

Chimie organique
LMAPR1230

Travaux Pratiques de chimie

Modèles moléculaires

Mohamed Ayadin, Sophie Demoustier, Charles-André Fustin

Année 2020-2021

MANIPULATION

Modèles moléculaires

1. Introduction

La modélisation moléculaire est un point important qui permet la visualisation en 3D de la structure des molécules organiques, facilitant par exemple la compréhension des mécanismes réactionnels. Le concept consiste à faire manipuler manuellement chacune des pièces solides des modèles moléculaires. Plusieurs types de modèles existent: le modèle éclaté simple ou avec orbitales moléculaires, le modèle compact, le modèle Dreiding ou « squelette » etc.

Dans ce laboratoire, on utilise le modèle éclaté simple. Les conformations de la molécule dans les trois dimensions de l'espace sont bien présentées malgré l'absence de la compacité réelle de la molécule. Dans ce modèle éclaté, le noyau de l'atome, présenté sous la forme d'une boule, est entouré de connections, appelées « pattes et plots », qui correspondent aux différentes liaisons possibles. Les liaisons sont modélisées par des tubes blancs lorsqu'il s'agit de « liaisons simples » et des tubes gris lorsqu'il s'agit de « liaisons doubles ou triples ». La Figure 1 ci-dessous représente la modélisation de ces liaisons.

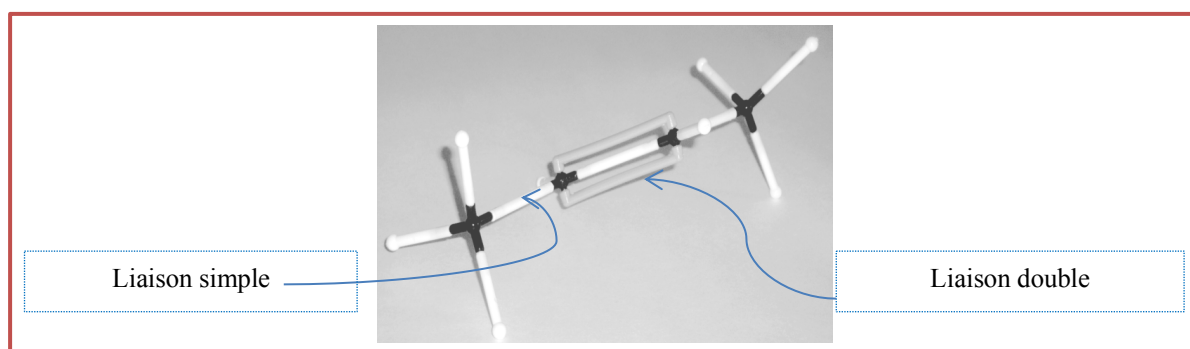


Figure 1 : Exemple de modélisation d'une simple et d'une double liaison : *trans*-but-2-ène

Les plots sont utilisés pour représenter les liaisons multiples ; les pattes quant à elles sont obligatoirement occupées par des liaisons simples c'est-à-dire : *doublets liants* ou *doublets non-liants* (Figure 2).

