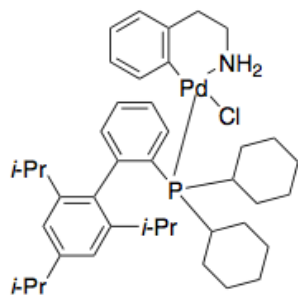
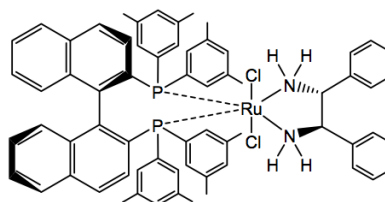


**Master 1, Chimie de Coordination (Alain BURGER & Benoît MICHEL)**  
**Examen de Novembre 2015 – Durée : 2 h**

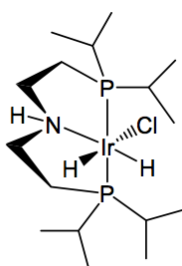
**Exercice 1.** Donnez le nombre d'électrons de valence et le degré d'oxydation du métal des complexes métalliques suivants :



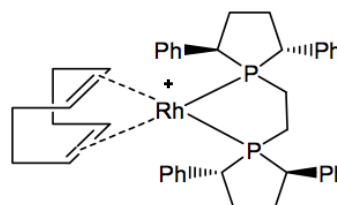
*Pd* (Z=46)



*Ru* (Z=44)

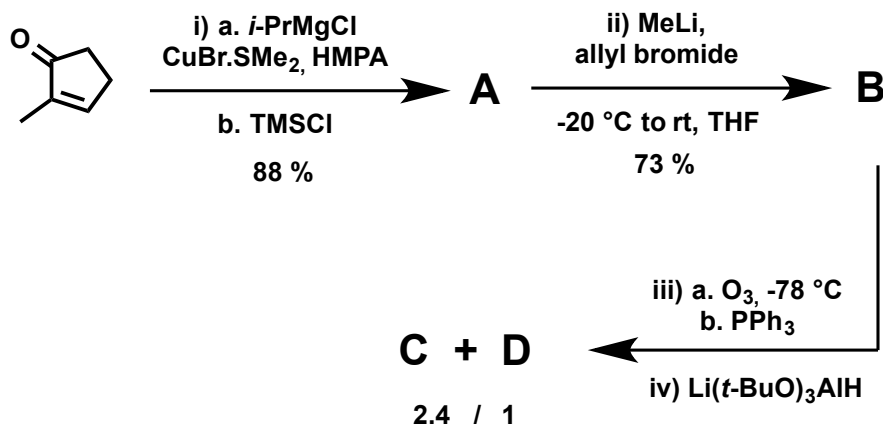


*Ir* (Z=77)



*Rh* (Z=45)

