

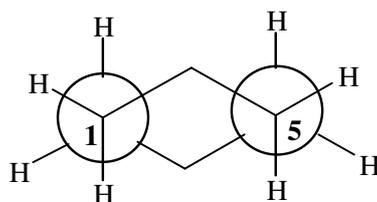
Analyse conformationnelle

Questions :

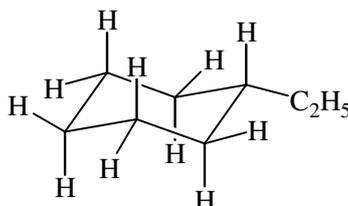
Question 1. Une analyse conformationnelle révèle que la plupart des molécules de pentane sont en conformation antipériplanaire en ce qui concerne la liaison C₂-C₃. Pourquoi ? Cela veut-il dire que la plupart des molécules du pentane, toujours pour C₂-C₃, ne sont **jamais** en conformation synclinale ?

Question 2. Un cyclopentane plan posséderait des angles C-C-C de 108°, soit une valeur presque optimale. Pourtant, les conformations privilégiées de ce composé font apparaître un angle de 104°. Quelle en est l'explication ?

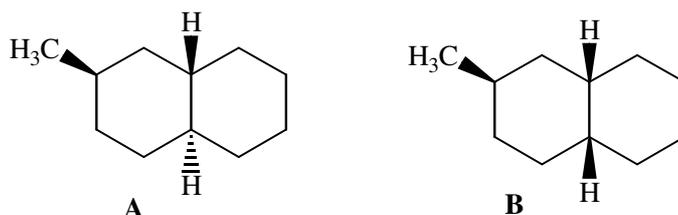
Question 3. Dans cette représentation de Newman du cyclohexane, par rapport à quels atomes les hydrogènes en position axiale sont-ils en anti ? Même question pour les hydrogènes en position équatoriale.



Question 4. Pourquoi l'éthylcyclohexane existe-t-il principalement sous cette forme :

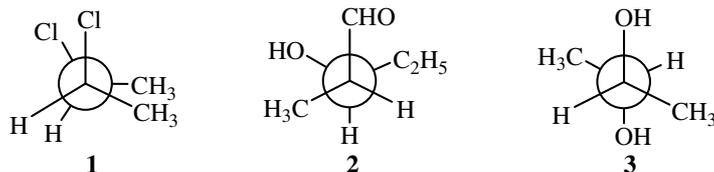


Question 5. Le méthyle de la molécule **A** est-il en position axiale ou équatoriale ? A-t-il la possibilité de passer d'une de ces positions à l'autre par interconversion de **A** ? Quelle est la relation d'isomérisie entre **A** et **B** ? Une interconversion conformationnelle peut-elle transformer **A** en **B** et inversement ?



Exercices :

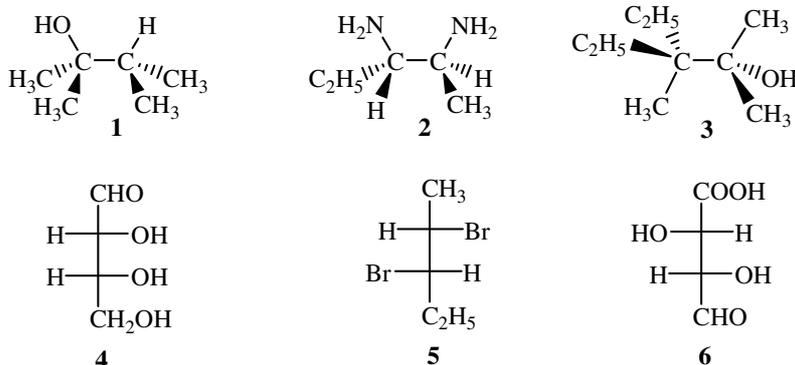
Exercice 1. Indiquer dans quelle conformation (ac, sc, ap ou sp) se trouvent les composés suivants :



Représenter les molécules **1** et **3** dans leur conformation la plus stable.

