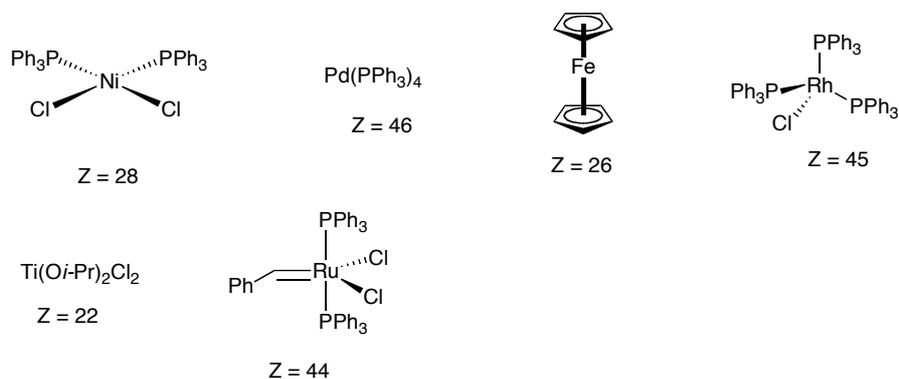


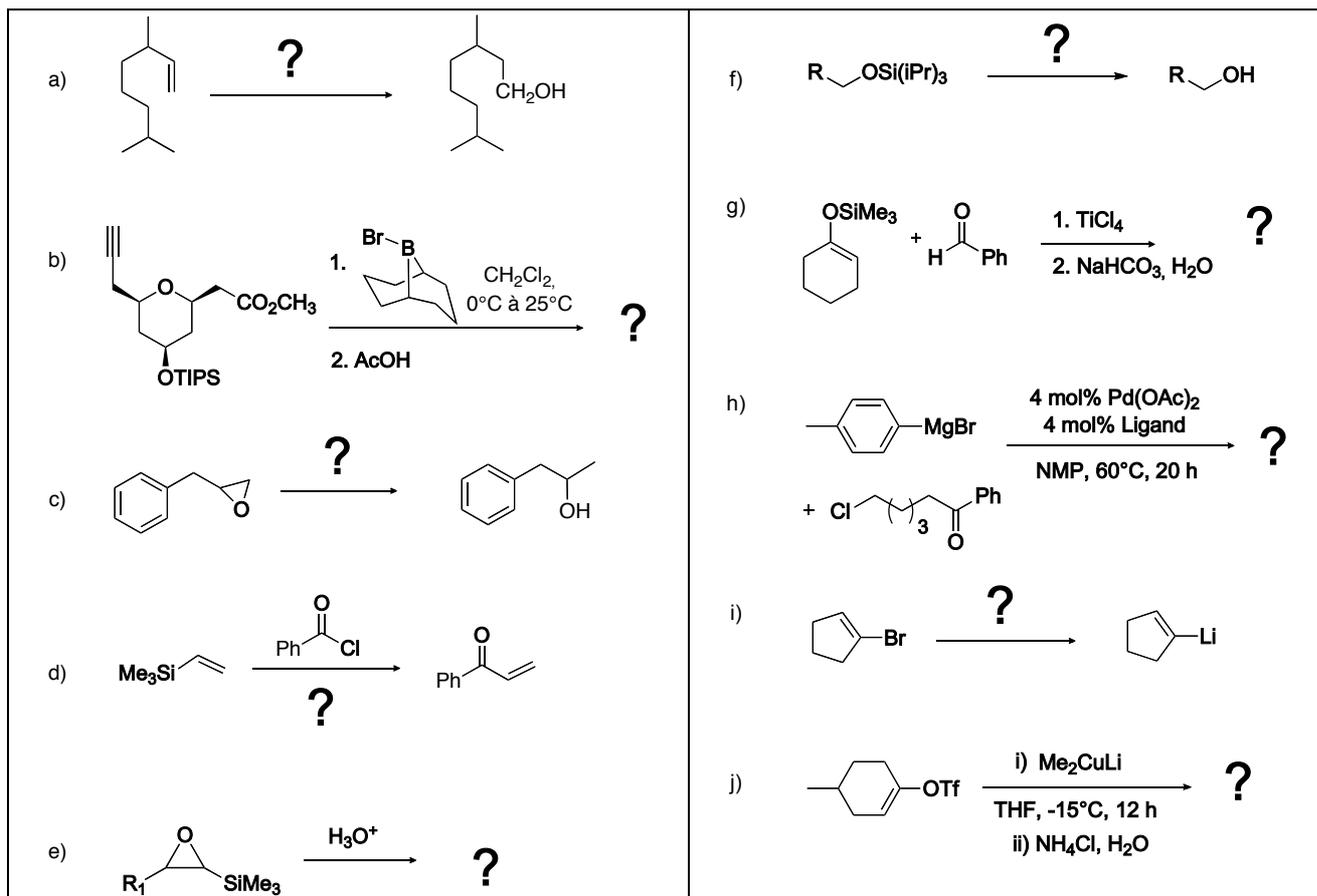
Master 1, Chimie de Coordination (Alain BURGER & Benoît Michel)
Examen de janvier 2013