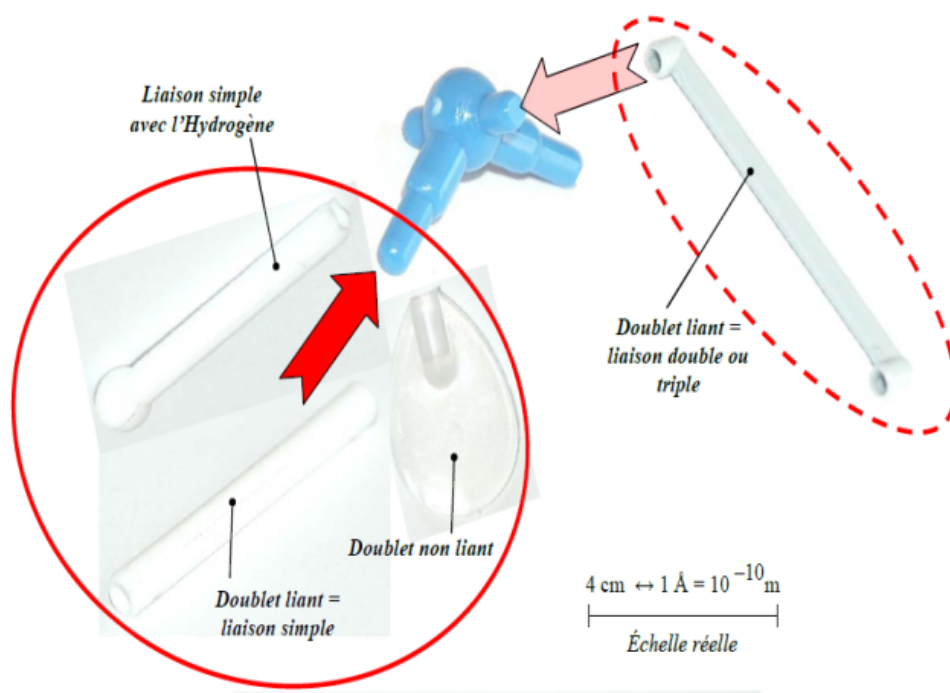


Figure 2 : Présentation de quelques pièces d'un modèle éclaté simple

Une série de tâches basées sur la manipulation de modèles moléculaires a été conçue. Dans les représentations en trois dimensions, les erreurs pourront être directement détectées et corrigées, au contraire des représentations sur papier, bi-dimensionnelles, et donc difficilement visualisables.

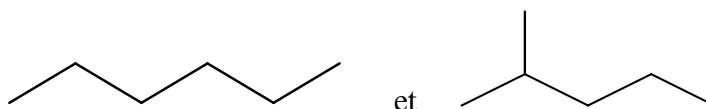
2. Définitions utiles

Isomérisation :

On parle d'isomérisation de constitution lorsque deux molécules possèdent la même formule brute mais diffèrent par la façon dont les atomes sont reliés entre eux.

On parle de stéréoisomère lorsque deux molécules possèdent la même formule brute et le même agencement des atomes, mais la disposition des atomes dans l'espace est différente.

Exemple : C_6H_{14} , Cette formule brute possède 5 isomères de constitutions différents, dont voici deux exemples.



On parle d'isomères géométriques pour certains composés, comme ceux comportant une double liaison. L'enchaînement $C=C$ est plan et rigide, ce qui empêche la rotation d'un carbone de la double liaison par rapport à l'autre. On parle d'isomères géométriques lorsque ces deux carbones portent deux atomes ou groupes différents. On utilisera cis/trans ou Z/E selon le degré de substitution de la double liaison.

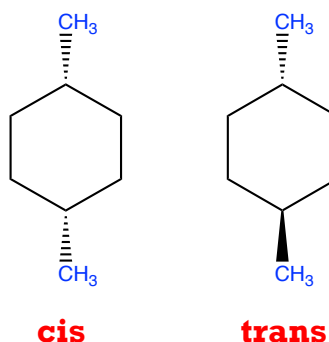
Exemple : les deux isomères du dichloroéthène



- Pour l'isomère *cis*, les deux atomes de chlore se trouvent du même côté de la double liaison.
- Pour l'isomère *trans*, les atomes de chlore se trouvent de part et d'autre de la double liaison.

Il ne faut pas nécessairement une double liaison pour avoir des isomères géométriques, on en rencontre aussi dans les cycles.

