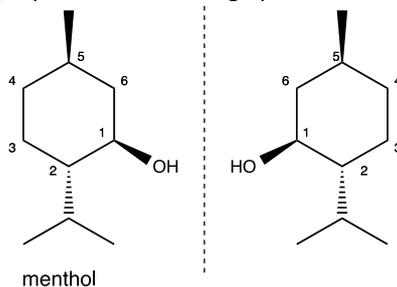


CORRECTION Exercice 12 TD stéréochimie

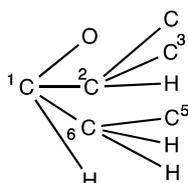
I. Stéréoisomérisie de configuration

I.1. Formule brute de la menthone : $C_{10}H_{18}O$

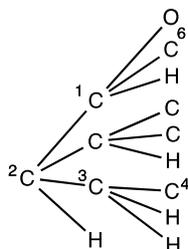
I.2. La molécule de menthol n'est pas superposable à son image par un miroir plan donc elle est chirale.



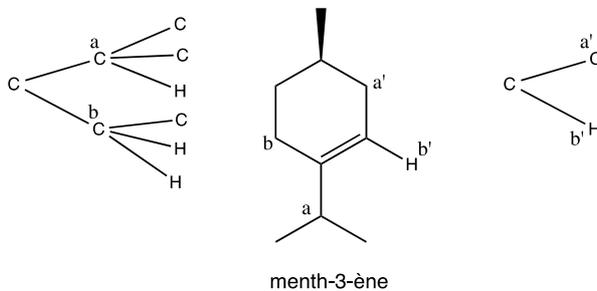
I.3. Carbone asymétrique 1 : $O > C^2 > C^6 > H$ donc le carbone C^1 est *R*.



Carbone asymétrique 2 : $C^1 > C > C^3 > H$ donc le carbone C^2 est *S*.

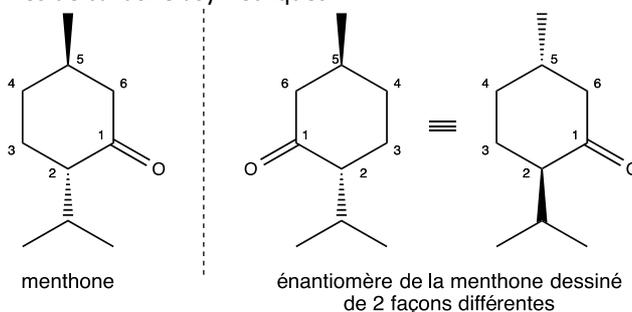


I.4. La double liaison C=C du menth-3-ène est *E* car les groupements prioritaires sont de part et d'autre de la double liaison.



On ne peut pas envisager une autre configuration pour cette double liaison car elle est bloquée dans un cycle.

I.5. Pour dessiner l'énantiomère de la menthone, soit on dessine son image par un miroir plan, soit on inverse la configuration de TOUS les atomes de carbone asymétriques :



Un mélange contenant deux énantiomères dans les mêmes proportions est appelé **mélange racémique**.

I.6.a. Le menthol et l'isomenthol sont des stéréoisomères de configuration qui ne sont pas images l'un de l'autre par un miroir plan, ce sont donc des diastéréoisomères.

I.6.b. L'énoncé précise que le stéréodescripteur de l'atome de carbone C^5 du menthol est *R*. Il est inchangé ici, donc il est également *R* dans l'isomenthol.

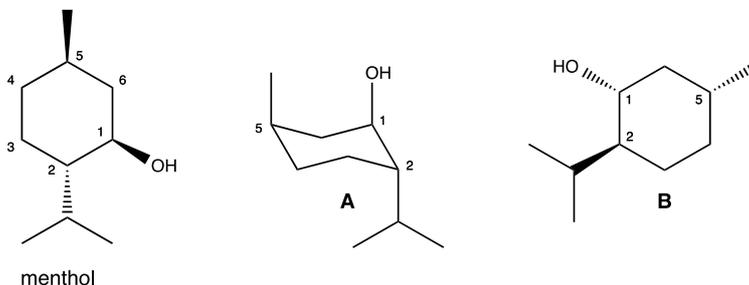
On a déterminé que l'atome de carbone C^1 du menthol est *R*. Il est ici inversé, donc il est *S* dans l'isomenthol.

On a déterminé que l'atome de carbone C^2 du menthol est *S*. Il est ici inchangé, donc il est également *S* dans l'isomenthol.

