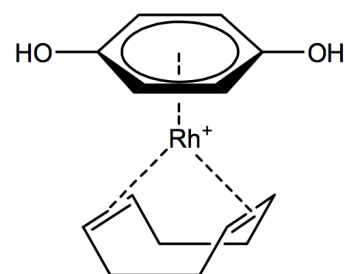
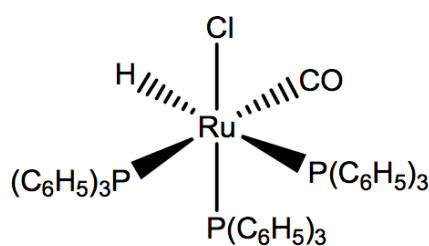
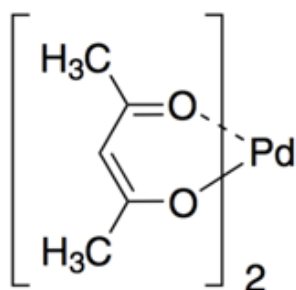
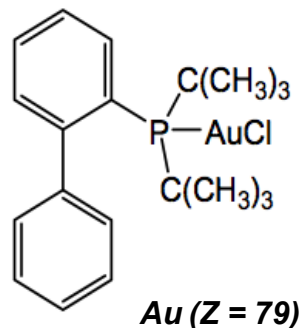
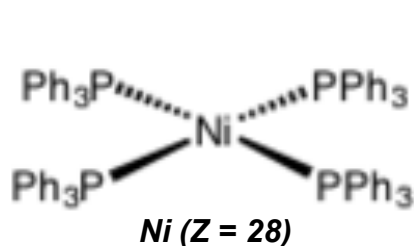


Master 1, Chimie de Coordination :
Chimie Organométallique (Alain BURGER & Benoît MICHEL)
Examen 1^{ème} Session – Décembre 2018 – Durée : 2 h

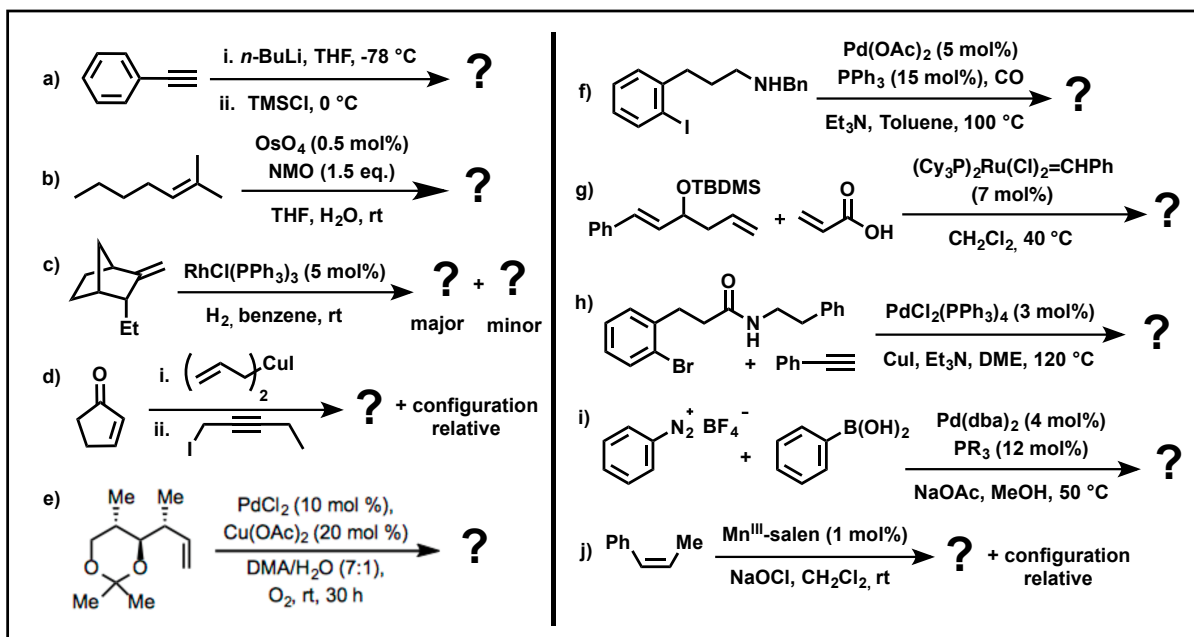
Exercice 1. Donnez le nombre d'électrons de valence et le degré d'oxydation du métal des complexes métalliques suivants : (5 x 0.5 x 2 = 5 points)



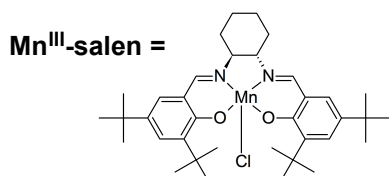
Rappels : He (Z = 2), Ne (Z = 10), Ar (Z = 18), Kr (Z = 36), Xe (Z = 54)

