

Planches TD

Exercice 1

Dessiner en perspectives les complexes suivants, les mettre sous la forme $ML_nX_p^q$ et déterminer leur nombre d'électrons de valence (NEV), leur nombre d'électrons non-liants (NENL), leur degré d'oxydation (DO) et leur coordinence (C) :

$[Rh(PPh_3)_3Cl]$; $[Pd(\eta^3\text{-allyl})Cl]_2$; $[Cr(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(CO)_3]$; $[CpFe(C_2H_4)(CO)_2]^+$; $[AuCl(PPh_3)]$; $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ (bpy = $\eta^2\text{-2,2'}$ -bipyridine) ; $[PtCl_3(C_2H_4)]^-$

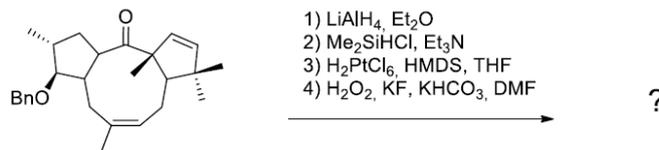
Exercice 2 :

Donner le produit de la réaction. Détailler le mécanisme du cycle catalytique en nommant les étapes élémentaires mises en jeu, ainsi que les degrés d'oxydation du métal tout au long du cycle catalytique.



Exercice 3 :

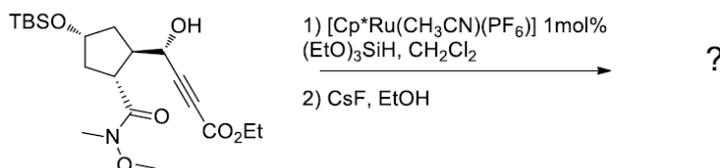
Donner les structures obtenues après chaque étape (1-4) en tenant compte de la stéréochimie. Détailler le cycle catalytique de l'étape 3.



J. Am. Chem. Soc. **2002**, 124, 6542

Exercice 4 :

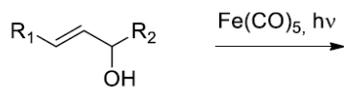
Donner la structure des produits intermédiaires de cette séquence réactionnelle. Discuter de la régiosélectivité de la réaction. Proposer un cycle catalytique pour l'étape 1.



J. Am. Chem. Soc. **2002**, 124, 9328
J. Am. Chem. Soc. **2001**, 123, 12726

Exercice 5 :

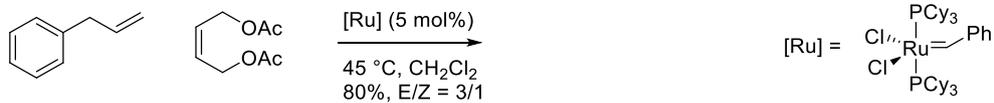
Donner le produit de la réaction suivante :



Détailler le cycle catalytique, en donnant le type de réaction mise en jeu ainsi que le type de mécanisme.

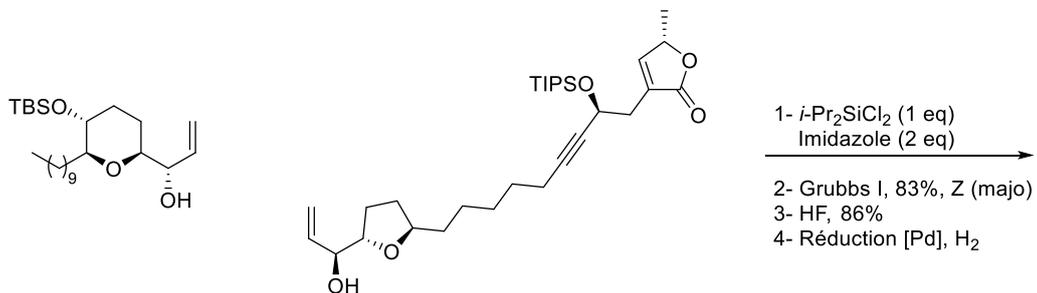
Exercice 6 :

Donner le produit de la réaction catalysé par le complexe de ruthénium. Quels sont les noms du complexe de ruthénium utilisé et de la réaction ?



