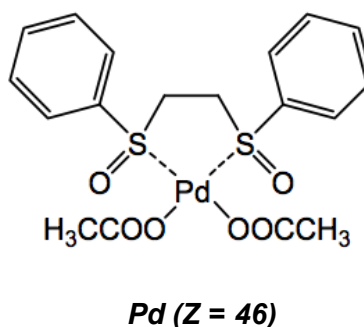
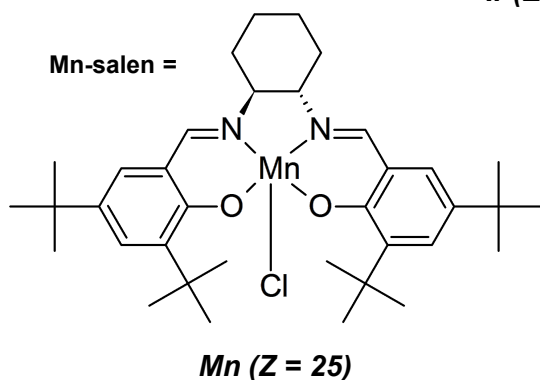
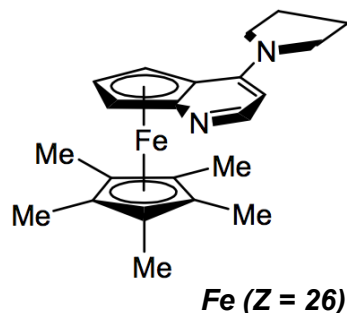
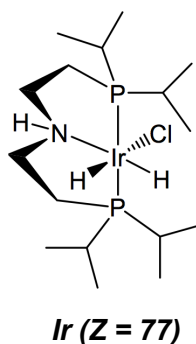
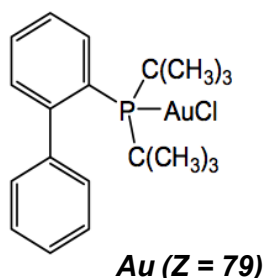


Master 1, Chimie de Coordination
(Alain BURGER & Benoît MICHEL)
Examen de Novembre 2017 – Durée : 2 h

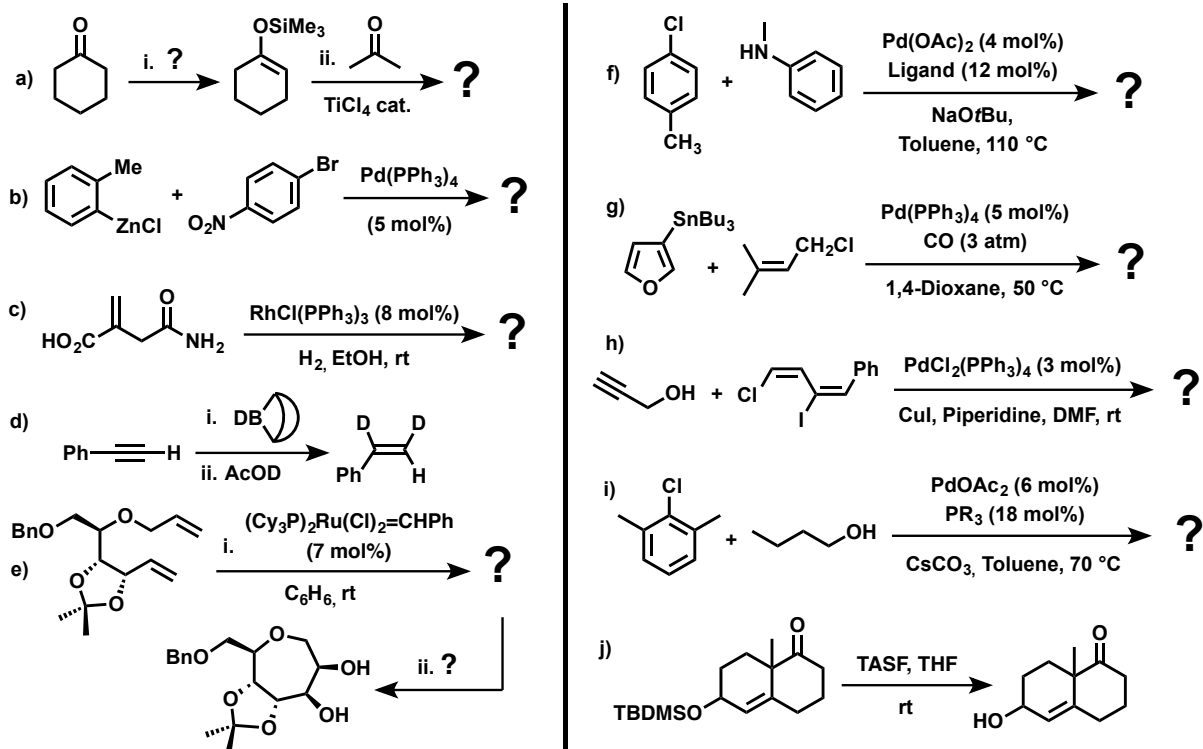
Exercice 1. Donnez le nombre d'électrons de valence et le degré d'oxydation du métal des complexes métalliques suivants :