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



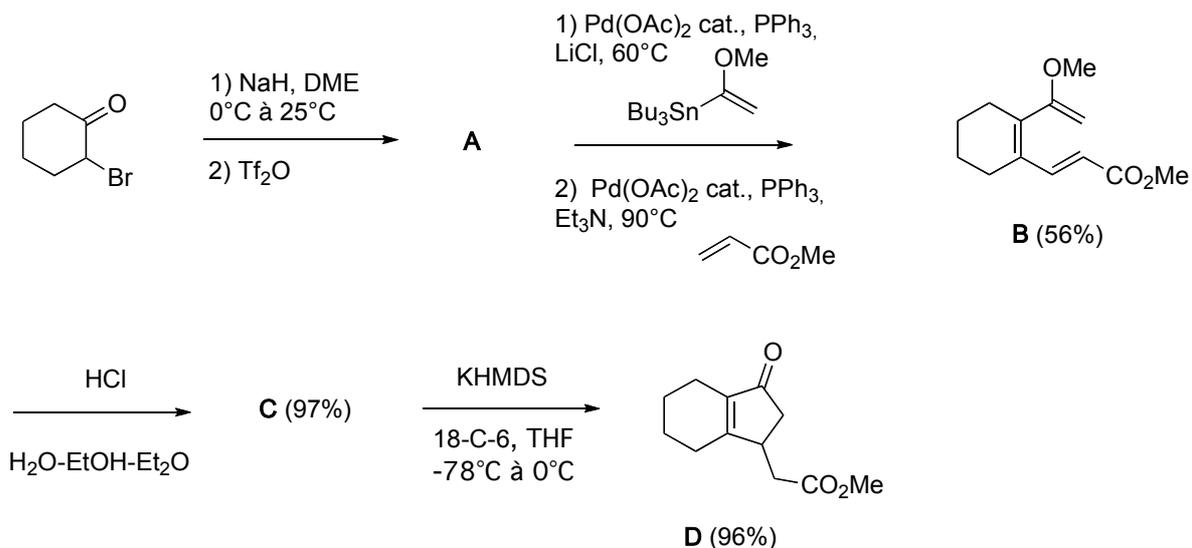
Exercice 2. Justifiez brièvement vos réponses.

- a) Proposez des conditions expérimentales pour les transformations a), c), d), f) et i).
- b) Pour les réactions b), e), g), h) et j) donnez la structure du produit final attendu.
- c) Ecrire le mécanisme de b).
- d) Comment se nomment les transformations g) et i). Ecrivez les mécanismes correspondants.
- e) Comment s'appelle la réaction de couplage mise en jeu lors de la transformation h). Dessinez le cycle catalytique correspondant.
- f) Expliquez les régiosélectivités observées lors des transformations a), b) c), et e).



