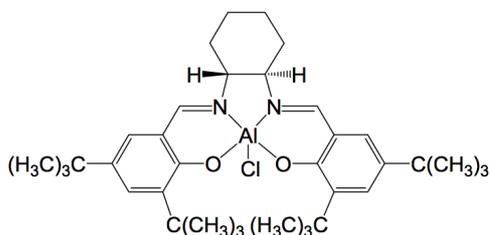
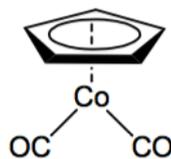


Master 1, Chimie de Coordination
(Alain BURGER & Benoît MICHEL)
Examen de Janvier 2017 – Durée : 2 h

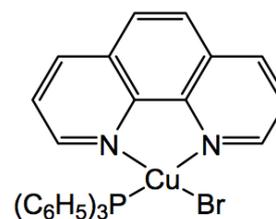
Exercice 1. Donnez le nombre d'électrons de valence et le degré d'oxydation du métal des complexes métalliques suivants :



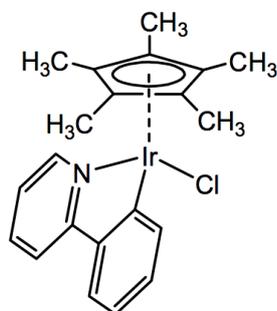
Al (Z=13)



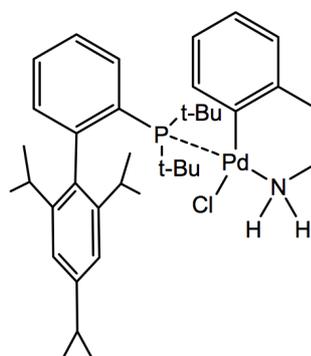
Co (Z=27)



Cu (Z=29)



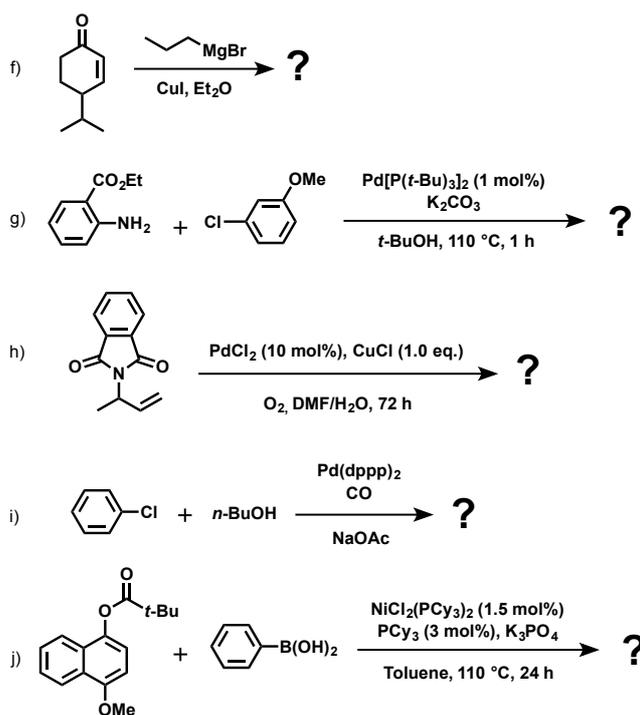
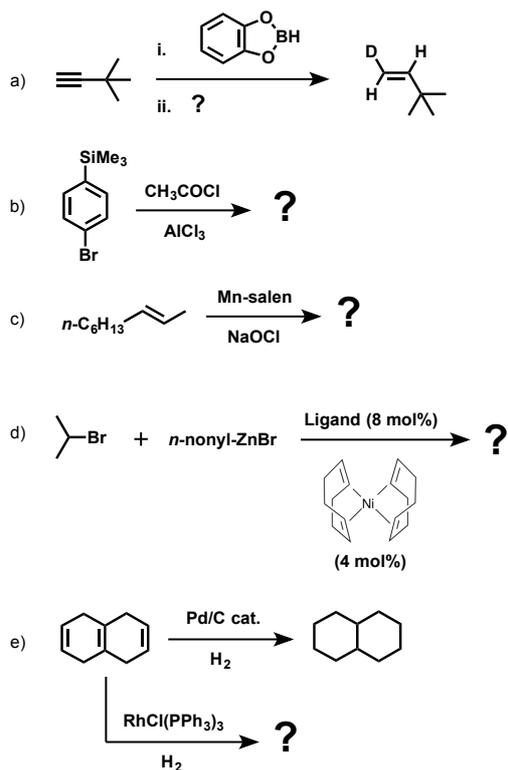
Ir (Z=77)