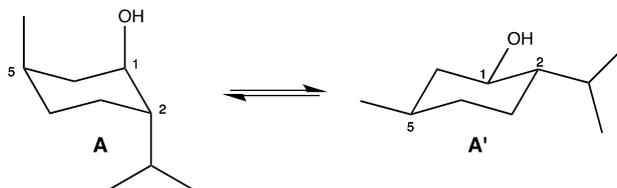
I.7. Le menthol possède 3 atomes de carbone asymétriques et ne comporte pas de plan de symétrie, donc on doit s'attendre à $2^3 = 8$ stéréoisomères du menthol au total.

II. Stéréoisomérisie de conformation

II.1.



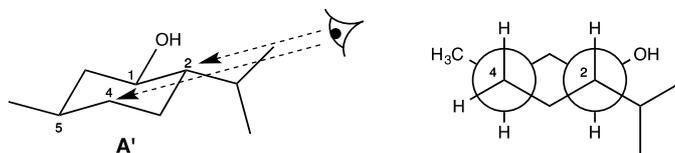
II.2.



Dans la conformation **A**, tous les substituants sont axiaux, tandis que dans la conformation **A'**, tous les substituants sont équatoriaux. Une conformation chaise est plus stable quand un groupement est équatorial plutôt qu'axial. Donc la conformation **A'** est plus stable (plus basse en énergie) de $3,64 + 7,27 + 8,97 = 19,88 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

II.3. Une inversion de chaise ne modifie pas la configuration d'un atome de carbone asymétrique, donc les stéréodescripteurs des centres stéréogènes sont inchangés dans la chaise **A'**.

II.4.



II.5. Dans la chaise **A**, les groupements portés par les atomes C_1 et C_2 sont de part et d'autre du cycle, ils sont donc en *trans*. Les groupements portés par les atomes C_1 et C_5 sont du même côté du cycle, ils sont donc en *cis*.

Cette relation n'est pas affectée lors de l'équilibre conformationnel $A \rightleftharpoons A'$ car la direction des substituants ne change pas.

III. Polarimétrie

1. Le signe (-) signifie "lévogyre" : le (-)-menthol fait tourner vers la gauche le plan de polarisation d'une lumière polarisée rectilignement.

2. L'isomenthol et le menthol sont diastéréoisomères, donc leurs pouvoirs rotatoires spécifiques ne sont pas reliés, on ne peut pas déterminer celui de l'isomenthol à partir de celui du menthol.

3. Le pouvoir rotatoire α d'une substance chirale suit la loi de Biot :

$$\alpha = [\alpha]_D^{20} \cdot \ell \cdot c$$

La loi de Biot est additive, donc ici, pour le mélange de (-)-menthol et son énantiomère :

$$\alpha = [\alpha_{\text{menthol}}]_D^{20} \cdot \ell \cdot c_{\text{menthol}} + [\alpha_{\text{énantiomère}}]_D^{20} \cdot \ell \cdot c_{\text{énantiomère}}$$

On sait que :

- une substance chirale et son énantiomère ont des pouvoirs rotatoires spécifiques opposés, donc : $[\alpha_{\text{énantiomère}}]_D^{20} = -[\alpha_{\text{menthol}}]_D^{20} = +49,7^\circ \cdot \text{dm}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{g}^{-1}$
- la concentration totale de la solution vaut $0,5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, donc :

$$c_{\text{menthol}} + c_{\text{énantiomère}} = c_{\text{tot}}$$

$$c_{\text{menthol}} = x c_{\text{tot}} \quad \text{et} \quad c_{\text{énantiomère}} = (1 - x) c_{\text{tot}}$$

On a donc : $\alpha = [\alpha_{\text{menthol}}]_D^{20} \cdot \ell \cdot x c_{\text{tot}} - [\alpha_{\text{menthol}}]_D^{20} \cdot \ell \cdot (1 - x) c_{\text{tot}} = [\alpha_{\text{menthol}}]_D^{20} \cdot \ell \cdot c_{\text{tot}} \cdot (2x - 1)$. D'où :

$$x = \frac{1}{2} \left(\frac{\alpha}{[\alpha_{\text{menthol}}]_D^{20} \cdot \ell \cdot c_{\text{tot}}} + 1 \right) = \frac{1}{2} \left(\frac{-23,4}{-49,7 \cdot 1 \cdot 0,5} + 1 \right) = 97\%$$

Cette solution est constituée de 97% de (-)-menthol et 3% de son énantiomère.