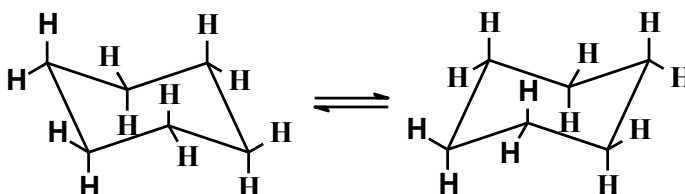
Exemple:



Conformations :

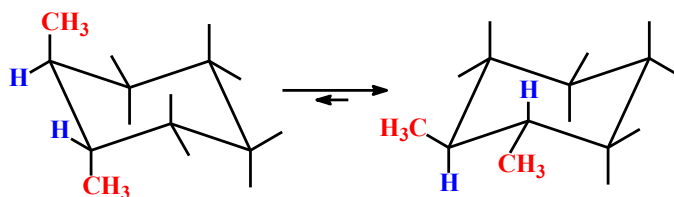
Les conformations sont les arrangements tridimensionnels des atomes ou groupes d'atomes qui ne se différencient que par des rotations autour des liaisons simples. Ces conformations (« éclipsées » ou « décalées ») peuvent être représentées, par exemple, par la projection de Newman.

Exemple : Conformations chaise – chaise inversée du cyclohexane



Le cyclohexane est en équilibre rapide, à température ambiante, entre deux conformations "chaise". Chaque substituant, axial dans une conformation chaise, devient équatorial dans l'autre.

Les chaises les plus stables sont celles avec les substituants les plus volumineux en position équatoriale.



Chiralité :

La chiralité désigne la propriété d'un objet de ne pas être superposable à son image dans un miroir. Un composé chiral est dit optiquement actif car il possède un pouvoir rotatoire (propriété de dévier le plan de la lumière polarisée qui les traverse).

Centre asymétrique (cas du carbone) :

Un carbone asymétrique est un carbone hybridé sp^3 (un tétraèdre) comportant quatre substituants différents. Il est souvent marqué par un astérisque. Pour une molécule non symétrique qui possède n carbones asymétriques, on a 2^n stéréoisomères possibles.

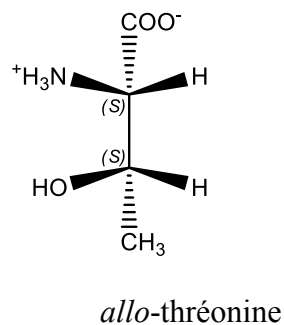
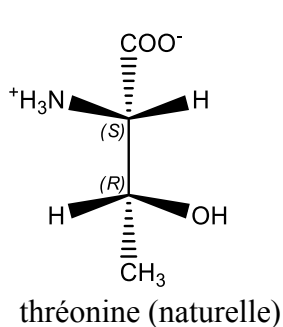
Enantiomères :

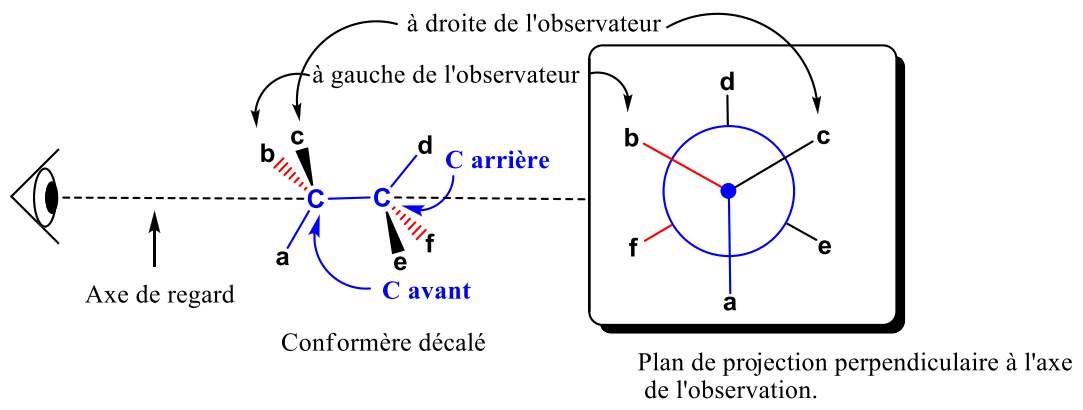
Deux énantiomères sont deux stéréoisomères images l'un de l'autre dans un miroir, mais non superposables.