**Exercice 2.** Considérons la suite de réactions suivantes :

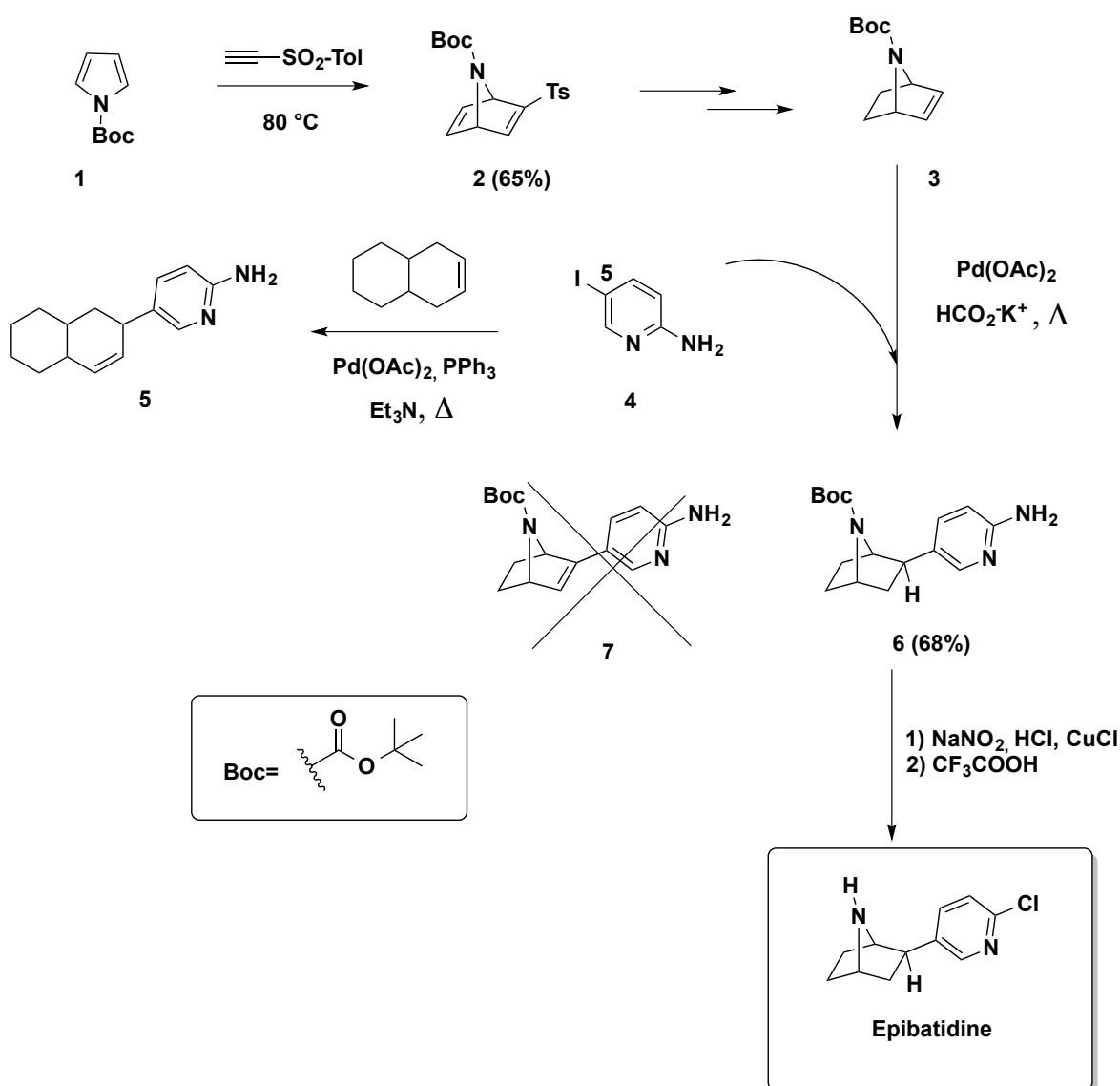


Ecrire la structure des produits **A**, **B**, **C** & **D** en proposant pour chaque étape un mécanisme réactionnel.

Prévoir pour les produits, **B**, **C** & **D** la stéréochimie relative des centres stéréogènes formés.

