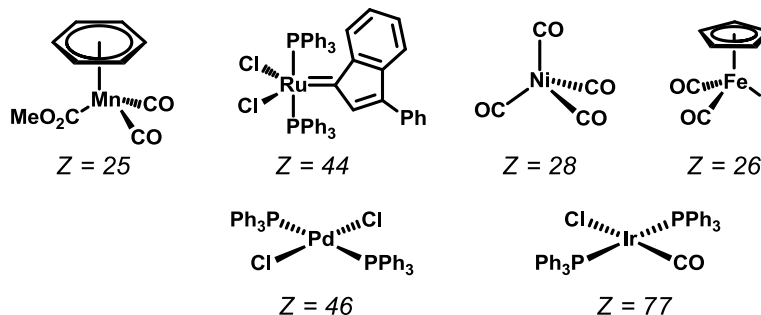


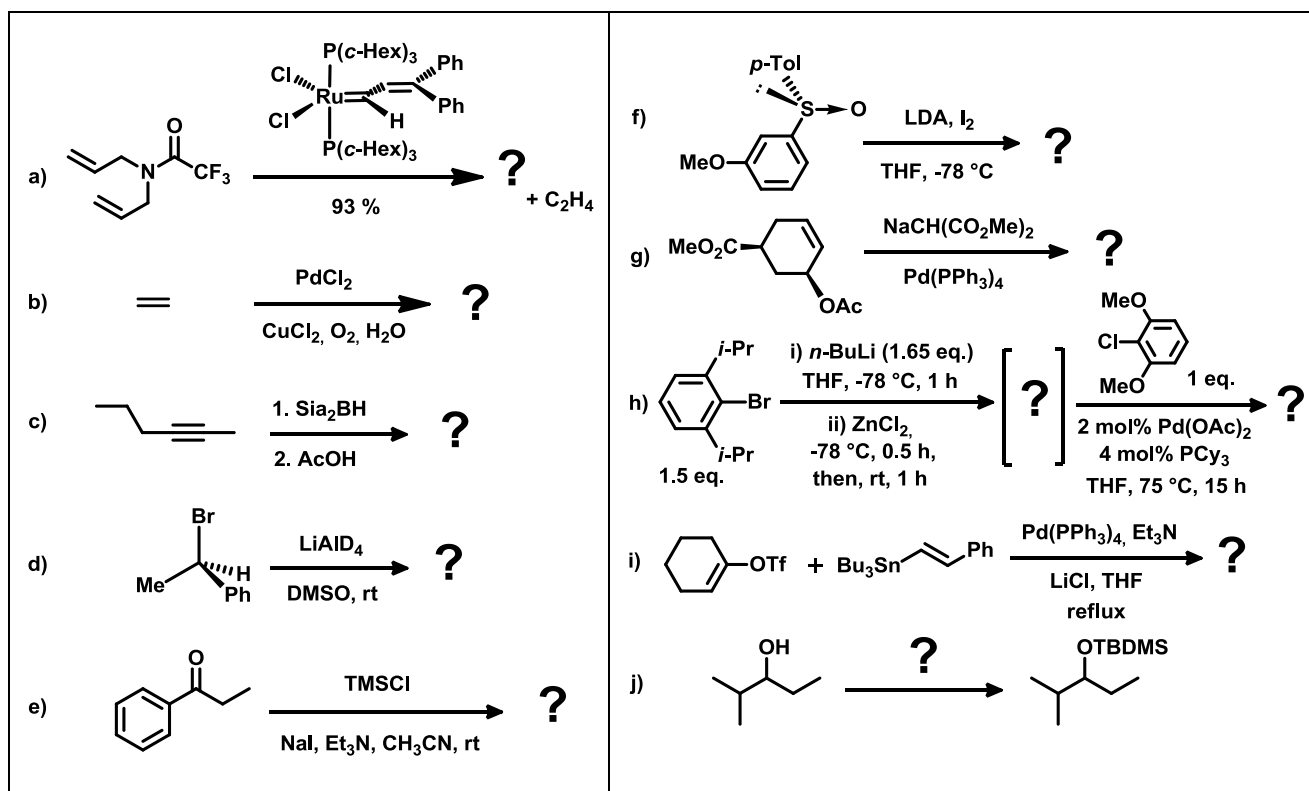
Master 1, Chimie de Coordination (Alain BURGER & Benoît MICHEL)
Examen de janvier 2014 – Durée : 2 h

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.