Pd (Z=46)

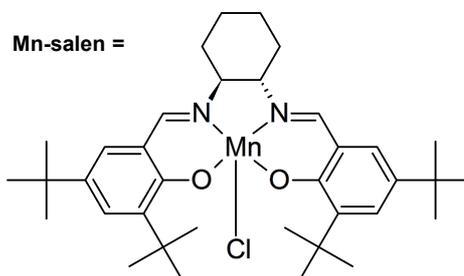
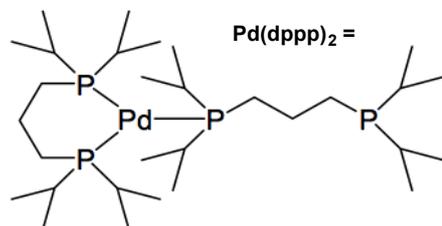
Exercice 2. Justifiez brièvement vos réponses.

- i. Pour les réactions b) à j), donnez la structure du produit final attendu.
- ii. Comment se nomment les transformations d), g), h) et j) ? Dessinez les cycles catalytiques correspondants ?
- iii. Pour la transformation a), donnez les conditions de l'étape ii conduisant au produit souhaité ? Expliquez par un mécanisme son obtention.
- iv. Pour la réaction e), comment s'appelle le catalyseur à base de Rh ? Expliquez la régiosélectivité observée ?
- v. Pour la transformation f), détaillez la configuration relative du produit obtenu ?
- vi. Pour la transformation i), représentez le cycle catalytique conduisant à la carbonylation du chlorobenzène.



Rappels :

