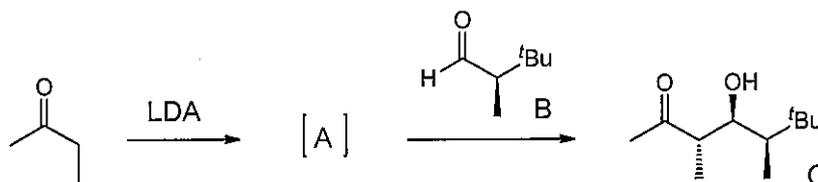


Les portables doivent être éteints et rangés.

On vous demande de répondre aux questions de manière succincte en vous appuyant notamment sur des représentations schématiques soignées.

Problème 1

- 1) Rappeler de manière schématique ce que vous devez prendre en considération pour expliquer le résultat stéréochimique de l'attaque nucléophile sur un composé carbonylé possédant un carbone asymétrique en α .
- 2) Rappeler de manière schématique ce que vous devez prendre en considération pour expliquer le résultat stéréochimique de l'attaque nucléophile des énolates de lithium *trans* et *cis* sur un aldéhyde.
- 3) En vous aidant des deux modèles que vous venez de décrire, expliquer la stéréosélectivité dans la séquence réactionnelle représentée ci-après. Il est recommandé de considérer les deux modèles successivement pour rendre compte de la stéréosélectivité relative des C3/C4 et C4/C5.

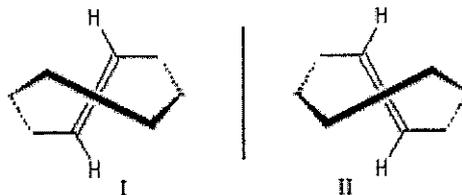


Problème 2

On condense la (\pm)-2-méthylcyclohexanone avec le (2*R*,4*R*)-penta-2,4-diol en milieu acide et en éliminant un équivalent d'eau. Quels sont les produits formés ? Y-a-t-il une diastéréosélectivité possible ? Indiquer les relations de stéréotopie entre les deux groupements méthyle dans le diol. Que devient cette relation après réaction ?

Problème 3

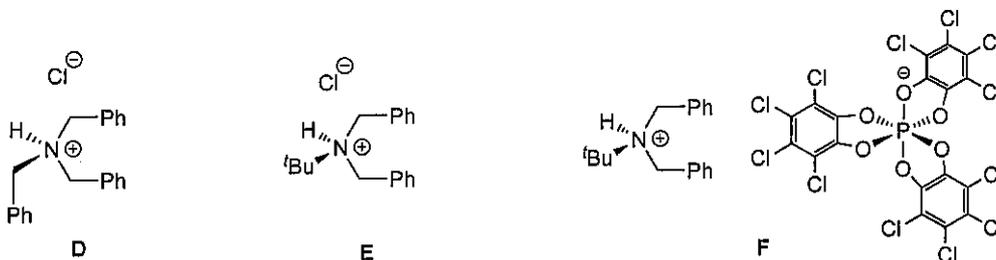
Les cyclènes sont des hydrocarbures de formule brute C_nH_{2n-2} . Le (*E*)-cyclooctène est le plus petit des cyclènes trans. Dans ce composé, la liaison double impose une contrainte importante et une certaine rigidité. L'interconversion entre les énantiomères I et II est rendue difficile car la molécule doit passer par une conformation particulièrement contrainte. L'interconversion est suffisamment lente à la température ordinaire pour qu'on puisse séparer les énantiomères. Elle ne devient notable qu'à partir de 120 °C.



Indiquer la nature de la chiralité dans le (*E*)-cyclooctène et les configurations absolues des composés I et II.

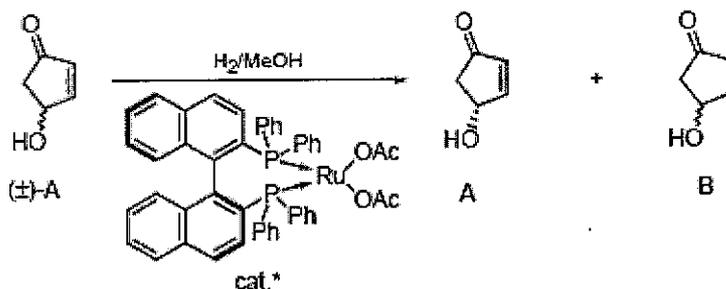
Problème 4

Rappeler ce que l'on doit considérer pour définir que deux groupements sont homotopes, énantiotopes ou diastéréotopes. Indiquer les relations de stéréotopie pour les trois sels d'ammonium représentés ci-dessous entre les groupements benzyles ainsi qu'entre les deux protons au sein de ces groupements.



Problème 5

L'hydrogénation catalytique de la (\pm)-4-hydroxycyclopent-2-én-1-one ((\pm)-A) est effectuée au moyen du catalyseur au ruthénium cat.*. A 68% de conversion, l'énantiomère (*R*)-A, qui réagit le plus lentement, est isolé avec un rendement de 32% et un ee de 98%, à côté du produit d'hydrogénation B. Le composé (*R*)-A, obtenu après recristallisation avec un ee d'environ 100%, est un intermédiaire important dans la synthèse des prostaglandines. (Noyori, R. J. Org. Chem. 1988, 53, 708-710 ; Extrait cours P. Vogel).



- 1) Expliquer pourquoi il convient d'arrêter la réaction avant conversion complète du composé A.
- 2) Indiquer la nature de la chiralité et la configuration absolue de la diphosphine complexée au ruthénium. Représenter l'autre énantiomère.
- 3) Indiquer les relations de stéréotopie pour la diphosphine entre les groupements phényles portés par les deux atomes de phosphore.
- 4) A est obtenu avec un excès énantiomérique de 98%. Donner le ratio des deux énantiomères (*R/S*) de ce composé.
- 5) Expliquer comment la recristallisation contribue à améliorer la pureté optique de A.