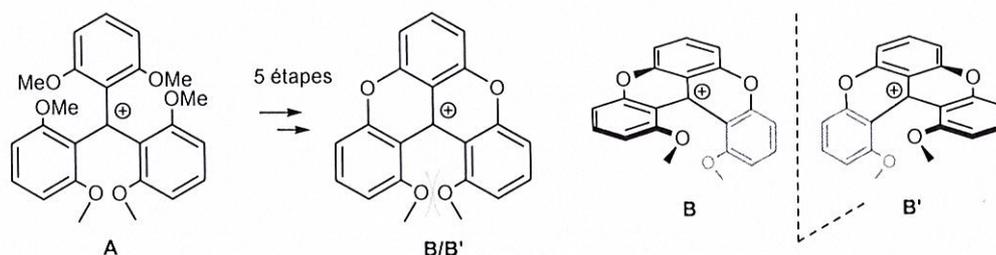


Les portables doivent être éteints et rangés.

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)

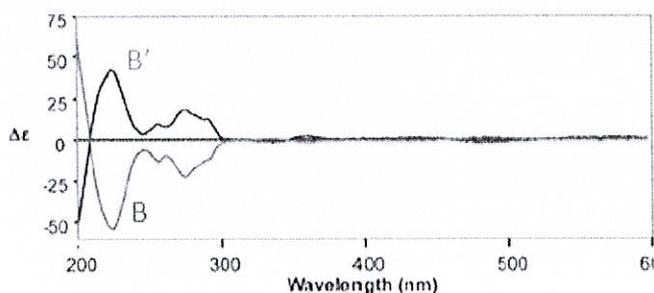
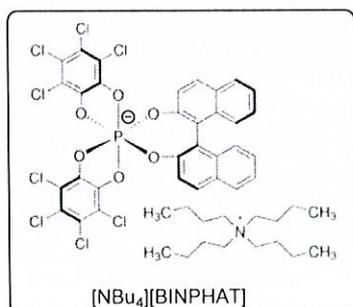
L'équipe de Jérôme Lacour a récemment décrit la synthèse du cation 1,13-diméthoxychromenoxanthénium **B/B'** à partir du tris(2,6-diméthoxyphényl)méthylium **A**. Les deux groupements méthoxy résiduels dans le cation 1,13-diméthoxychromenoxanthénium empêchent la molécule d'être plane pour des raisons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

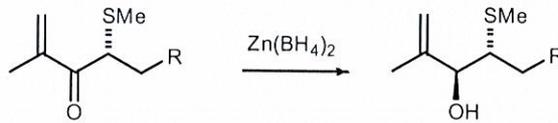
Le 1,13-diméthoxychromenoxanthénium est obtenu dans un premier temps sous la forme d'un mélange racémique. L'analyse RMN effectuée sur ce mélange dans du chloroforme deutéré ne permet pas de distinguer **B** de **B'**. L'addition d'un équivalent de l'anion BINPHAT à une solution du mélange racémique (**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 ?



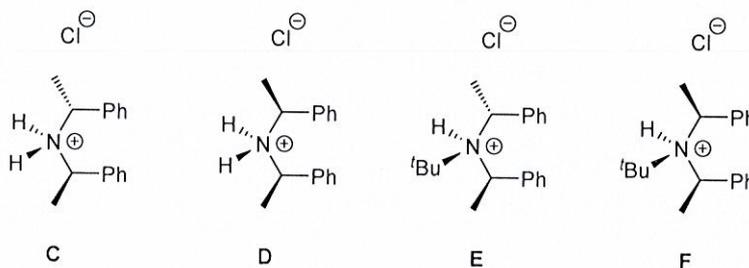
Problème 2 (barème indicatif : 4 points)

- 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)

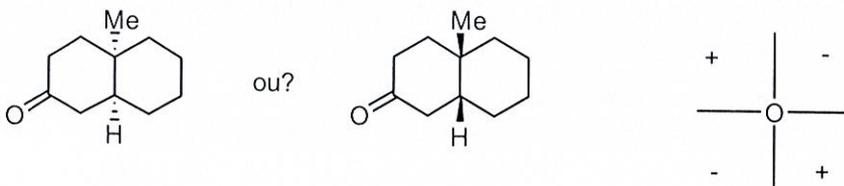
- 3.1) Indiquer les configurations absolues des composés **C** et **D** représentés ci-dessous.
- 3.2) Indiquer si les molécules **C**, **D**, **E** et **F** sont chirales.
- 3.3) Comment appelleriez en terme stéréochimique l'atome d'azote au sein du composé **E**.
- 3.4) Rappeler ce que l'on doit considérer 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