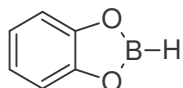


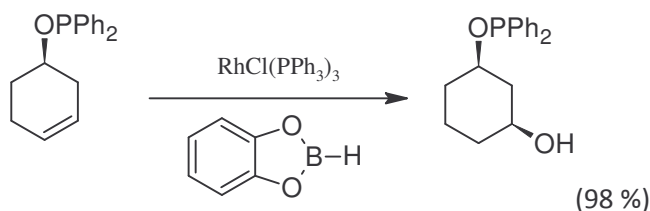
Ex 1 : catalyseur de Wilkinson.

L'hydroboration peut être catalysée par des complexes de métaux de transition, en particulier par le catalyseur de Wilkinson  $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ . On utilise alors, à la place de  $\text{B}_2\text{H}_6$ , des catécholboranes :

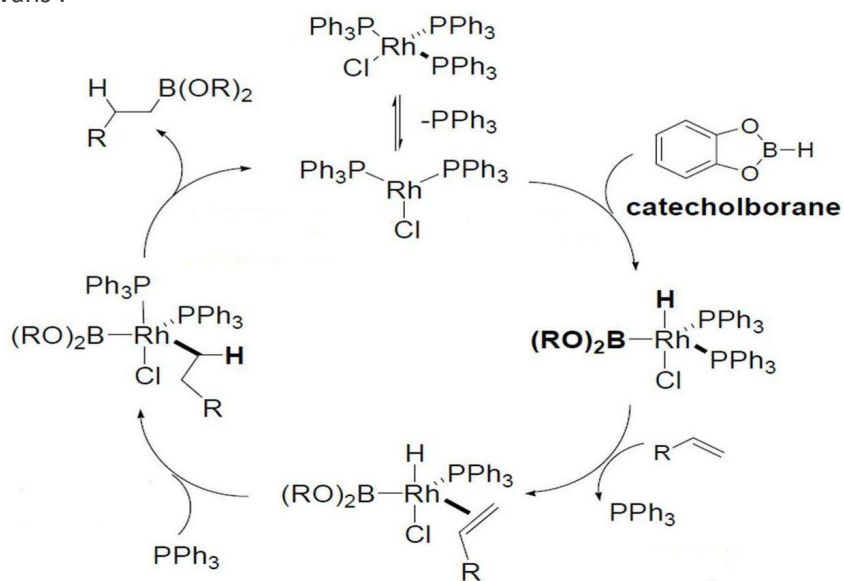


### Document 1—Hydroboration-oxydation catalysée

Exemple de réaction d'hydroboration-oxydation catalysée par  $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$  :



Mécanisme d'Evans :



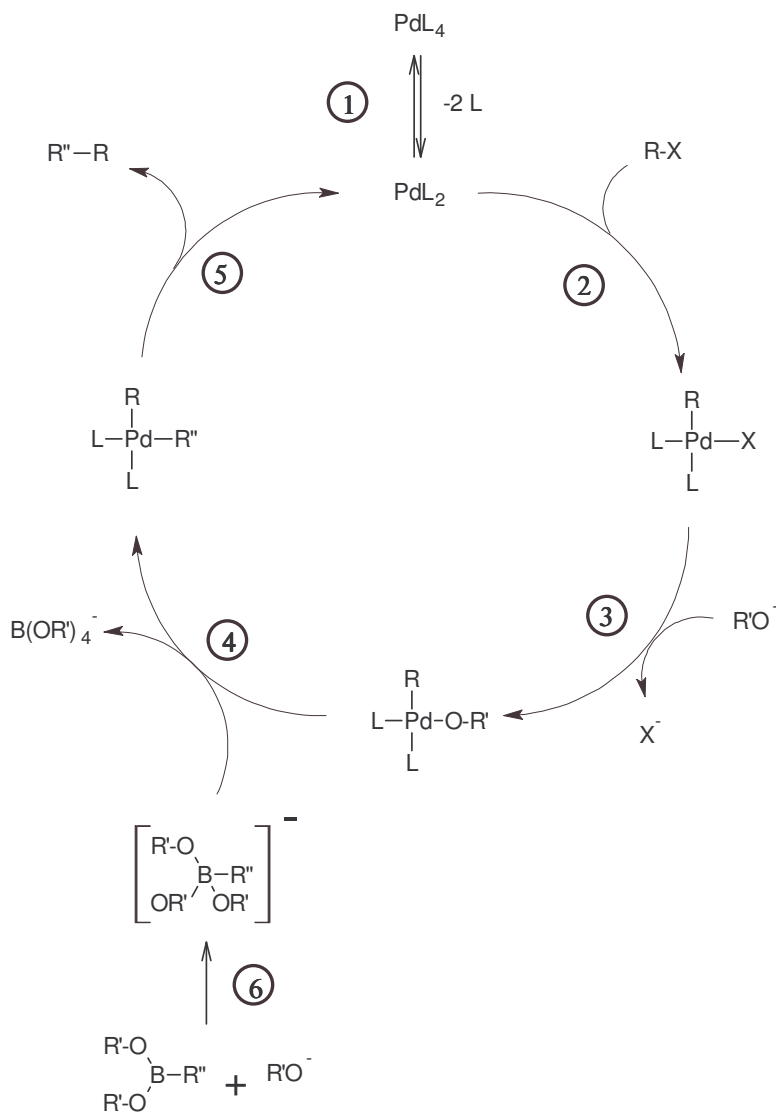
1. Le catalyseur de Wilkinson a été développé à l'origine pour une autre réaction que l'hydroboration. Donner le bilan de cette réaction. Donner de même le bilan de la réaction réalisée ici.