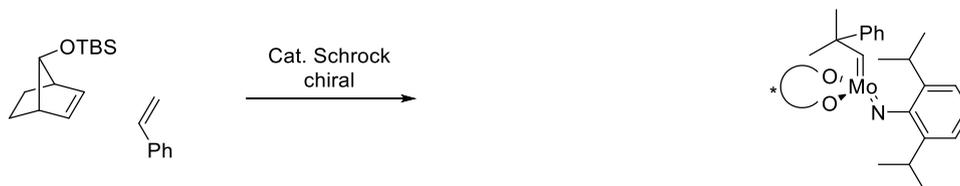
Exercice 7 :

Synthèse de la mucocine. Compléter la séquence réactionnelle suivante :



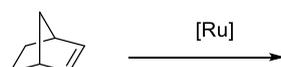
Exercice 8 :

Donner le produit de la réaction de ces 2 oléfines.



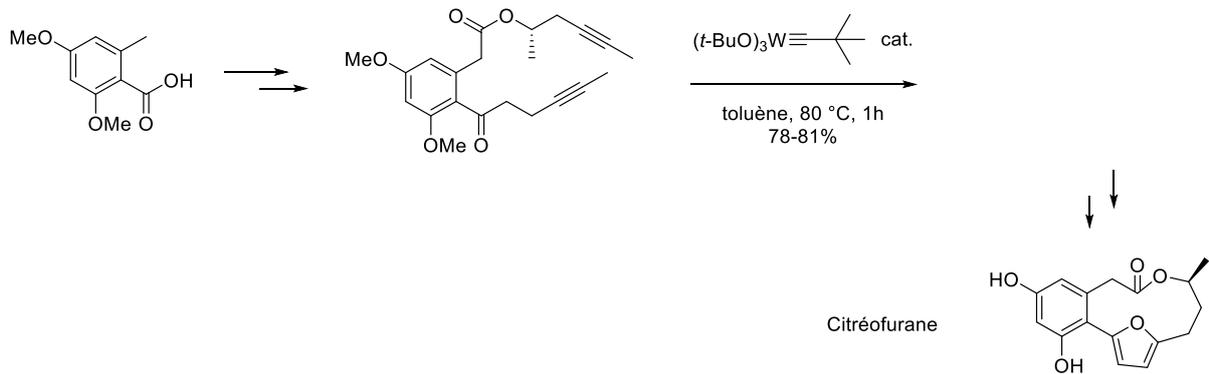
Exercice 9 :

Donner la structure finale du produit de la séquence réactionnelle suivante :



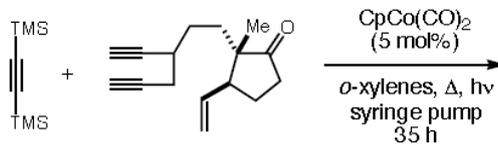
Exercice 10 :

Donner la structure de l'intermédiaire clé de la synthèse totale de la citréofurane.

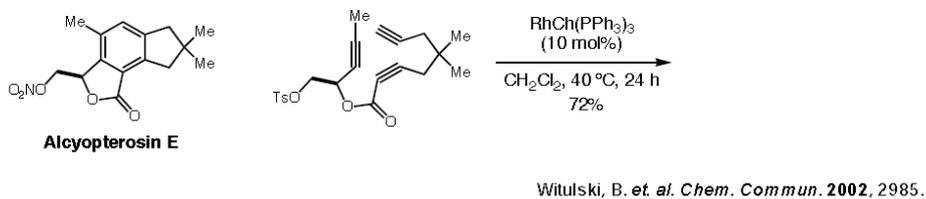
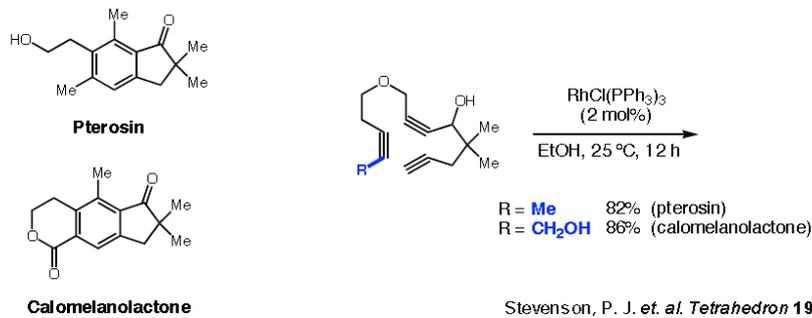


