

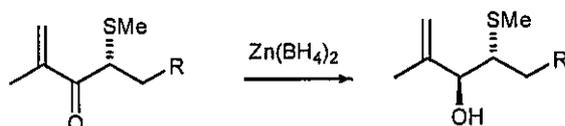
Les portables doivent être éteints et rangés.

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

### Problème 1

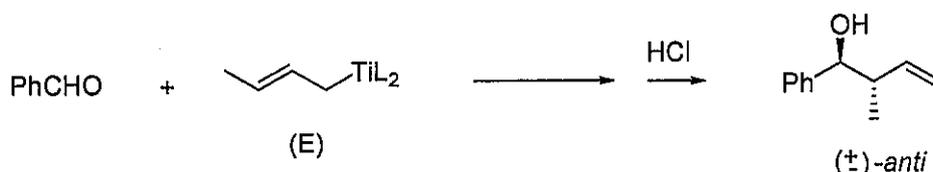
1.1) Rappeler de manière schématique ce que vous devez prendre en considération pour expliquer le résultat stéréochimique de l'attaque nucléophile sur un composé carbonylé possédant un carbone asymétrique en  $\alpha$ .

1.2) Expliquer la stéréosélectivité qui apparaît lors de cette séquence réactionnelle en justifiant votre réponse par des représentations schématiques:



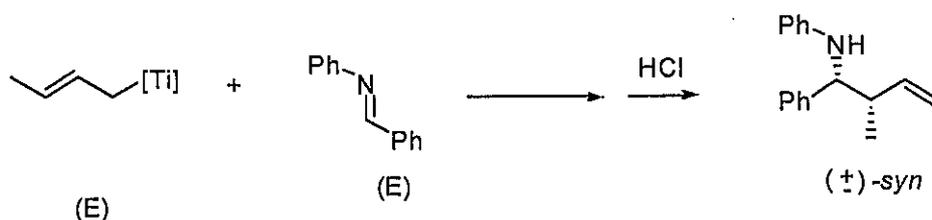
### Problème 2

La réaction de crotyltitination du benzaldéhyde représentée ci-dessous permet, après hydrolyse, d'obtenir des alcools homoallyliques avec une diastéréosélectivité marquée en faveur de l'isomère *anti*. Dans cette réaction, le titane joue également le rôle d'acide de Lewis (mécanisme concerté à 6 centres). Il se complexe facilement à l'oxygène du carbonyle ce qui permet d'activer l'électrophilie de l'aldéhyde et également d'orienter ce dernier vis à vis de l'attaque du fragment allylique.



2.1) En vous aidant d'un modèle de type Zimmerman Traxler, rendez compte de la stéréochimie de la réaction représentée ci-dessus.

Il est également possible d'obtenir des amines homo-allyliques par allyltitination d'imines comme dans l'exemple ci-après.



2.2) En vous aidant d'un modèle de type Zimmerman Traxler, expliquer pourquoi la diastéréosélectivité (*syn/anti*) de la réaction est inversée par rapport aux aldéhydes.

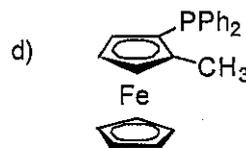
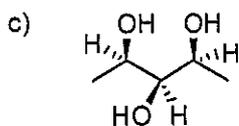
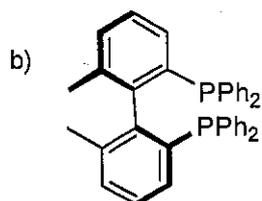
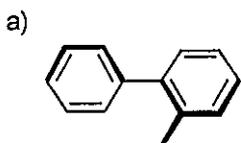
2.3) L'analyse RMN  $^1\text{H}$  du produit obtenu après clivage de la liaison azote-titane permet-elle de déterminer la diastéréosélectivité de la réaction?

### Problème 3

3.1) Les composés suivants sont-ils chiraux? Si oui, indiquer dans chaque cas la nature de la chiralité. Indiquer les configuration absolue de ces composés si il y a lieu.

3.2) Dans le cas du triol c, comment appelleriez-vous le C3 en terme stéréochimique? Donner la relation de stéréotopie entre les groupements méthyles au sein du triol c.

3.3) Représenter les autres stéréoisomères du triol c. Que devient la relation de stéréotopie entre les groupements méthyles?



### Problème 4

Représenter la molécule suivante en perspective dans sa conformation la plus stable.

