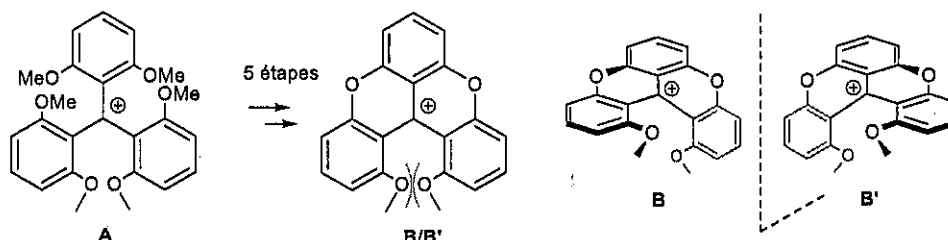


Les portables doivent être éteints et rangés.

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)

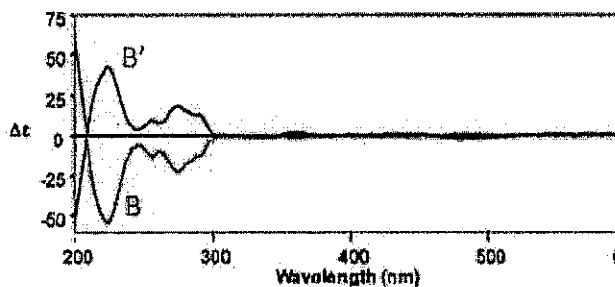
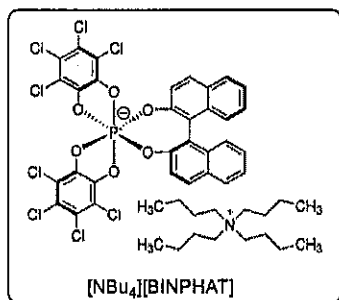
L'équipe de Jérôme Lacour a récemment décrit la synthèse du cation 1,13-diméthoxychromenoxanthénium B/B' à partir du tris(2,6-diméthoxyphényl)méthylium A. Les deux groupements méthoxy résiduels dans le cation 1,13-diméthoxychromenoxanthénium empêchent la molécule d'être plane pour des raisons stériques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

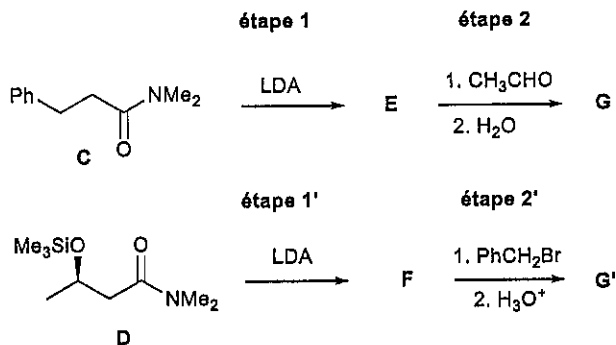
Le 1,13-diméthoxychromenoxanthénium est obtenu dans un premier temps sous la forme d'un mélange racémique. L'analyse RMN effectuée sur ce mélange dans du chloroforme deutéré ne permet pas de distinguer B de B'. L'addition d'un équivalent de l'anion BINPHAT à une solution du mélange racémique (B+B') conduit 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 : 6 points)

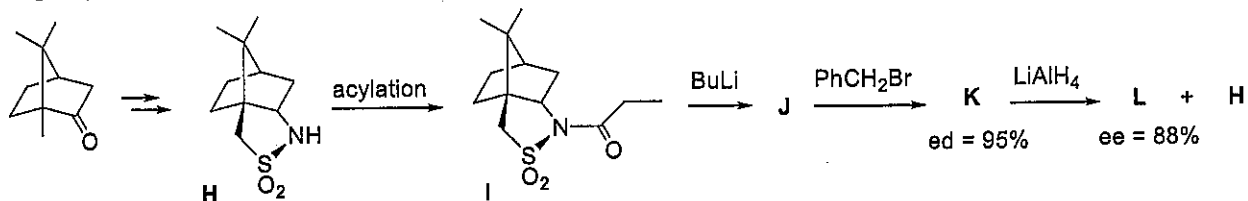
Donner une représentation de Cram des composés E, F et G et G'. Expliquer la stéréosélectivité qui apparaît lors des étapes 1, 2, 1' et 2' dans ces deux séquences réactionnelles en justifiant votre réponse par des représentations schématiques et en indiquant quel modèle vous avez utilisé.



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

Problème 3 (barème indicatif : 5 points)

Le groupe de Oppolzer a décrit la séquence de réactions suivantes à partir du camphre :



note: L est un alcool

- 1) Donner la structure des composés J, K et L en tenant compte de la stéréochimie.
- 2) Représenter l'attaque du bromure de benzyle sur J permettant de rendre compte de la diastéréosélectivité observée lors de l'étape J à K.
- 3) Donner le ratio des deux énantiomères de L. Donner la configuration absolue de l'énantiomère majoritaire formé.
- 4) En terme stéréochimique, comment appelleriez-vous le réactif H?

Problème 4 (barème indicatif : 3 points)

La réduction du cholestérol conduit à deux hydrocarbures, le cholestane et le coprostane, qui ne diffèrent que par la stéréochimie de la jonction des cycles A et B. Donner une représentation topologique de ces deux composés dans leur conformation la plus stable.