Diastéréoisomères :

Deux diastéréoisomères sont deux stéréoisomères qui ne sont pas images l'un de l'autre dans un miroir.

Exemple : La thréonine naturelle est $2S, 3R$. Le diastéréoisomère $2S, 3S$ est l'*allo*-thréonine.





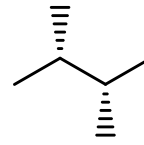
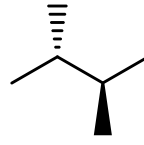
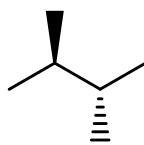
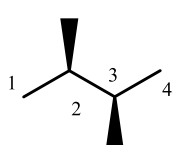
3. Travaux pratiques

Tâche n° 1

Soit la molécule : $\text{CH}_3\text{CH}(\text{Cl})\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$

1) À l'aide des modèles moléculaires, construisez tous les stéréoisomères de cette molécule.

2) Donnez la représentation de Cram de tous les stéréoisomères de cette molécule en indiquant la configuration absolue des centres asymétriques et la chiralité.



Descripteur de la configuration absolue

☐ 2R
☐ 2S

☐ 3R
☐ 3S

☐ 2R
☐ 2S

☐ 3R
☐ 3S

☐ 2R
☐ 2S

☐ 3R
☐ 3S

☐ 2R
☐ 2S

☐ 3R
☐ 3S

Molécules douées d'activité optique

☐ oui

☐ non

☐ oui

☐ non

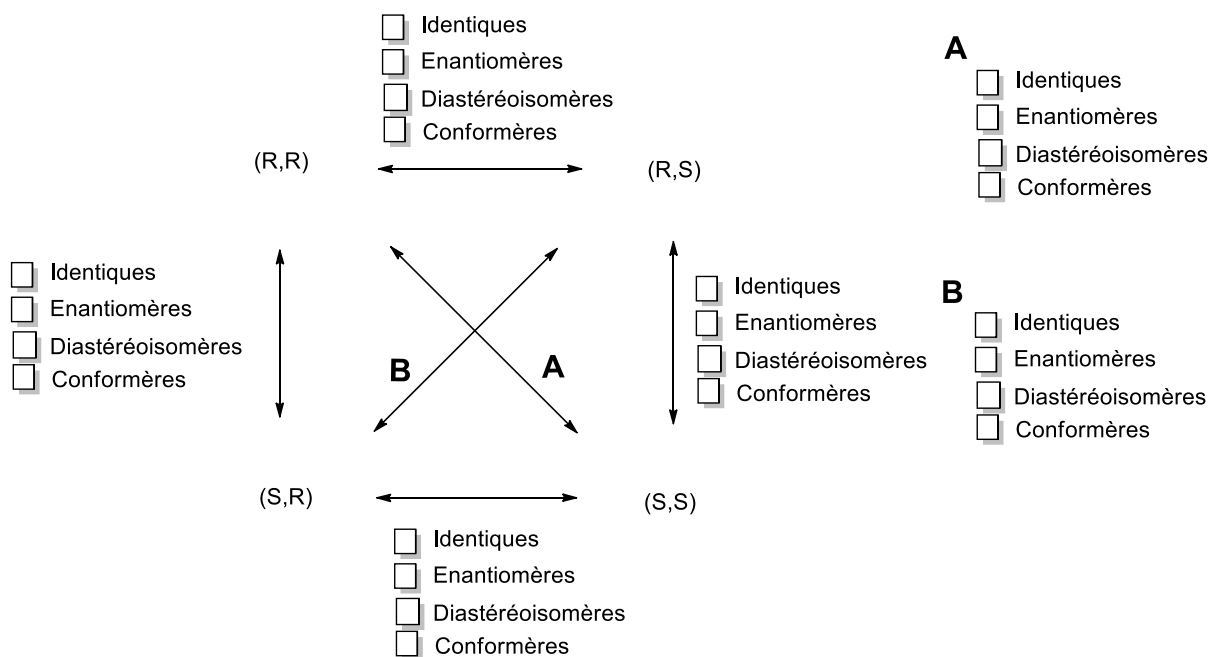
☐ oui

☐ non

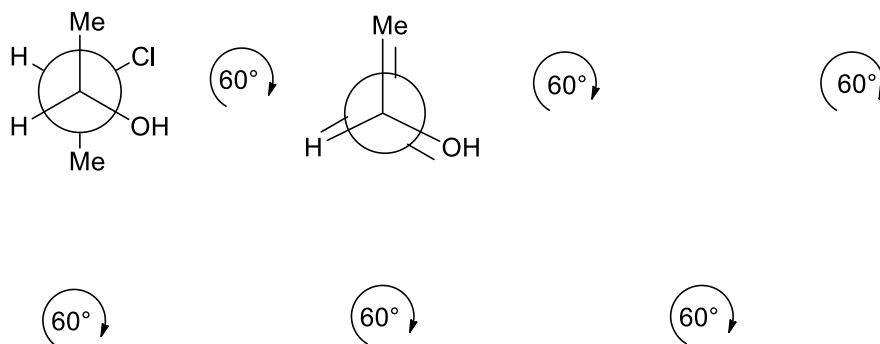
☐ oui

☐ non

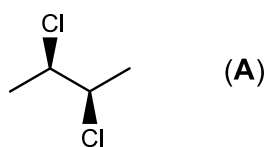
3) Précisez les relations stéréochimiques



- 4) Par rotation autour de l'axe $C_2 \rightarrow C_3$ sur les modèles moléculaires, dessinez en projection de Newman les conformations éclipsées et décalées du stéréoisomère (2*S*,3*S*) tout en indiquant la conformation la plus stable.