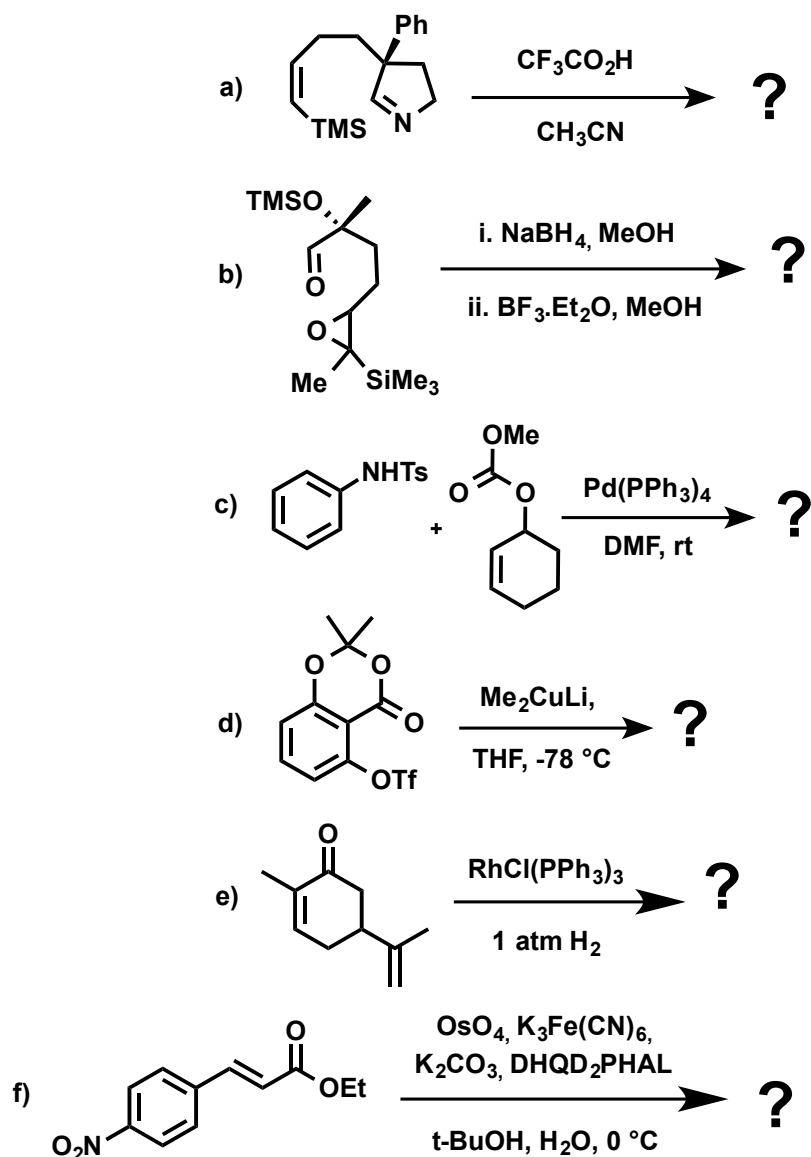
*Indices :* En spectroscopie IR, le composé **A** présente une bande comprise entre 1620-1680  $\text{cm}^{-1}$ . **B**, quant à lui, possède une bande quasi-similaire ainsi qu'une bande intense centrée sur 1745  $\text{cm}^{-1}$ . Enfin **C** & **D** présentent chacun, 1 bande intense large comprise entre 3200-3600  $\text{cm}^{-1}$  ; il n'y a plus de bande d'absorption entre 1700-1750  $\text{cm}^{-1}$ .

**Exercice 3 :** L'épibatidine est un alcaloïde qui a été découverte en 1992 dans la peau d'une grenouille venimeuse d'Amérique du Sud. Depuis sa découverte, elle a fait l'objet de nombreuses synthèses totales. Celle décrite en 2001 par Carrol *et al.* est illustrée ci-dessous (*J. Med. Chem.* (2001), **44**, 2229-2237).



- Proposez un mécanisme réactionnel pour les transformations de **1** à **2**
- Lorsque le bicyclo[4.4.0]déc-3-ène est traité par le dérivé de iodopyridine **4** en présence d'une quantité catalytique de Pd, la formation du produit de Heck « classique » **5** est observée. Proposez un mécanisme qui rende compte de cette transformation ?
- Lorsque le composé **3** est traité par le dérivé de iodopyridine **4** en présence d'une quantité catalytique de Pd, la formation du produit de Heck « classique » **7** ne peut être obtenu. Par contre, en utilisant du formiate de potassium à la place de triéthylamine un autre produit est isolé et correspond au produit **6**. Le passage de **3** à **6** est appelé couplage de Heck réductif. Le formiate de potassium est indispensable à la réaction et va réagir avec un complexe intermédiaire organo-palladé pour donner un hydrure de palladium avec dégagement de  $\text{CO}_2$ . En tenant compte de ces informations, proposez un mécanisme qui rende compte du passage de **3** à **6** et expliquez pourquoi **7** ne peut-être obtenu ?
- Dans les 2 couplages de Heck, le  $\text{Pd}^0$  est généré *in situ* à partir d'un complexe de  $\text{Pd}^{2+}$  ( $\text{Pd(OAc)}_2$ ). Décrire ce mécanisme dans le cas de la transformation de **4** en **5**.

### Exercice 4.



Justifiez brièvement vos réponses.

- Pour toutes les réactions, donnez la structure du produit final attendu.
- Comment se nomme la transformation c) ? Dessinez son cycle catalytique ?
- Comment prépare-t-on le réactif utilisé pour d) ?
- Pour la réaction e), expliquez la régiosélectivité et la chimiosélectivité observées ?
- Pour la transformation f), détaillez la configuration relative du produit obtenu ?