Exercice 11 :

Synthèse de l'Estrone

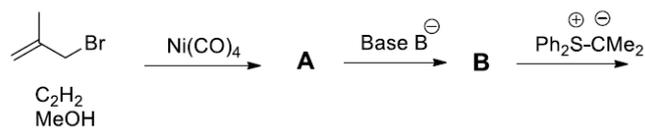


Exercice 12 : Synthèse d'Indulanes



Exercice 13 :

Compléter la séquence réactionnelle suivante en précisant les mécanismes.



Exercice 14 :

Synthèse de la (±)-Jiadifenin

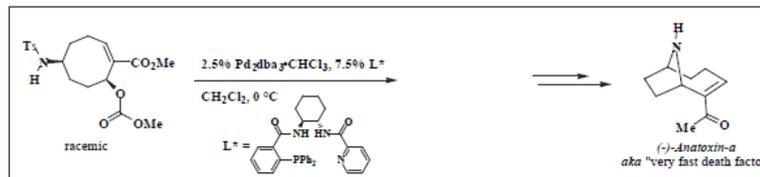
Voie rétrosynthétique : Carcache, D.A.; Cho, Y.S.; Hua, Z.; Tian, Y.; Li, Y-M.; Danishefsky, S.J. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1016 (24 étapes, 2.1% de rendement global, racémique).



Exercice 15 :

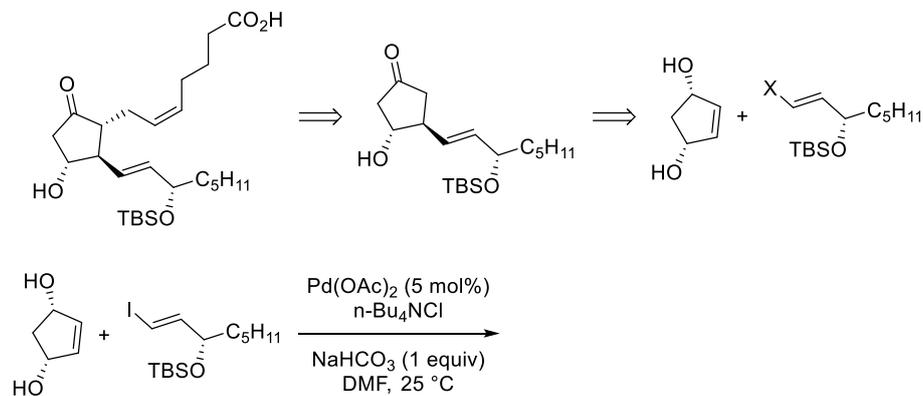
Synthèse totale de la (-)-Anatoxine

Total synthesis of (-)-Anatoxin-a via desymmetrization



Exercice 16 :

1- Synthèse de la prostaglandine



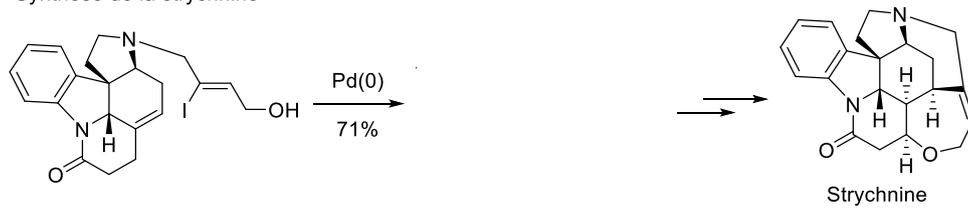
Exercice 17 :