Rappels : He (Z = 2), Ne (Z=10), Ar (Z = 18), Kr (Z = 36), Xe (Z = 54)

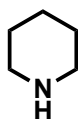
Exercice 2. Justifiez brièvement vos réponses.

- i. Pour les réactions a), b), c) et f) à i), donnez la structure du produit final attendu. Dans le cas de e), représentez celle de l'intermédiaire.
- ii. Comment se nomment les transformations b), e) (1^{ère} étape), f), g), h) ? Dessinez les cycles catalytiques pour e) (1^{ère} étape), f) et g).
- iii. Pour la transformation a), donnez les conditions de l'étape i conduisant à l'intermédiaire souhaité ? Expliquez par un mécanisme son obtention.
- iv. Pour la transformation d), expliquez par un mécanisme l'obtention du produit dessiné.
- v. Pour la réaction e), donnez les conditions de l'étape ii conduisant au produit souhaité. Commentez la diastéréosélectivité obtenue.
- vi. Pour la transformation h), expliquez la chimiosélectivité observée.
- vii. Pour les catalyseurs impliqués dans les réactions h) et i), expliquez dans chacun des cas, l'obtention de l'espèce active Pd(0)L₂.
- viii. Pour la transformation j), détaillez le mécanisme de cette réaction.



Rappels :

Piperidine

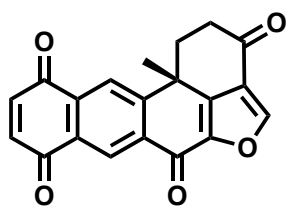


tris(dimethylamino)sulfonium difluorotrimethyl silicate (TASF) :

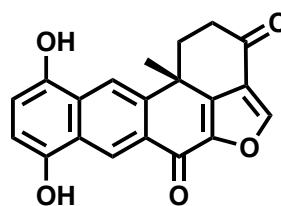


Exercice 3.

L'halénaquinone **1** et l'halénaquinol **2** sont des composés naturels. Ces métabolites secondaires, isolés de différentes espèces d'éponges de mer, possèdent une palette large d'activités biologiques (antibiotique, cardiotonique et inhibiteur de tyrosinekinases).

