

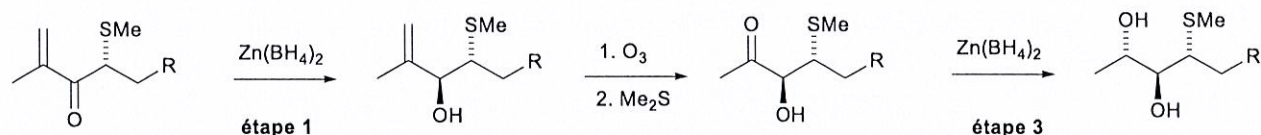
Les portables doivent être éteints et rangés.

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

**Problème 1 (barème indicatif : 6 points)**

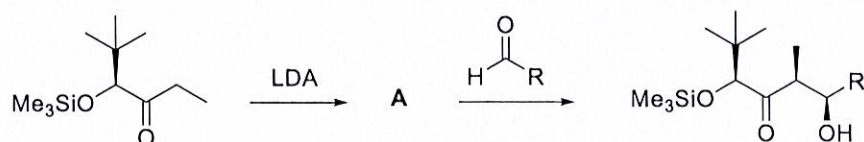
1.1) Rappeler de manière schématique ce que vous devez prendre en considération pour expliquer le résultat stéréochimique de l'attaque nucléophile sur un composé carbonyle possédant un carbone asymétrique en  $\alpha$ .

1.2) Expliquer la stéréosélectivité qui apparaît lors des étapes 1 et 3 dans cette séquence réactionnelle en justifiant votre réponse par des représentations schématiques:



**Problème 2 (barème indicatif : 6 points)**

Aldolisation stéréosélective:

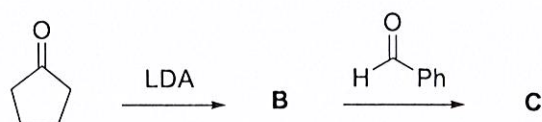


LDA: lithium diisopropylamine (base forte)

2.1) Comment appelle-t-on l'intermédiaire de type A ? Rappeler les paramètres qui contrôlent la géométrie de cet intermédiaire.

2.2) Expliquer la stéréosélectivité qui apparaît lors de la deuxième étape en justifiant votre réponse par des représentations schématiques (état de transition de Zimmerman Traxler).

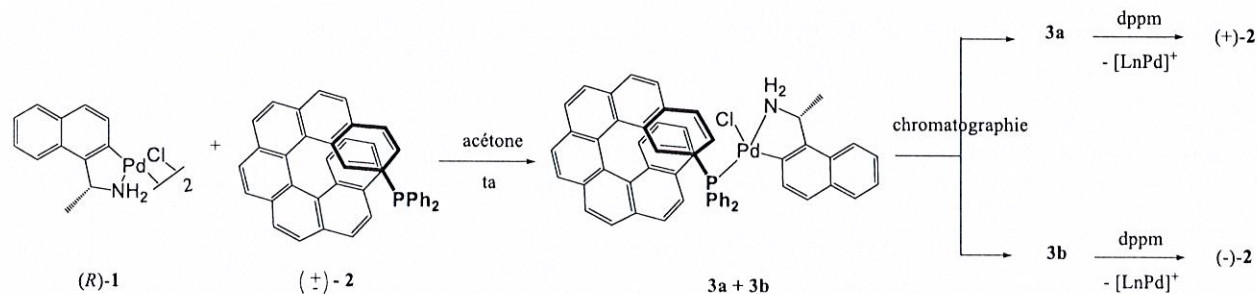
L'aldolisation de la cyclopentanone conduit au composé J selon le schéma réactionnel suivant:



2.3) Représenter les composés B et C en justifiant le contrôle stéréochimique.

### Problème 3 (barème indicatif : 2 points)

L'addition du complexe de palladium (*R*)-1 sur la phosphine hélicène racémique ( $\pm$ )-2 conduit à un mélange équimolaire des complexes **3a** et **3b**. Ces deux composés sont ensuite séparés par chromatographie. L'addition d'un équivalent de diphosphine (dppm : diphenylphosphinométhane) sur les complexes **3a** et **3b** conduit aux 2 énantiomères de la phosphine **2**.

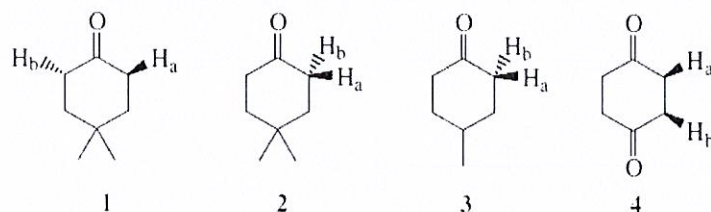


3.1) Indiquer la nature de la chiralité de la phosphine **2**. Donner la configuration absolue de la phosphine **2** représentée ci-dessus.

3.2) Expliquer l'intérêt de cette séquence réactionnelle. En terme stéréochimique, comment appelle-t-on le composé **1** ?

### Problème 4 (barème indicatif : 6 points)

4.1) Indiquer, en les justifiant, les relations stéréotopiques entre les hydrogènes  $H_a$  et  $H_b$  des quatre composés suivants :



4.2) On veut se servir des bases **B1** et **B2** pour arracher un proton sur les molécules **1** à **4**. Pour chacune des bases notées **B1** et **B2**, indiquer si elles permettent la discrimination potentielle des hydrogènes  $H_a$  et  $H_b$  au sein de **1**, **2**, **3** et **4**. Justifier.