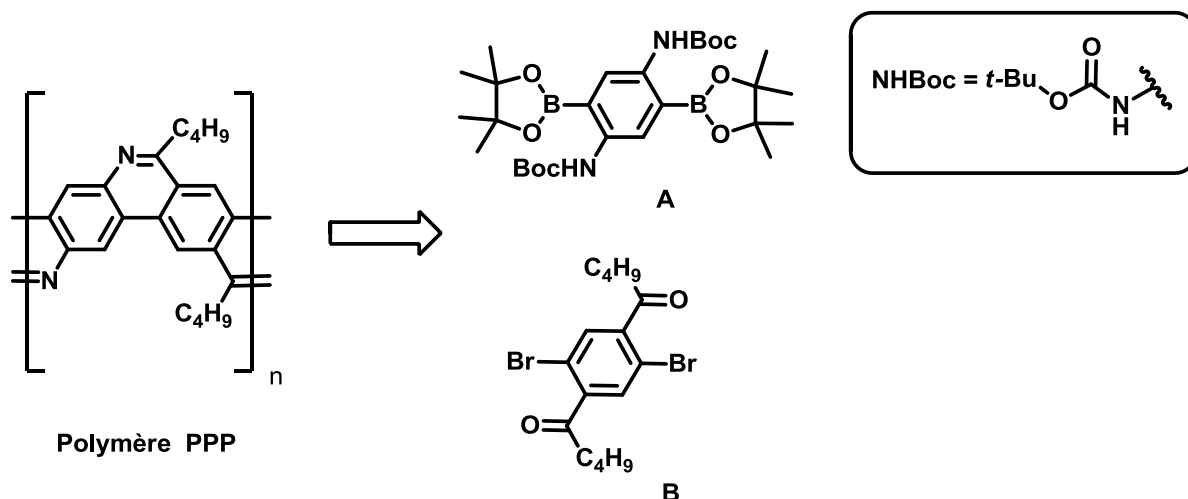
- Pour les réactions a), b), c), d) e), f), g), h) et i), donnez la structure du produit final attendu, et de l'intermédiaire dans le cas de h).
- Proposez des conditions expérimentales pour la transformation j).
- Comment se nomment les transformations a), b), g), h), i) ? Dessinez seulement les cycles catalytiques de a) et i).
- Pour le c), quelle est la géométrie du produit obtenu ?
- Pour le d), quelle est la configuration du produit observé ?
- Pour le f), qu'est-ce que LDA ? Comment est-il obtenu ?
- Pour le g), y a-t-il rétention ou inversion de configuration ? Le nucléophile malonate est-il mou ou dur ?
- Pour le h), expliquez par un mécanisme l'obtention du Pd(0).
- Pour le i), quel est le rôle du LiCl ?



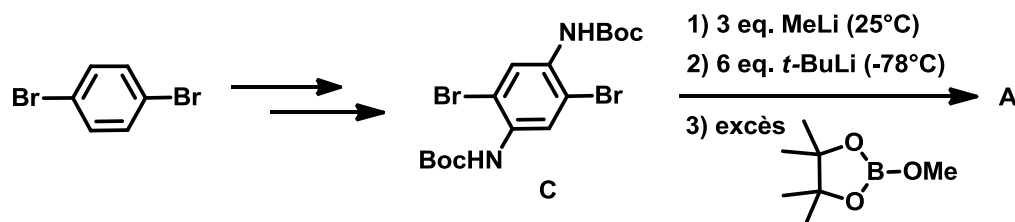
Exercice 3

James M. Tour and Jaydeep J. S. Lamba *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 4935.

Une synthèse de matériaux conducteurs de type polyphénylène (PPP) a été décrite par Tour et Lamba en 1993. Elle est basée sur un couplage de Suzuki des fragments **A** et **B**, suivi d'un traitement avec de l'acide trifluoroacétique (TFA) pour éliminer les groupements Boc et faciliter la formation du pont imine :



Fragment A



- Le fragment **A** est obtenu à partir de l'intermédiaire **C** lui même obtenu à partir du 1,4-dibromobenzène. Proposer un mécanisme rendant compte de la transformation de **C** en **A** sachant que le traitement par du MeLi puis du *t*-BuLi passe par un intermédiaire tétralithié non isolé.
- Proposer des conditions réactionnelles pour le couplage de Suzuki des fragments **A** et **B**. Donner un schéma pour le cycle catalytique de Suzuki. Pourquoi une base est-elle nécessaire ?