2- Synthèse de la morphine



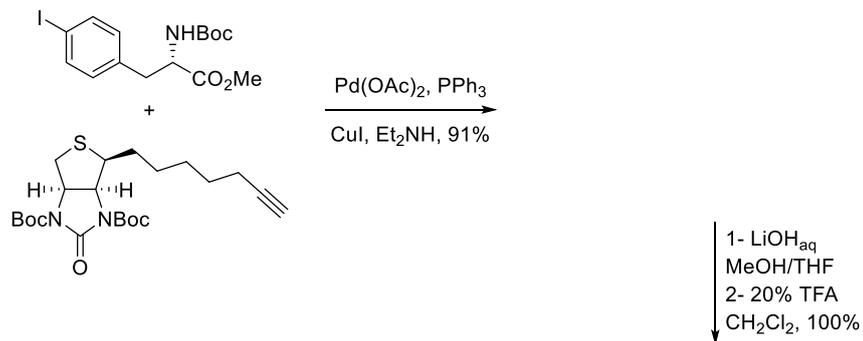
Exercice 18 :

3- Synthèse de la strychnine



Exercice 19 :

Synthèse d'analogue de la biotine (vecteur de médicaments)



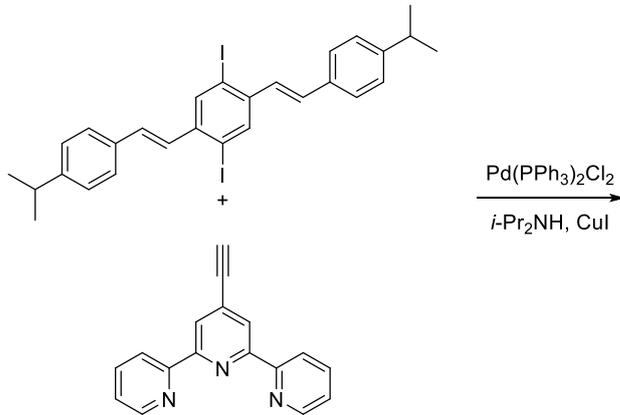
Exercice 20 :

Synthèse du terreinol (traitement du cholestérol)



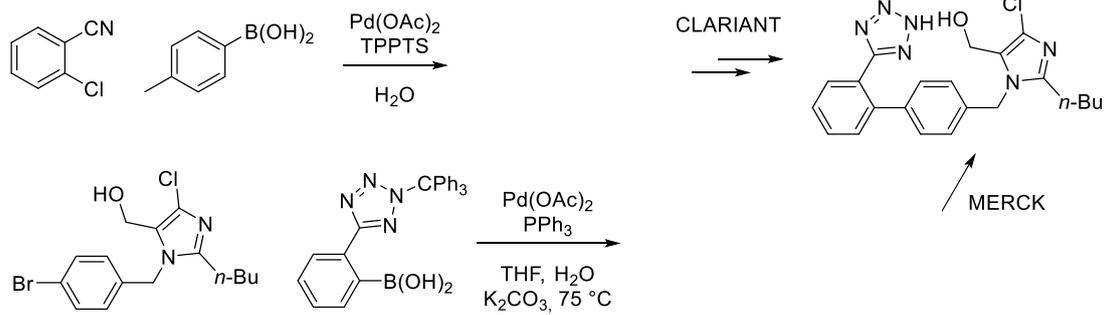
Exercice 21 :

Synthèse d'architectures supramoléculaires
(Complexation de cations)