Exercice 2. Justifiez brièvement vos réponses. 18 points

- i. Pour toutes les réactions, donnez la structure du ou des produit(s) attendu(s) et justifier la configuration relative lorsque cela est demandé. (7 x 0.5 + 3 x 0.75 = 5.75 points)
- ii. Comment se nomment les transformations de e) à j) ? Dessinez les cycles catalytiques pour e), f) g) et i). ((6 x 0.25 + 2 x 2 + 2 x 1.5) = 8.5 points)
- iii. Dans les réactions b) et j), à quoi servent respectivement, NMO et NaOCl ? (0.75 point)
- iv. Pour les transformations c) & d), expliquez la diastéréosélectivité observée. (2 x 0.5 = 1 point)
- v. Pour les catalyseurs impliqués dans les réactions f) et h), expliquez l'obtention de l'espèce active Pd(0)L₂. (1.5 point)
- vi. Pour la réaction i), donnez les conditions d'obtention du sel de diazonium à partir de l'aniline. (0.5 point)



Rappels :



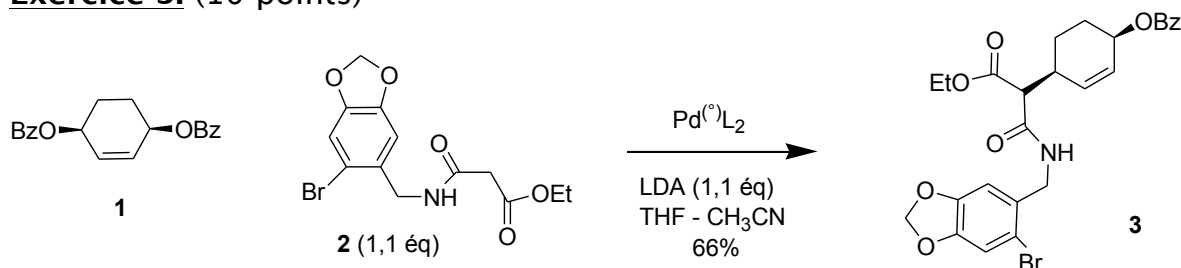
NMO = N-methylmorpholine-N-oxide

Cy = cyclohexyl

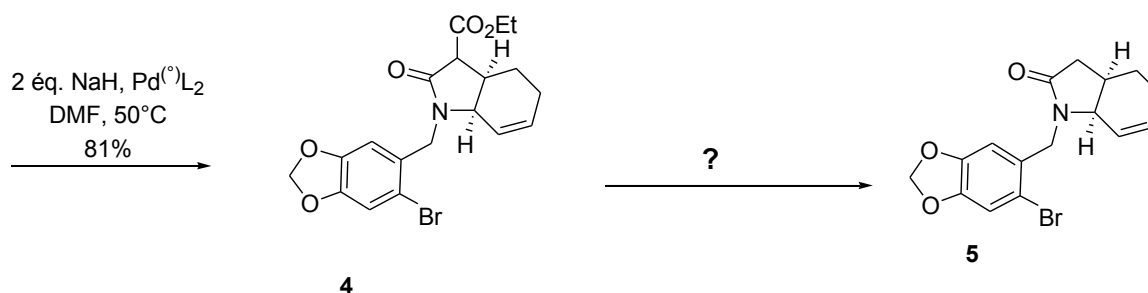
DMA = dimethylacetamide

DME = dimethoxyethane

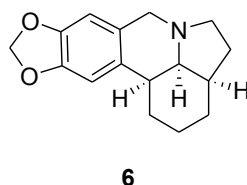
Exercice 3. (10 points)



Bz = PhCO
LDA = LiN(*i*-Pr)₂



1) Pd⁽⁰⁾L₂
NEt(*i*Pr)₂ - CH₃CN
2) H₂ - Pd/C, MeOH
3) LiAlH₄, THF



Les produits naturels de type alcaloïde constituent une famille de composés extrêmement variée. Leurs propriétés biologiques et leurs structures assez complexes ont suscité de nombreux travaux. En 1995, une synthèse totale du (+)- γ -Lycorane **6** a été décrite (*J. Org. Chem.* (1995), **60**, 2016). Dans cette synthèse, le squelette polycyclique de l'alcaloïde est construit en seulement 3 étapes, toutes catalysées par le palladium (réactions de Tsuji-Trost et de Heck).

- 1) Dans ce schéma de synthèse, identifiez les réactions de type Tsuji-Trost et de Heck. (3 x 0.5 = 1.5 points)
- 2) Détaillez le mécanisme de la condensation conduisant à **3** ; justifiez la stéréochimie du processus. (2.25 + 0.75 = 3 points)
- 3) Une condensation basée sur le même processus fournit un lactame **4** ; justifiez la stéréochimie de la réaction (il est inutile de réécrire tout le processus catalytique pour répondre à cette question). Pour qu'elle ait lieu, cette réaction nécessite 2 équivalents de base, pourquoi ? (2 x 0.5 = 1 point)
- 4) Proposez des conditions expérimentales pour passer de **4** à **5**. (0.5 + 0.5 point)
- 5) Détaillez la fin de la synthèse pour accéder au produit final **6** à partir de **5**. (2 + 0.5 + 1 = 3.5 points)