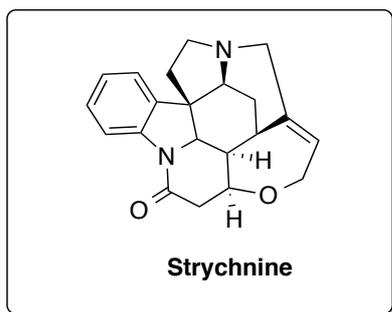
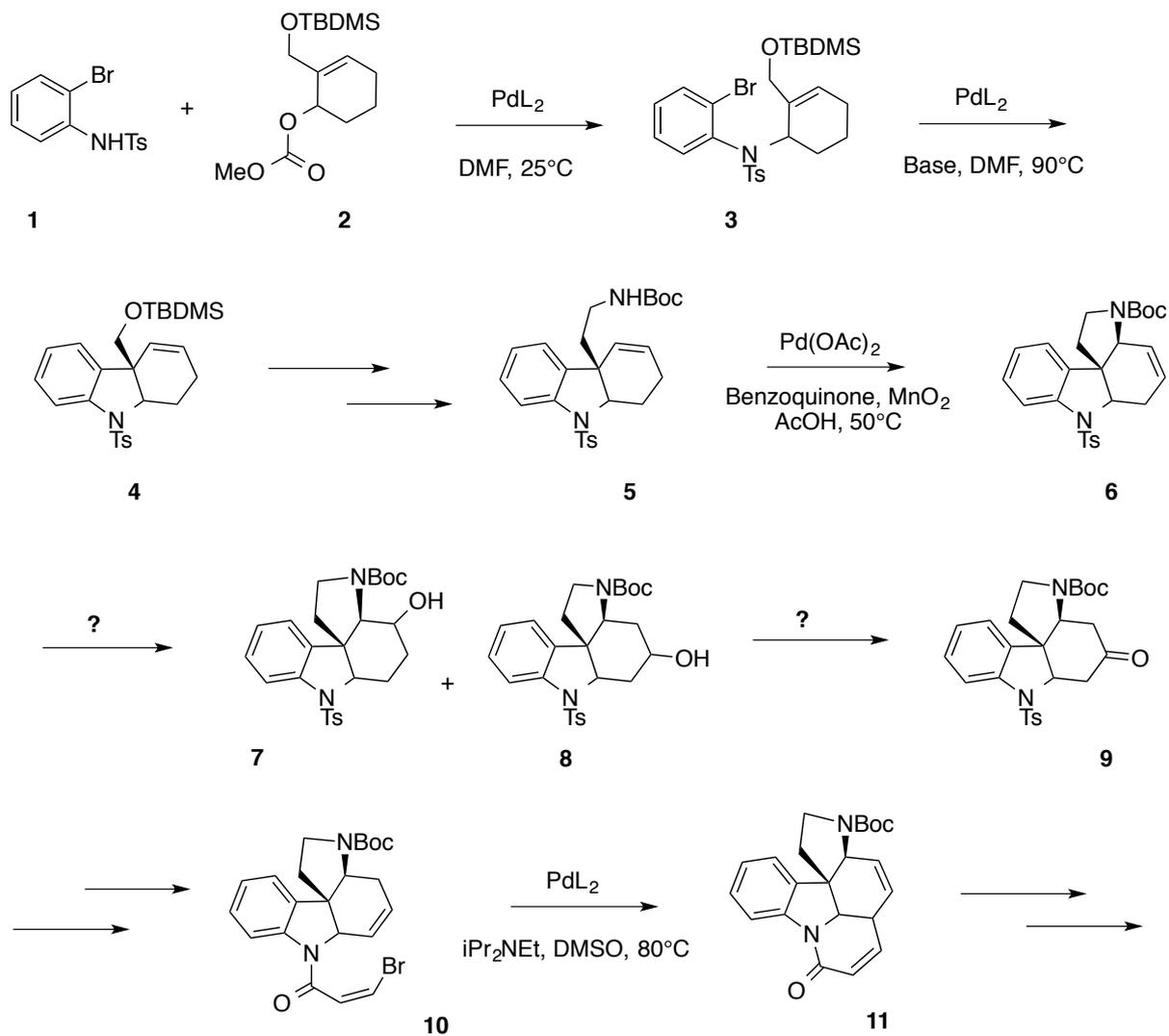
Cy = cyclohexyl



Exercice 3 : En 2003, M. Mori et ses collaborateurs ont publié une approche synthétique originale qui permet d'accéder à un large panel d'alcaloïdes à structure indolique (*J. Am. Chem. Soc.* (2003), **125**, 9801). La synthèse de la strychnine est un exemple de l'approche qu'ont développée ces auteurs. Dans le schéma représenté par la suite, de nombreuses étapes de la synthèse utilisent la chimie du palladium.

- Répertoire dans ce schéma, les réactions de type Tsuji-Trost et celles de Heck.
- Proposer un mécanisme pour obtenir **3** à partir de **1** et **2**. On note que la réaction du complexe de palladium avec le carbonate d'allyle donne du carbonate de méthyle instable qui se décompose en CO₂ et en méthanolate qui va servir de base à la réaction.
- Proposer un mécanisme pour la transformation de **5** en **6**. Il est à noter que l'espèce catalytiquement réactive est un complexe de Pd²⁺ et que le mélange benzoquinone-MnO₂ est nécessaire pour régénérer Pd²⁺.

- Proposer des conditions réactionnelles pour obtenir **7** et **8**, et **9**.
- Proposer un mécanisme pour la transformation de **10** en **11**.



TBDMS : *t*-BuMe₂Si

Ts : TolSO₂

Boc : *t*-BuOC(O)

L : ligand