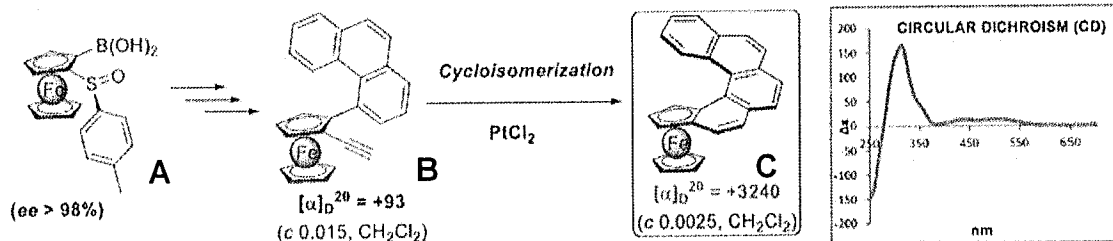


Les portables doivent être éteints et rangés.

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.



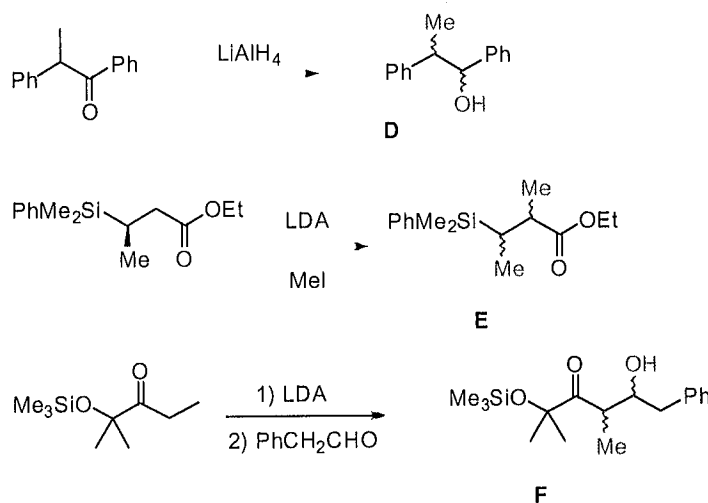
1.1) Indiquer le(s) élément(s) de chiralité des complexes A, B et C ainsi que leur configuration absolue.

1.2) Le complexe B présente un pouvoir rotatoire spécifique $[\alpha]_D^{20}$ de +93. En sachant que la mesure de ce pouvoir rotatoire a été effectuée avec une cuve de 1 cm et que l'unité des concentrations (c) est en g.100mL⁻¹. 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.

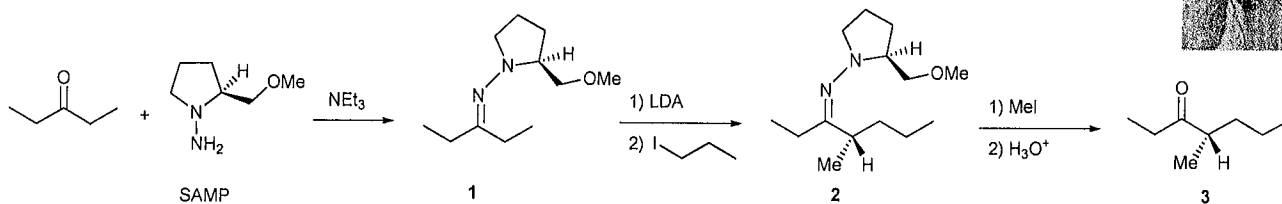
Problème 2 (barème indicatif : 6 points)

En vous aidant de modèles, indiquer la configuration relative *anti/syn* des trois composés D, E et F. Préciser dans chaque cas quel modèle vous avez utilisé. Indiquer la configuration absolue des C2 et C3 dans le composé E ainsi que la configuration relative (*cis/trans*) des énolates intermédiaires lors de la formation des composés E et F. On précise que la configuration relative *anti/syn* fait ici référence à la position relative des groupements surlignés en rouge dans ces molécules.



Problème 3 (barème indicatif : 9 points)

La synthèse asymétrique de la cétone **3**, phéromone d'alarme de la fourmi, a été décrite à partir de la pentan-3-one et d'un dérivé de la proline (SAMP) selon le schéma ci-dessous.



3.1) Expliquer brièvement quel est le rôle de la SAMP dans cette synthèse et à quelle classe de composé en synthèse asymétrique cette molécule appartient.

3.2) Indiquer les relations de stéréotopie pour la pentan-3-one entre les groupements CH_2 et entre les protons au sein de ces groupements. Que deviennent ces relations de stéréotopie pour l'hydrazone **1** après le greffage de la SAMP ?

3.3) La cétone cible **3** est obtenue avec un excès énantiomérique de 99,5%. Donner le ratio des deux énantiomères (R/S) de cette cétone.

3.4) Indiquer plusieurs techniques possibles pour mesurer l'excès énantiomérique de **3**.

3.5) L'utilisation du composé **4** analogue à la SAMP pour la synthèse asymétrique d'un acide carboxylique est reportée ci-dessous. Représenter en perspective les composés **7** et **8** formés majoritairement. Indiquer les configurations absolues pour ces deux composés et rendez compte de la diastéréosélectivité de la réaction d'alkylation en vous aidant d'une représentation en perspective de l'énolate d'amide intermédiaire **6**.