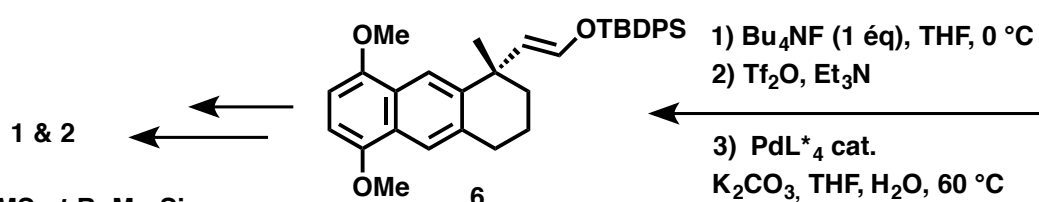
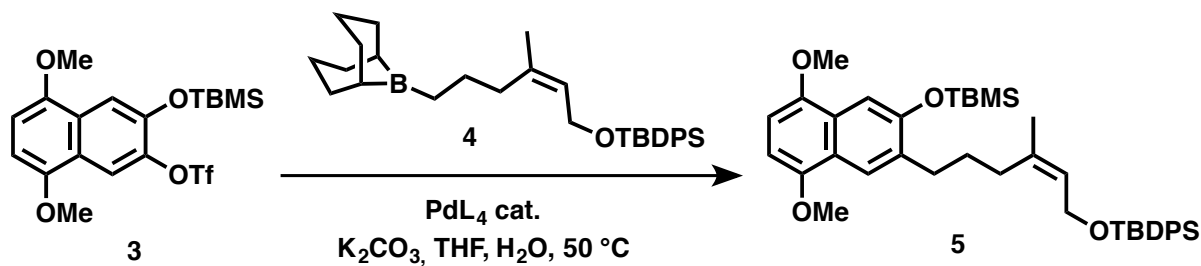


Halénaquinone 1



Halénaquinol 2

En 1996, Shibasaki et collaborateurs ont décrit la première synthèse de ces deux composés (*J. Org. Chem.* (1996), **61**, 4876-4877). Dans cet exercice, nous nous intéresserons aux étapes qui vont de **3** à l'intermédiaire clef **6** et font intervenir deux réactions de couplage pallado-catalysées.



TBDMS : *t*-BuMe₂Si

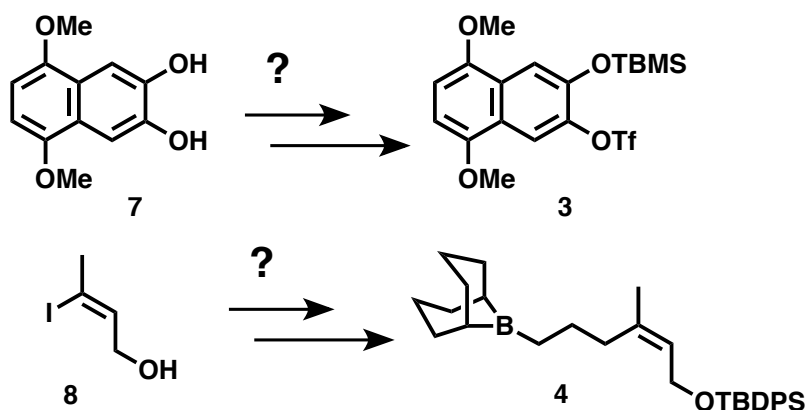
TBDPS : *t*-BuPh₂Si

Tf₂O : (CF₃SO₂)O

- Nommez chacune des réactions pallado-catalysées.
- Proposez un mécanisme pour la transformation de **3** en **5**.
- Le passage de **5** à **6** se fait en trois étapes. Commentez brièvement cette séquence. Donnez la structure des intermédiaires. Proposez un mécanisme pour la réaction catalysée avec le complexe au palladium.

Préparation de **3** et **4**

- Avec les réactifs indiqués ci-dessous :
 - Donnez des conditions réactionnelles qui permettent de transformer **7** en **3** en 2 étapes.
 - Proposez une séquence réactionnelle pour obtenir l'organoborane **4** à partir de **8**.
 - Justifiez brièvement vos choix.



Réactifs disponibles : 9-BBN, TBDPSCI, TBDMSCI, Tf₂O, PdL₄, CH₂=CH-CH₂MgBr, Et₃N