2. Analyser les étapes du cycle. Justifier, notamment par le calcul du degré d'oxydation du rhodium dans les différentes espèces mises en jeu.

Un autre métal de transition pouvant être envisagé en synergie avec des composés borés est le palladium : la réaction de Suzuki permet la création de liaison C-C.

### Document 2—Réaction de Suzuki

Cycle catalytique :



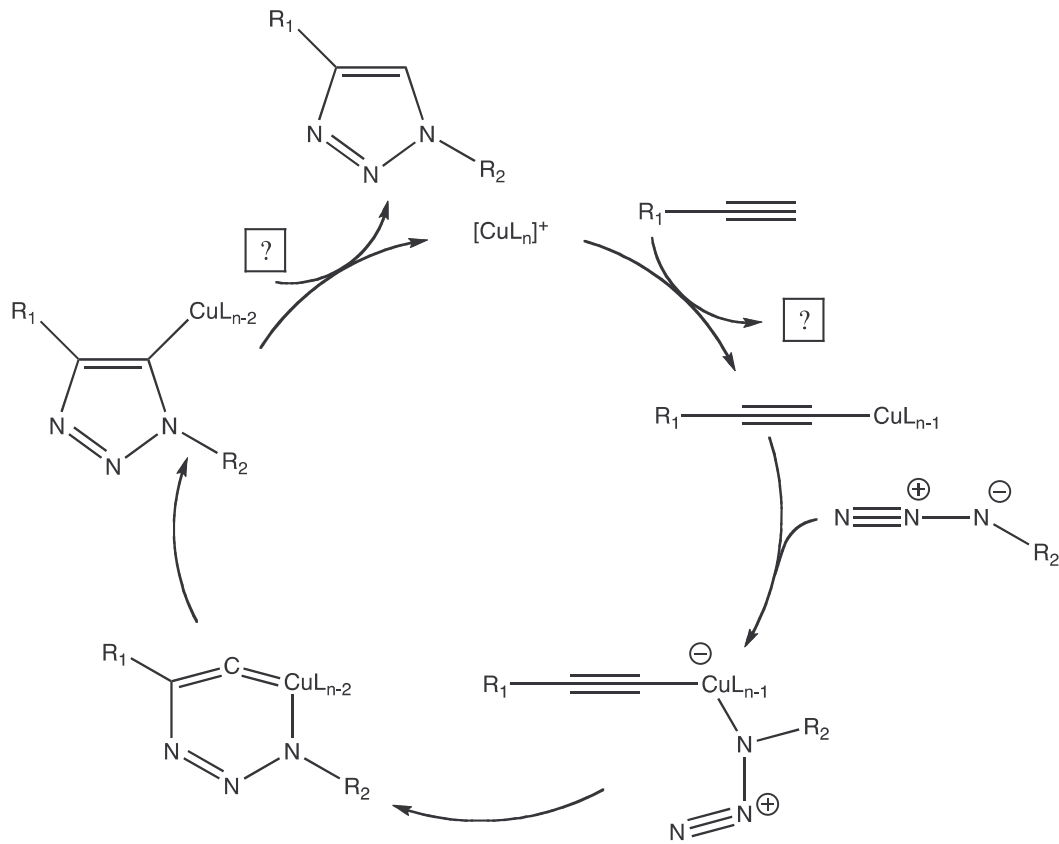
R = aryle ou vinyle  
 R' = alkyle  
 R'' = aryle ou vinyle  
 L = ligand neutre

3. Donner le bilan de la réaction de Suzuki.

4. Identifier les étapes d'élimination réductrice et d'addition oxydante au sein du mécanisme de la réaction de Suzuki. On justifiera soigneusement la réponse.

5. Le bore change-t-il de nombre d'oxydation lors de l'étape de transmétallation (étape ④, transfert de R'' du bore au palladium) ?

Exercice 2 : formation d'un dérivé du cyclopentadiène avec le catalyseur de Sharpless.

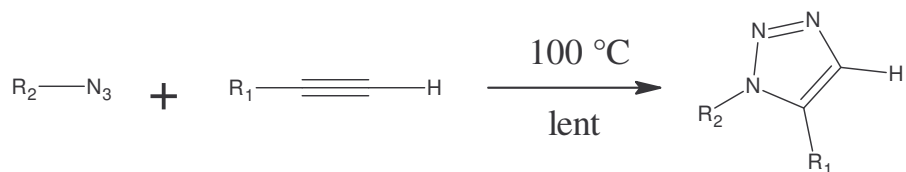


L peut représenter une molécule de solvant ou un autre ligand.

6.

- Quelle entité doit figurer à la place des points d'interrogation du cycle ?
- Expliquer comment retrouver l'équation de réaction à partir du cycle catalytique.
- Identifier le catalyseur.

Une autre façon de synthétiser des dérivés du cyclopentadiènes est la réaction de Huisgen :



7. Proposer une formule de Lewis de l'azoture  $R_2N_3$  qui puisse permettre d'écrire un mécanisme de type cycloaddition (comme Diels-Alder) pour interpréter la réaction.

8. Comment interpréter la différence de régiosélectivité ?