pas de coordonnée réactionnelle évidente, on représente donc un diagramme énergétique sans axe d'abscisse.

Remarque : La barrière d'énergie à franchir pour passer d'une forme chaise à l'autre est donc de l'ordre de $43 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. En ajoutant des substituants autour du cycle carboné, il est donc possible de favoriser un conformère chaise par rapport à l'autre.

3.3.3 Cyclohexane monosubstitué

Lorsque le cyclohexane est substitué, le **conformère chaise le plus stable** est obtenu en plaçant ce **substituant** dans la **position équatoriale**.

On peut mesurer une différence d'énergie potentielle d'environ $7,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ entre les deux conformères substitués par un groupement méthyle.

Remarque : Cette différence d'énergie potentielle peut être expliquée en comparant le cyclohexane monosubstitué au butane. Lorsque le substituant est en position **axiale**, il se forme deux interactions **décalée gauche** ($= 2 \times 3,6 = 7,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), tandis que lorsque le substituant est en position **équatoriale**, il se forme deux interactions **décalée anti**.

Remarque : La différence d'énergie potentielle entre les deux conformères dépend de la nature du substituant introduit.

Différence d'énergie potentielle entre les deux conformères chaise du cyclohexane monosubstitué pour différents substituants.

Groupe -X	$-\text{CH}_3$	$-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	$-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	-Cl	-CN	$-\text{CO}_2\text{H}$
$E_p \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	7,3	9,2	20	2,5	0,8	5,9

3.3.4 Cyclohexane disubstitué

Diastéréoisomérisation : Considérons le **plan moyen du cycle**. Les différents substituants sont soit au-dessus du plan moyen du cycle, soit en-dessous du plan moyen du cycle.

Deux substituants sont en **position relative *cis*** s'ils pointent tous les deux du même côté **du plan moyen du cycle**. Ils sont en **position relative *trans***, s'ils pointent de part et d'autre **du plan moyen du cycle**.

Étude des 1,4-diméthylcyclohexane Si les deux méthyles sont en position *cis*, les deux conformères chaises sont équivalents. En revanche, en position *trans*, il existe une différence d'énergie potentielle de $14,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ entre les deux conformères, à cause de l'apparition de quatre interactions *butane gauche*.

Étude des 1,2-diméthylcyclohexane Si les deux méthyles sont en position *trans*, on mesure une différence d'énergie potentielle de $11,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ entre les deux conformères.