Exercice 2. Représenter selon Newman (axe C2-C3) :

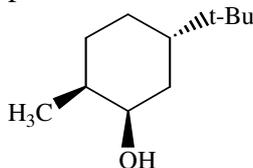
- les molécules **1**, **2**, et **3** en conformation synclinale
- les molécules **4**, **5** et **6** en conformation anticlinale



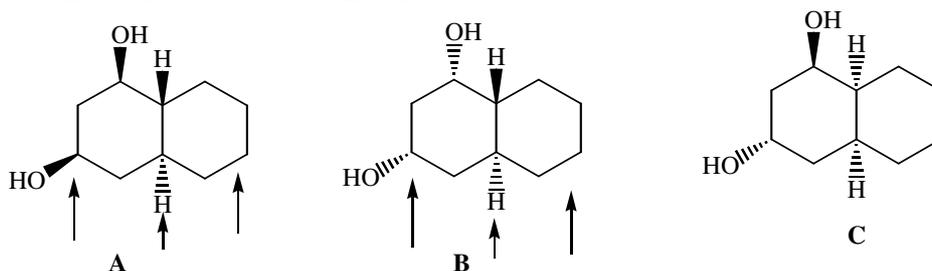
Exercice 3. Indiquer, pour chaque couple **A**, **B** et **C**, l'isomère le plus stable, en supposant que Br occasionne un effet stérique identique à CH₃

- **A** : *cis*- et *trans*-1-bromo-2-méthylcyclohexane
- **B** : *cis*- et *trans*-1-bromo-3-méthylcyclohexane
- **C** : *cis*- et *trans*-1-bromo-4-méthylcyclohexane

Exercice 4. Représenter la conformation privilégiée du composé suivant en détaillant les interactions diaxiales éventuellement présentes.



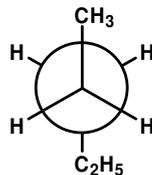
Exercice 5. Représenter les formes chaises : 1) des composés **A**, **B** et **C** en perspective. 2) des composés **A** et **B** en Newman selon l'axe des liaisons indiquées par des flèches. Expliquer l'ordre de stabilité constaté suivant : **B** > **A** > **C**.



Correction : Analyse conformationnelle

Questions :

Question 1.



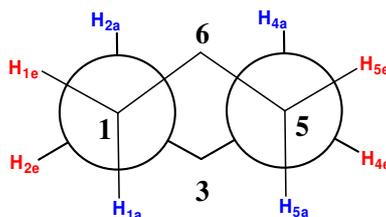
Conformère anti C2-C3 du n-pentane :

- contrainte de torsion minimale (forme décalée)
- interactions stériques minimales (Me / Et en face, loin)

→ Conformation très favorisée

Question 2. Les conformations privilégiées du cyclopentane font apparaître une contrainte angulaire (104° au lieu de 108°), mais la forme plane engendre des contraintes de torsions supérieures (H tous éclipsés). Une conformation privilégiée réalise un compromis entre ces différentes contraintes.

Question 3.



Protons axiaux :

H2a et H1a sont en anti, de même que H4a et H5a

Protons équatoriaux :

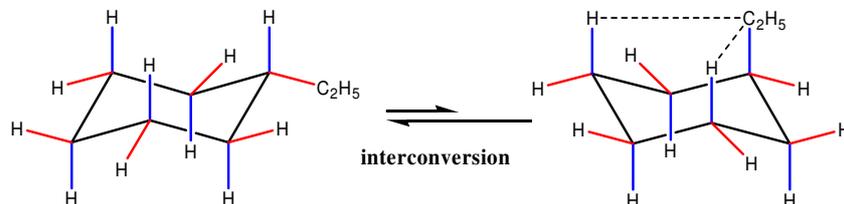
H1e est en anti par rapport à la liaison C2-C3 du cyclohexane.

H2e est en anti par rapport à la liaison C1-C6 du cyclohexane.

H4e est en anti par rapport à la liaison C5-C6 du cyclohexane.

H5e est en anti par rapport à la liaison C4-C3 du cyclohexane.

Question 4.

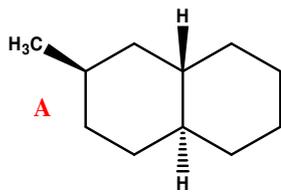


----- interaction diaxiale

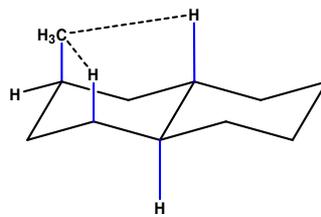
Le cyclohexane est dans sa conformation chaise compte-tenu de la contrainte angulaire et des contraintes de torsion.

Le groupement éthyle est en position équatoriale préférentiellement, la position axiale faisant apparaître 2 interactions diaxiales 1,3 de type C_2H_5/H (interactions stériques entre deux substituants en position diaxiale, situé en position relative 1,3).