Exercice 2.

P. von Zezschwitz et al *Chem. Eur. J.* 2001, 7, 4035.



Tf₂O: (CF₃SO₂)O

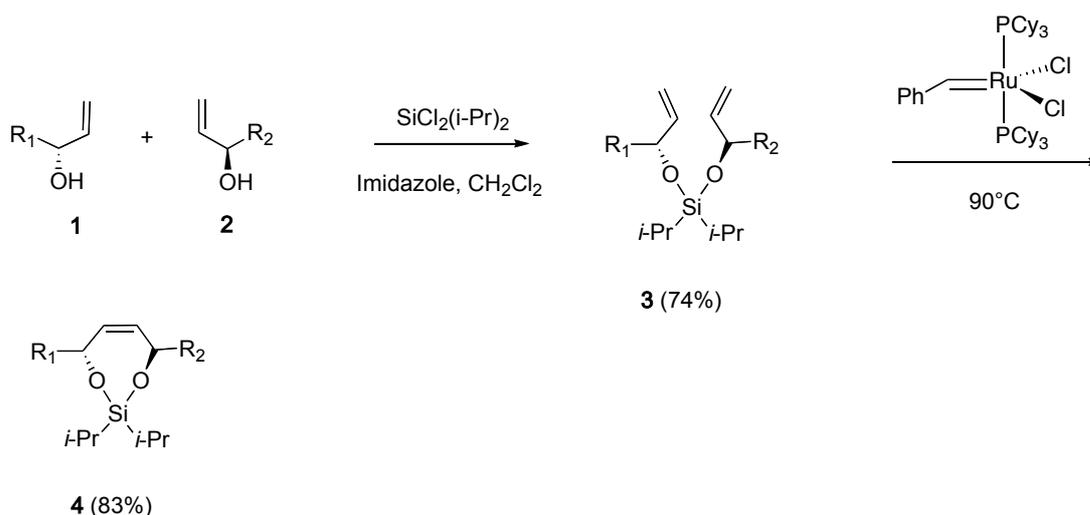
KHMDS: KN(SiMe₃)₂

Dans la séquence réactionnelle conduisant à la tétrahydroindanone **D** :

- La 1-bromocyclohexanone est traitée par 1 équivalent d'hydruure de sodium dans le diméthoxyéthane suivie de l'addition de 1 équivalent d'anhydride triflique pour conduire au produit **A**. Ecrire la formule de **A**.
- A** est ensuite soumis à deux couplages successifs pour conduire à **B**. Quelle est la structure de **B** ? Donnez le nom des 2 réactions mises en jeu. Quelle est l'espèce catalytique active ? Donnez un schéma des cycles catalytiques. Expliquez la chimiosélectivité observée ?
- B** est alors hydrolysé en **C**. Donnez la structure de **C**.
- Le traitement de **C** par l'amidure d'hexaméthylsilylazane de potassium (KHMDs) conduit facilement à la tétrahydroindanone **D**. Ecrire le mécanisme de cette étape.
- A quoi sert l'additif 18-C-6 ?

Exercice 3.

P. A. Evans et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14702 – 14703.



Dans la séquence réactionnelle conduisant au produit **4** :

- L'éther silylé **3** est obtenu avec un bon rendement à la condition qu'il soit préparé en 2 étapes : l'alcool allylique **1** est d'abord mis à réagir avec le dichlorosilane en excès pour donner un produit intermédiaire puis l'excès de réactif de silylation volatile est éliminé avant de rajouter le deuxième alcool allylique **2**. Pourquoi ?
- L'éther silylé **3** est alors traité avec le catalyseur de Grubbs pour donner le produit **4**. Comment s'appelle cette réaction ? Ecrire le cycle catalytique rendant compte de cette transformation.
- Si cette même réaction est entreprise directement avec les alcools allyliques **1** et **2**, le rendement en produit de couplage est très faible. Pourquoi ? Comment s'appelle alors ce type de couplage ?