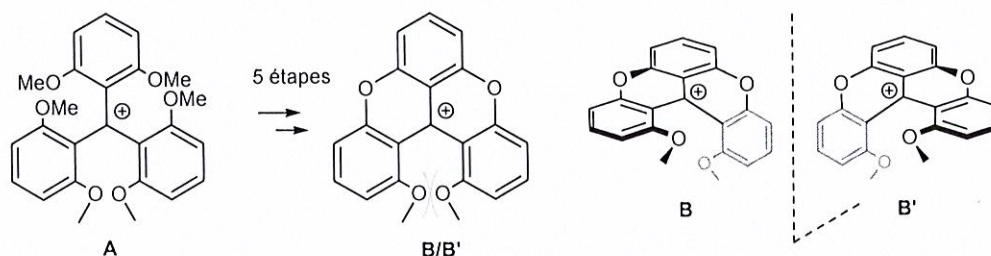


Les portables doivent être éteints et rangés.

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)

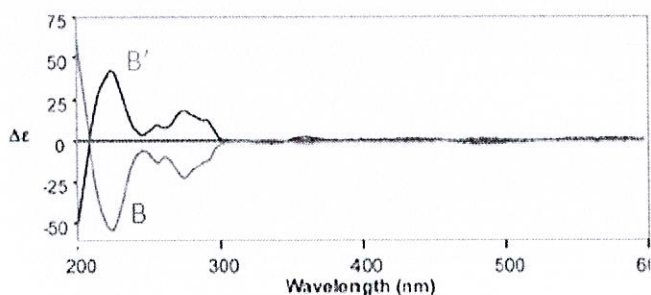
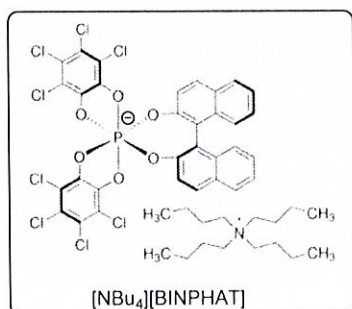
L'équipe de Jérôme Lacour a récemment décrit la synthèse du cation 1,13-diméthoxychromenoxanthénium **B/B'** à partir du tris(2,6-diméthoxyphényl)méthylium **A**. Les deux groupements méthoxy résiduels dans le cation 1,13-diméthoxychromenoxanthénium empêchent la molécule d'être plane pour des raisons stériques ce qui conduit à deux stéréoisomères **B** et **B'**.



- 1.1) Donner la relation de stéréochimie entre **B** et **B'**.
- 1.2) Indiquer le(s) élément(s) de chiralité dans le cation **B**.
- 1.3) Donner la configuration absolue du cation **B**.

Le 1,13-diméthoxychromenoxanthénium est obtenu dans un premier temps sous la forme d'un mélange racémique. L'analyse RMN effectuée sur ce mélange dans du chloroforme deutéré ne permet pas de distinguer **B** de **B'**. L'addition d'un équivalent de l'anion BINPHAT à une solution du mélange racémique (**B+B'**) conduit à un éclatement des signaux en RMN. On observe notamment deux signaux au lieu d'un seul pour les groupements méthoxy.

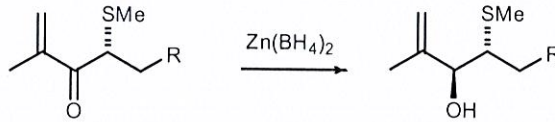
- 1.4) Indiquer le(s) élément(s) de chiralité dans le BINPHAT qu'a utilisé Jérôme Lacour et donner sa configuration absolue.
- 1.5) Expliquer pourquoi l'anion BINPHAT permet de dédoubler les signaux en RMN du mélange racémique **B+B'**.
- 1.6) Les courbes de dichroïsme circulaire des composés **B** et **B'** sont représentées ci-dessous. Rappeler brièvement en quoi consiste le dichroïsme circulaire. Que permet de démontrer ces courbes ?



Problème 2 (barème indicatif : 4 points)

2.1) 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 .

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



Problème 3 (barème indicatif : 6 points)

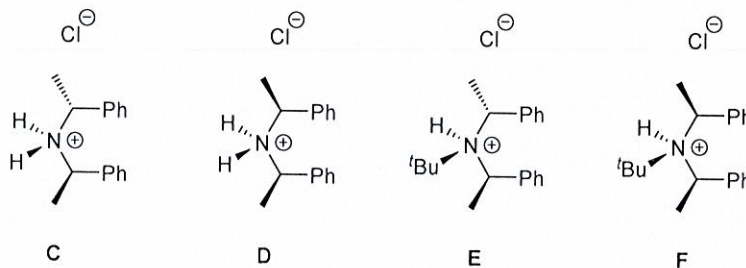
3.1) Indiquer les configurations absolues des composés **C** et **D** représentés ci-dessous.

3.2) Indiquer si les molécules **C**, **D**, **E** et **F** sont chirales.

3.3) Comment appelleriez en terme stéréochimique l'atome d'azote au sein du composé **E**.

3.4) Rappeler ce que l'on doit considérer pour définir que deux groupements sont homotopes, énantiotopes ou diastéréotopes.

3.5) Indiquer les relations de stéréotopie entre les groupements méthyles au sein de ces composés.

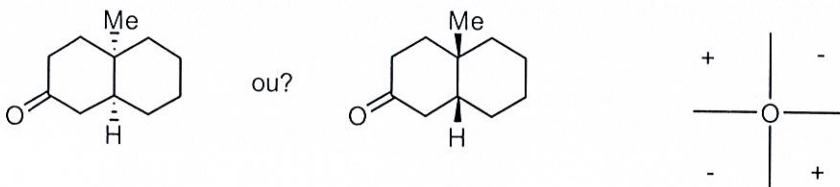


Problème 4 (barème indicatif : 4 points)

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

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

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



signe du groupe perturbateur
en arrière du C=O