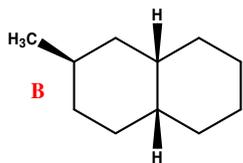
Question 5



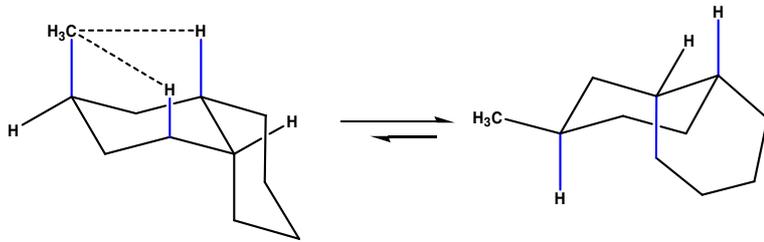
Décaline TRANS (Interconversion impossible)



----- interactions 1,3 diaxiales



Décaline CIS

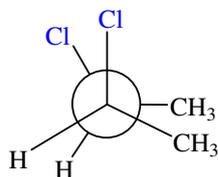


Conformation privilégiée

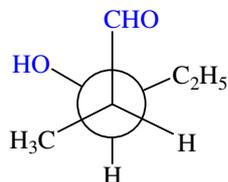
Une interconversion conformationnelle NE peut PAS transformer **A** en **B** puisqu'il s'agit de 2 diastéréoisomères (1 seul C* différent).

Exercices :

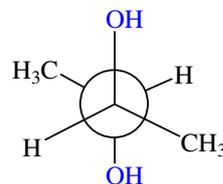
Exercice 1.



