

Examen L3 (26 juin 2025)

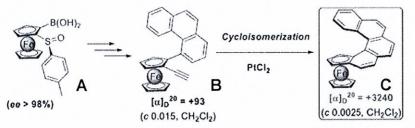
UE61 Géométrie moléculaire et Stéréochimie Durée 2 h

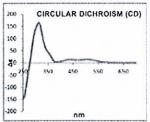
Les portables doivent être éteints et rangés.

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

Problème 1 (barème indicatif: 5 points)

La synthèse du complexe ferrocénique C est reporté ci-après.





- 1.1) Indiquer le(s) élément(s) de chiralité des complexes A, B et C ainsi que leur configuration absolue.
- 1.2) Le complexe C présente un pouvoir rotatoire spécifique $[\alpha]_D^{20}$ très élevé. En sachant que la mesure de ce pouvoir rotatoire a été effectuée avec une cuve de 1 cm. Pouvez-vous indiquer quelle est la valeur de α .
- 1.3) La courbe de dichroïsme circulaire du composé C est représentée ci-dessus. Rappeler brièvement en quoi consiste le dichroïsme circulaire. Expliquer pourquoi cette courbe n'est pas monotone.

Problème 2 (barème indicatif: 6 points)

L'addition de l'éthyllithium sur le *R*-silyloxy aldéhyde en absence d'acide de Lewis conduit à l'alcool B majoritaire avec une conversion et une diastéréoselectivité modérées. La même réaction effectuée en présence d'un excès de EtZnCl permet d'accéder à l'alcool A avec un rendement de 80% et une très bonne diastéréoselectivité.

TIPS: tris(isopropyl)silyl

- 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) En vous aidant de modèles, expliquer pourquoi ces deux réactions donnent différents diastéréoisomères.

Problème 3 (barème indicatif: 5 points)

Donner une représentation de Cram des composés E, F et G et G'. Expliquer la stéréosélectivité qui apparaît lors des étapes 1, 2, 1' et 2' dans ces deux séquences réactionnelles en justifiant votre réponse par des représentations schématiques et en indiquant quel modèle vous avez utilisé.

note: l'addition d'H₃O⁺ sur un éther silylé permet de déprotéger la fonction alcool

Problème 4 (barème indicatif: 4 points)

1) Indiquer, en les justifiant, les relations stéréotopiques entre les hydrogènes Ha et Hb des quatre composés suivants :

2) Pour chacune des bases notées B_1 et B_2 , indiquer si elles permettent la discrimination potentielle des hydrogènes Ha et Hb au sein des composés A et A. Justifier.