

## 1 - AUTOUR DU BORE

① B:  $1s^2 2s^2 2p^1$

② NO(max) = +III (perte de tous les électrons de la couche de valence)

Exp: ion tétrahydroborate  $BH_4^-$  ( $r_H > r_B$ )

NO(min) = +I (gain d' $e^-$  pour atteindre la configuration électronique du néon)

③ (a) Il s'agit du nombre de masses (= nbr neutrons + protons)

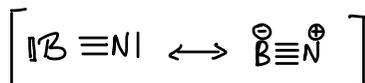
$$\left\{ \begin{array}{l} \pi = x_{10B} \pi_{10B} + x_{11B} \pi_{11B} \\ x_{10B} + x_{11B} = 1 \end{array} \right. \quad \text{avec } x_i : \text{proportion de l'isotope "i"}$$

Résolution  $\pi = (1 - x_{10B}) \pi_{10B} + x_{10B} \pi_{11B}$

$$\Rightarrow x_{10B} = \frac{\pi_{11B} - \pi}{\pi_{11B} - \pi_{10B}} = 0,21$$

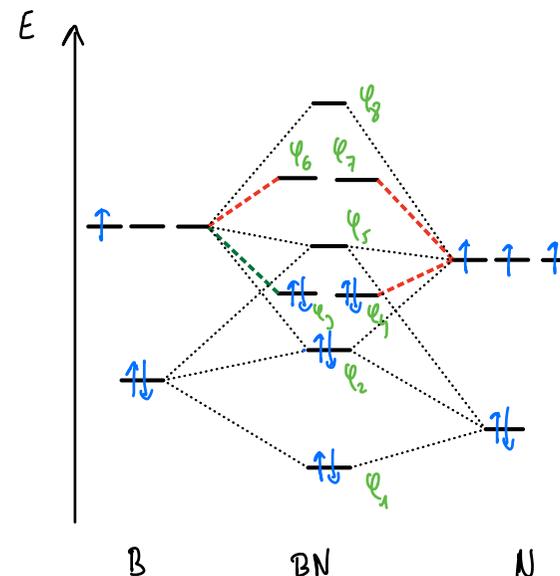
21% d'isotope  $^{10}B$  et 79% d'isotope  $^{11}B$ .

④ Nbr  $e^-$  de valence :  $5 + 3 = 8$   
→ 4 doublets



⑤ Azote + électronégatif  $\Rightarrow E_{OA 2s,2p}(N) < E_{OA 2s,2p}(B)$

⑥ Les coefficients présentés dans le tableau ci-dessous prouvent que le diagramme d'orbitales moléculaires met en jeu une interaction entre  $2s$  et  $2p_B$  : il s'agit de type "corrélé".

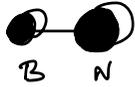


⑦ Les  $\sigma$  de type  $\pi$  liés sont associés à D et E  
ant. liés à C et G.

Les  $\sigma$  de type  $\sigma$  peuvent être classés par ordre énergétique en considérant le nombre de surfaces nodales.

$\psi_1$	$\psi_2$	$\psi_3$	$\psi_4$	$\psi_5$	$\psi_6$	$\psi_7$	$\psi_8$
H	A	D	E	B	C	G	F

③  $\psi_1$  est une  $\sigma$   $\pi$  liante plus développée sur N.



$\sigma$  occupée polarisée  
 $\Rightarrow$  + gde probabilité de présence ds le voisinage de N  
 $\Rightarrow$  cohérent avec les électronégativités:  $\chi_N > \chi_B$ .

C'est le résultat d'une proximité énergétique avec  $2p_y(N)$

④  $\psi_2$  est l'or la + haute: elle est anti-liante et de type  $\sigma$ .

Cette  $\sigma$  est énergiquement plus proche des OA  $2p$  que des OA  $2s$ .  
 En première approximation, on peut en proposer une représentation en faisant intervenir que ces 2 OA.

En fin, elle est polarisée vers B.

Une représentation peut être plus élaborée (mais hors-programme) consistant à hybridiser les OA s et p de chaque atome par tenir compte de la contribution "marginale" des OA s.

Cela revient à faire intervenir les OA  $\sigma_s^*$  et  $\sigma_p^*$ .



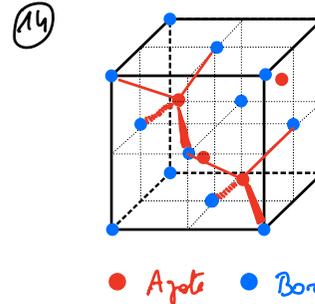
⑩ Configuration électronique:  $(\psi_1)^2 (\psi_2)^2 (\psi_3)^1 (\psi_4)^1$

⑪ HO =  $\psi_3$  et  $\psi_4$  sont polarisées vers N  $\Rightarrow$  site accepteur = N  
 $\Rightarrow$  cohérent avec DNL.