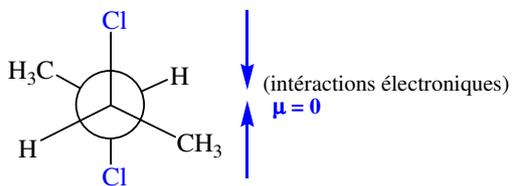
1. synpériplanaire



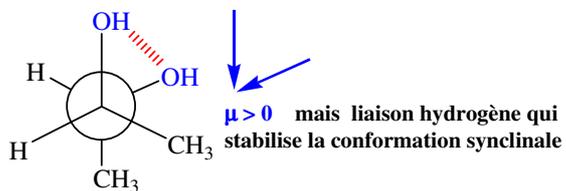
2. synclinal



3. antipériplanaire

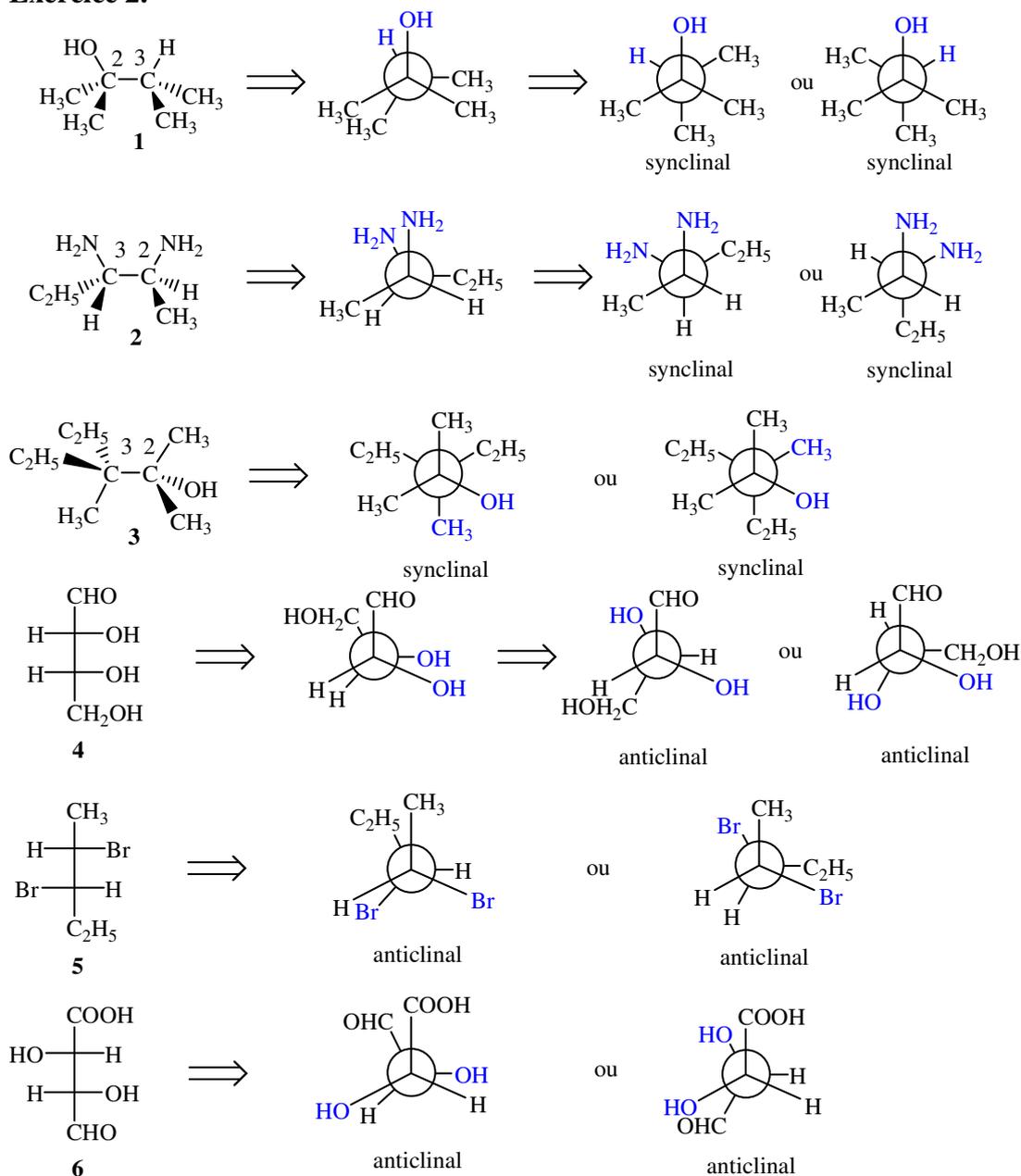


1. antipériplanaire



3. synclinal

Exercice 2.

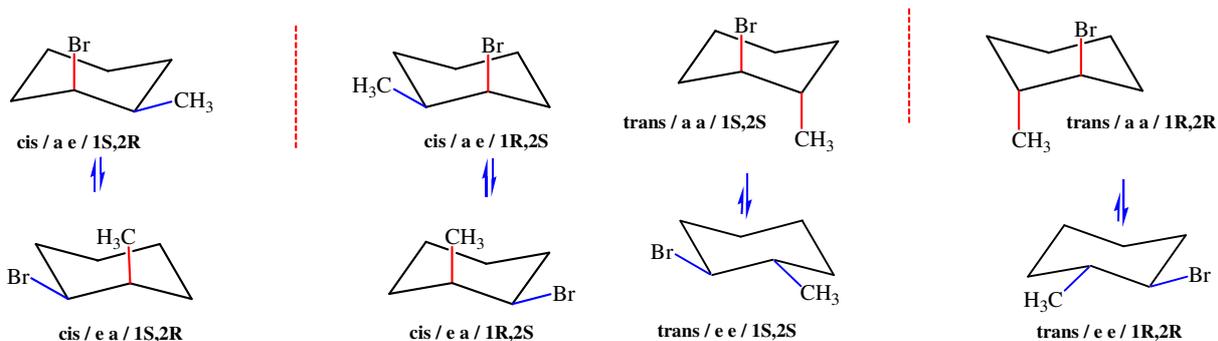


Exercice 3.

A)

* *cis*-1-bromo-2-méthylcyclohexane

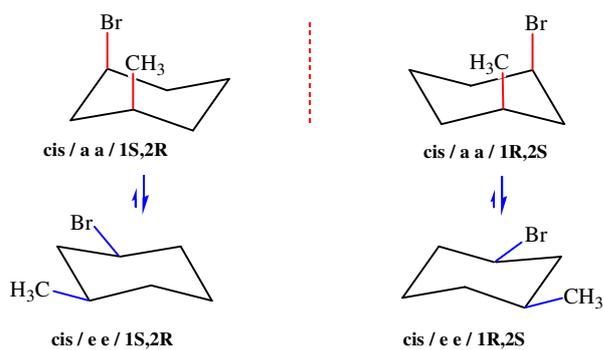
* *trans*-1-bromo-2-méthylcyclohexane



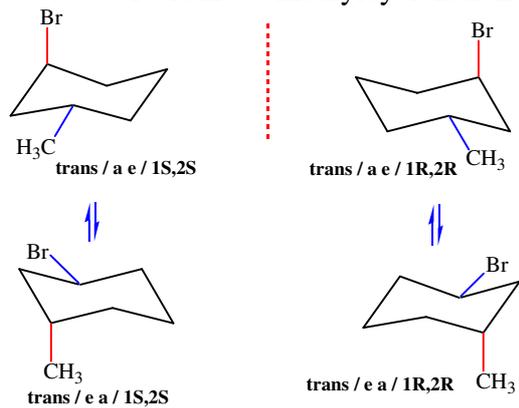
→ Stabilité : *trans* > *cis*

B)