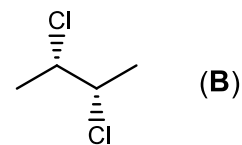


5) En remplaçant le groupe hydroxyle (OH) par un atome de chlore (Cl), déterminez les descripteurs de la configuration absolue et déduisez la chiralité de chaque stéréoisomère.



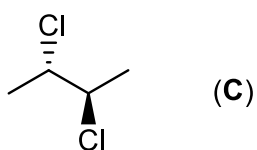
(2.....,3.....)-2,3-dichlorobutane

Activité optique: ☐ oui ☐ non



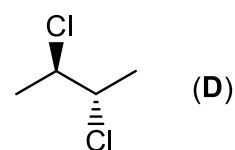
(2.....,3.....)-2,3-dichlorobutane

☐ oui ☐ non



(2.....,3.....)-2,3-dichlorobutane

Activité optique: ☐ oui ☐ non



(2.....,3.....)-2,3-dichlorobutane

☐ oui ☐ non

6) Indiquez les molécules superposables et donnez la relation stéréochimique entre elles.

	Relation stéréochimique	Superposables	
(A) et (B)	<input type="checkbox"/> oui	<input type="checkbox"/> non
(A) et (C)	<input type="checkbox"/> oui	<input type="checkbox"/> non
(A) et (D)	<input type="checkbox"/> oui	<input type="checkbox"/> non
(B) et (D)	<input type="checkbox"/> oui	<input type="checkbox"/> non
(B) et (C)	<input type="checkbox"/> oui	<input type="checkbox"/> non
(C) et (D)	<input type="checkbox"/> oui	<input type="checkbox"/> non

Tâche n° 2

Molécule 1 : Cyclohexane

- 1) À l'aide des modèles moléculaires, construisez les conformations chaise et bateau du cyclohexane.

Le cyclohexane est-il plan ?

