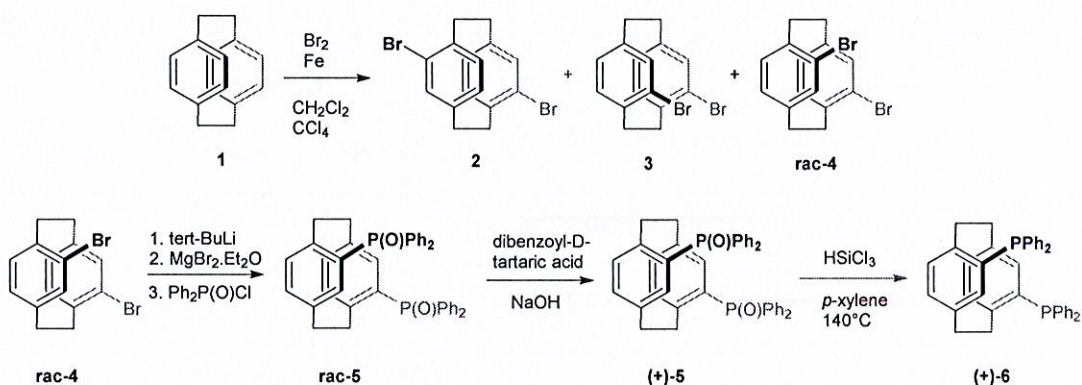


Les portables doivent être éteints et rangés.

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)

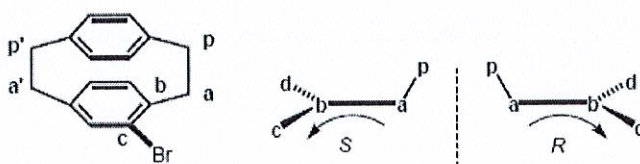
L'équipe de Pye et Rossen a récemment décrit la synthèse de la diphosphine [2.2]PHANEPHOS **6** représentée ci-dessous.



- 1.1) Indiquez si les composés **2** et **3** sont chiraux ; justifiez.
- 1.2) Comment qualifieriez-vous le stéréoisomère **3** en terme stéréochimique ?
- 1.3) Indiquez la nature de la chiralité pour la [2.2]PHANEPHOS **6**.
- 1.4) En vous aidant de la note 1, déterminez la configuration absolue des composés **2**, **3** et **6**.
- 1.5) Indiquez les relations de stéréotopie entre les deux atomes de phosphore au sein de la [2.2]PHANEPHOS **6** ainsi qu'entre les deux groupements phényles portés par un même atome de phosphore (justifiez).
- 1.6) Comment s'appelle en terme stéréochimique le réactif dérivé de l'acide tartrique qui permet d'isoler le composé (+)-**5** optiquement pur à partir du mélange racémique rac-**5** ?
- 1.7) Le composé **2** lorsqu'il est chauffé à 230°C dans le xylène conduit au composé rac-**4**. Comment expliquez-vous ce phénomène et quel est le risque éventuel pour le composé **6** ?

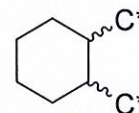
Note 1 : Pour déterminer la configuration absolue du paracyclophane ci-dessous, on choisit un atome pilote noté *p* qui sert à marquer la face du plan du paracyclophane à partir de laquelle on observe la séquence des 3 atomes sélectionnés dans le plan (par exemple, *a*, *b* et *c*).

Dans le cas du cyclophane, *p* est choisi plutôt que *p'* car on a $a > a'$. On obtient pour le paracyclophane représenté ci-dessous une configuration *S*.



Problème 2 (barème indicatif : 4,5 points)

On considère le cyclohexane substitué en 1,2 par deux C asymétriques portant exactement les mêmes substituants, représenté ci-contre.



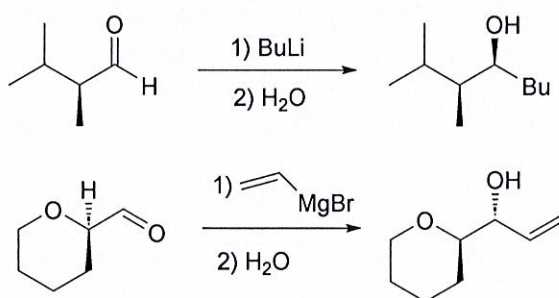
2.1) Représentez selon Cram l'ensemble des stéréoisomères possibles pour ce composé (on utilisera les lettres R et S pour définir la configuration des C*) et indiquez les relations d'énantiométrie entre 2 stéréoisomères lorsqu'elles existent.

2.2) Indiquez les éléments de symétrie éventuels au sein de ces composés et précisez s'ils sont chiraux.

Problème 3 (barème indicatif : 5,5 points)

3.1) Rappelez 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 .

3.2) Expliquez la stéréosélectivité qui apparaît lors des séquences réactionnelles présentées ci-dessous en justifiant votre réponse par des représentations schématiques :



Problème 4 (barème indicatif : 4 points)

4.1) Donnez la structure des composés **7** et **8** obtenus pour les deux réactions ci-dessous sans tenir compte dans un premier temps de la stéréochimie.

4.2) Indiquez la configuration relative (cis/trans) des énolates intermédiaires lors de la formation des composés **7** et **8**.

4.3) En vous aidant de modèles, indiquez quel diastéréoisomère devrait être obtenu majoritairement dans chaque cas (donner une représentation de Cram de ces molécules).

4.4) Préciser la configuration relative anti/syn des composés **7** et **8** en surlignant les groupements considérés pour déterminer cette configuration.



Problème 5 (barème indicatif : bonus 2 points)

L'énantiomère (+) de la *trans*-1-méthyl-3-décalone possède un effet Cotton (CD) positif à 300 nm.

5.1) Donnez la représentation spatiale des 2 énantiomères de la *trans*-1-méthyl-3-décalone (chaque cycle sera représenté sous forme chaise). Précisez la configuration absolue des 2 énantiomères.

5.2) A l'aide de la règle des octants, indiquez la configuration absolue de l'énantiomère (+) de la *trans*-1-méthyl-3-décalone.