* *cis*-1-bromo-3-méthylcyclohexane



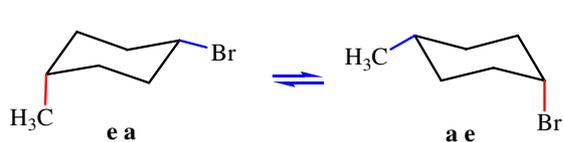
* *trans*-1-bromo-3-méthylcyclohexane



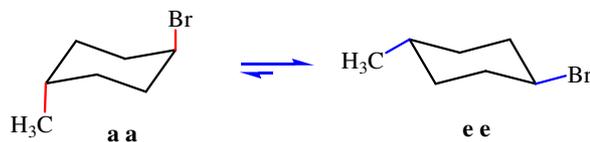
➔ **Stabilité : cis > trans**

C)

cis-1-bromo-4-méthylcyclohexane
(achiral : plan de symétrie)



trans-1-bromo-4-méthylcyclohexane
(achiral : plan de symétrie)

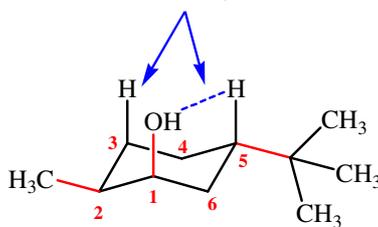


➔ **Stabilité : trans > cis**

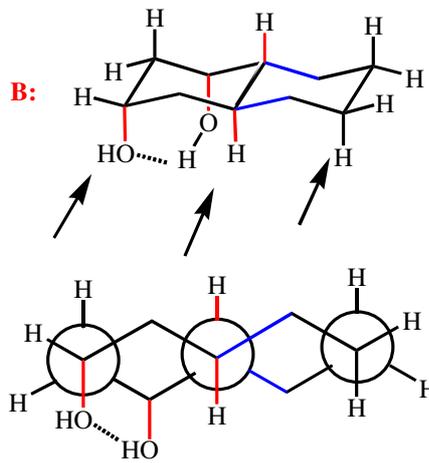
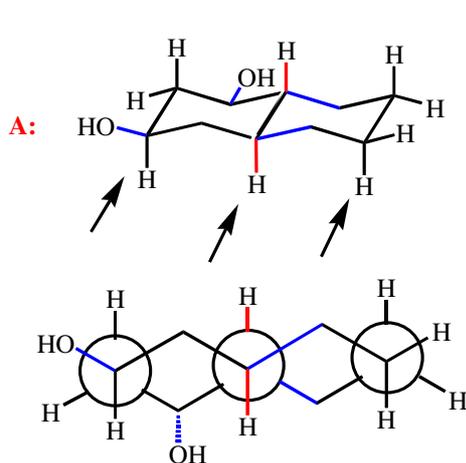
Exercice 4.

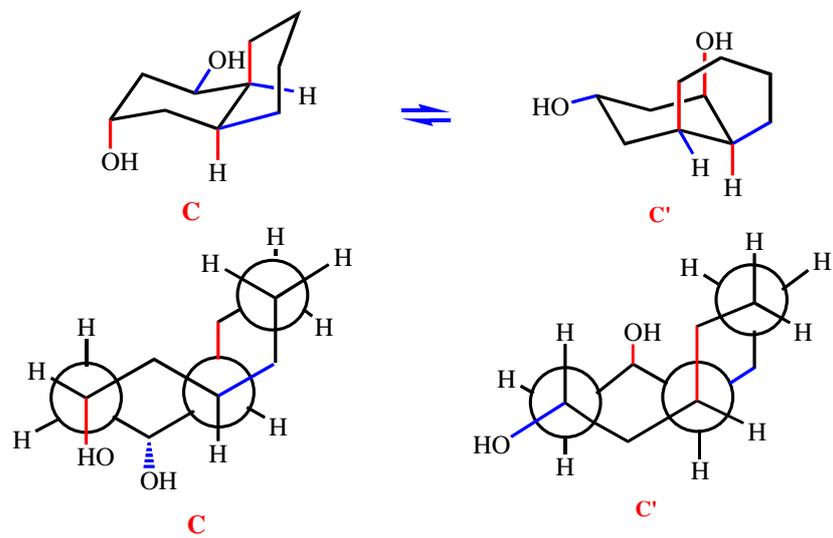
t-Bu 100% équatorial \Rightarrow conformation verrouillée, pas d'interconversion possible.

2 interactions 1,3-diaxiales



Exercice 5.





A et B : jonction trans
 C : jonction cis

} \Rightarrow A et B > C

dans A les OH sont ee
 dans B les OH sont aa mais il y a une liaison
 hydrogène intramoléculaire stabilisante

} \Rightarrow B > A