☐

oui

☐

non

Estimez les angles du cycle s'il était plan : degré

Estimez les angles du cycle en forme chaise : degré

- 2) Comparez la stabilité de ces conformations en observant les positions des hydrogènes

Conformation chaise

conformation bateau

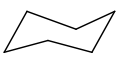
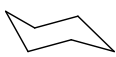
Les hydrogènes :

éclipsés / décalés

éclipsés / décalés

La conformation chaise est **plus /moins** stable que la conformation bateau. Entourez la bonne réponse.

- 3) Indiquez la position des hydrogènes lors de l'interconversion chaise \rightleftharpoons chaise

Chaise 1		Chaise 2
	\rightleftharpoons	
Les H qui pointent vers le bas	\longrightarrow	pointent vers le
Les H qui pointent vers le haut	\longrightarrow	pointent vers le
Les H en position axiale	\longrightarrow	deviennent
Les H en position équatoriale	\longrightarrow	deviennent

Molécule 2 : **4-chloro-1-*t*-butylcyclohexane**

- 1) À l'aide des modèles moléculaires, construisez tous les isomères géométriques de la molécule 2 en conformation chaise sachant que le groupe le plus encombrant porté par le cycle se met toujours en position équatoriale.
- 2) Dessinez chaque isomères géométriques, indiquez sa configuration et s'il est optiquement actif ou non :

Isomère	configuration (<i>cis</i> / <i>trans</i>)		activité optique (oui /non)	
.....	<input type="checkbox"/> <i>cis</i>	<input type="checkbox"/> <i>trans</i>	<input type="checkbox"/> oui	<input type="checkbox"/> non
.....	<input type="checkbox"/> <i>cis</i>	<input type="checkbox"/> <i>trans</i>	<input type="checkbox"/> oui	<input type="checkbox"/> non

- 3) Représentez la projection de Newman de l'un de ces isomères géométriques le long de C1→C2 et de C5→C4.

Tâche n° 3

Soit la molécule : **(CH₃)₂CHCHCHCOOH**

- 1) A l'aide des modèles moléculaires, construisez tous les isomères géométriques de cette molécule.
- 2) Donnez la représentation de Cram de tous les isomères géométriques en indiquant la configuration *cis* et *trans*.

3) Testez la rotation autour de la double liaison centrale. Est-elle possible à 25°C ?

4) L'interconversion *cis-trans* est-elle possible ?

Tâche n° 4

Construisez tous les modèles moléculaires du *diméthylcyclobutane* et complétez le tableau :

	A 1,2-<i>cis</i>	B 1,2-<i>trans</i>	C 1,3-<i>cis</i>	D 1,3-<i>trans</i>	E 1,1
Dessinez tous les isomères du diméthylcyclobutane.					
Déterminez la configuration absolue de chaque C chiral.					
Construisez et dessinez l'image miroir de chaque stéréoisomère.	A'	B'	C'	D'	E'
La molécule et son image miroir sont-elles superposables ?	<input type="radio"/> Oui <input type="radio"/> Non	<input type="radio"/> Oui <input type="radio"/> Non	<input type="radio"/> Oui <input type="radio"/> Non	<input type="radio"/> Oui <input type="radio"/> Non	<input type="radio"/> Oui <input type="radio"/> Non
Dessinez les plans de symétrie, s'il y a lieu.					
La molécule est-elle active optiquement ?	<input type="radio"/> Oui <input type="radio"/> Non	<input type="radio"/> Oui <input type="radio"/> Non	<input type="radio"/> Oui <input type="radio"/> Non	<input type="radio"/> Oui <input type="radio"/> Non	<input type="radio"/> Oui <input type="radio"/> Non
Laquelle (lesquelles) de ces structures est-elle(sont-elles) <i>méso</i> ?	□	□	□	□	□
Donnez la relation stéréochimique existant entre les deux molécules indiquées.	A-B	B-C	A-A'	B'-C'	D-E

Tenant compte de la position des substituants et de la stéréochimie, combien y-a-t-il d'isomères au total?