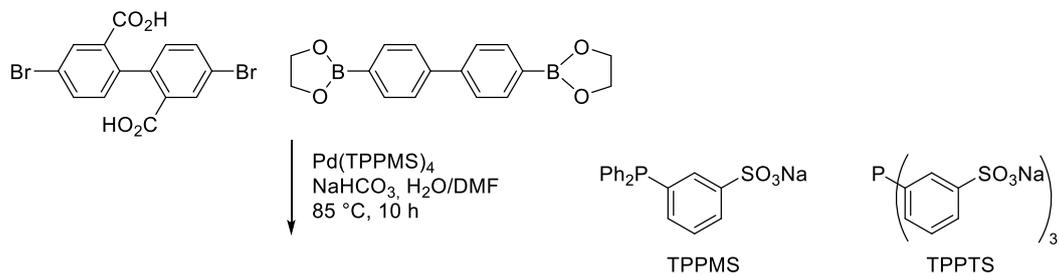
Exercice 22 :

Synthèse du losartan
(traitement de la tension artérielle)



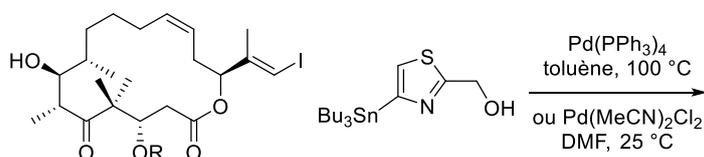
Exercice 23 :

Synthèse de polymères



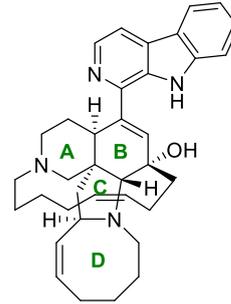
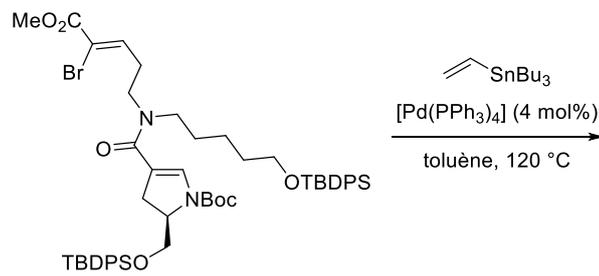
Exercice 24 :

Synthèse de l'épothilone
(agent antitumoral)

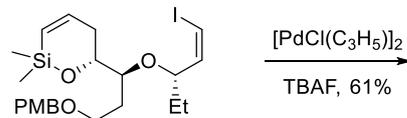


Exercice 25 :

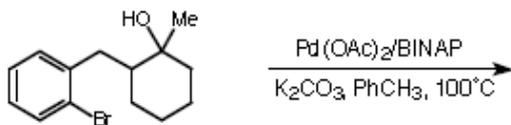
Synthèse de la manzamine
(agent antitumoral)



Exercice 26 :



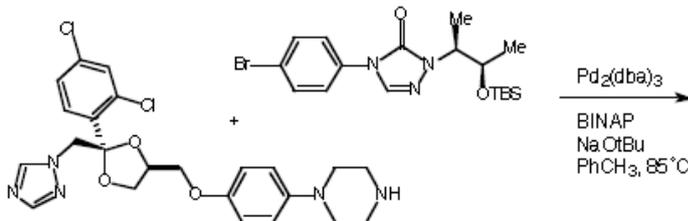
Exercice 27 :



Palucki, M.; Wolfe, J.; Buchwald, S. *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, 118, 10333

Exercice 28 :

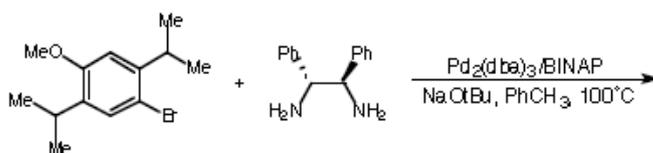
- ♦ Aryl aminations are used in synthesis, though most often to make pharmaceuticals



Kung *et al.* *J. Med. Chem.* 1999, 42, 4705

Exercice 29

- ♦ The Grubbs group has used a particularly difficult pair of substrates to make precursors to chiral IMes ligands for asymmetric cross-metathesis



Grubbs, R. H. *unpublished results*