BV =  $\psi_5$

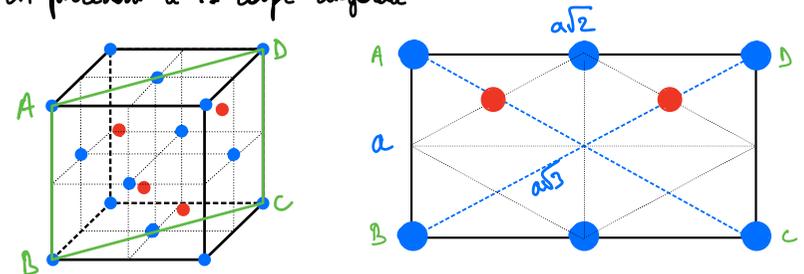
⑫  $BN^{2+}$  possède moins d'électrons dans des  $\sigma$  liants.  
 On s'attend donc à 1 indice de liaison plus faible.  
 $\Rightarrow$  longueur liaison ( $BN^{2+}$ ) > longueur liaison ( $BN$ )

⑬  $BN^{2+}$  est paramagnétique car sa configuration présente 2 e<sup>-</sup> célibataires.  
 (configuration  $(\psi_1)^2 (\psi_2)^2 (\psi_3)^1 (\psi_4)^1$ )



En partageant le cube en 8 petits cubes d'arête  $a/2$ , les atomes d'azote occupent  
 x 2 cubes en diagonale de la moitié supérieure  
 x 2 cubes sur l'autre diagonale de la moitié inférieure

⑮ En procédant à 1 coupe diagonale



Atome d'azote situé au quart de la grande diagonale du cube (distance B-N =  $\frac{a\sqrt{2}}{4}$ ).

⑯ Les plus proches voisins de l'azote sont les 4 atomes de bore aux sommets du site tétraédrique qu'il occupe.  
 Coordonnée p N = 4.

Les 4 plus proches voisins d'un atome de bore sont les 4 atomes d'azote occupant 4 des 8 petits cubes qui l'entourent.  
 ⇒ Coordination d'un atome de bore = 4.

(17) Forme volumique  $\rho = \frac{\text{population} \times M_{\text{mol}}}{N_A \times a^3}$

population =  $\begin{matrix} 4 \text{ atomes de bore de maille} \\ 4 \text{ atomes d'azote} \end{matrix} \left| \begin{matrix} 8 \text{ sommets} \times \frac{1}{8} \\ 6 \text{ faces} \times \frac{1}{2} \end{matrix} \right.$

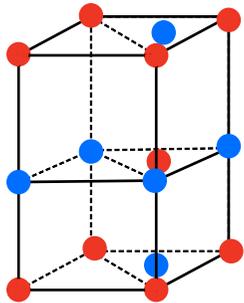
Distance BN :  $d = \frac{a\sqrt{3}}{4} = \frac{\sqrt{3}}{4} \left( \frac{4 M_{\text{BN}}}{N_A \rho} \right)^{1/3}$

$d = \frac{\sqrt{3}}{4^{2/3}} \left( \frac{(10,8 + 14) \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}}{6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \times 3,45 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}} \right)^{1/3}$

$d = 1,57 \cdot 10^{-10} \text{ m}$

$d = 157 \text{ pm}$  (Odr vraisemblable)

(18)



● Azote  
 ● Bore

À partir de la représentation de la figure 2, on constate qu'il y a systématiquement 1 atome de bore en-dessus d'un atome d'azote et inversement.

Il suffit de reproduire l'occupation de la vue de dessus sur les 2 plans suivants en alternant la nature des atomes.

(19) Les atomes les + proches sont au sein d'un même plan.

x chaque atome de bore est relié à 3 atomes d'azote x sur le plan suivant, on constate qu'un atome d'azote est relié à 3 atomes de bore.

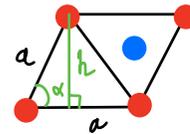
Coordination 3 p de bore et par l'azote.

(20) Azote aux sommets :  $8 \times \frac{1}{8} = 1 \text{ atome}$   
 au centre :  $1 \times 1 = 1 \text{ atome}$  }  $2N$

Bore sur arêtes :  $4 \times \frac{1}{4} = 1 \text{ atome}$   
 sur faces :  $2 \times \frac{1}{2} = 1 \text{ atome}$  }  $2B$

2 unités formulaires BN par maille.

(21)



Aire du losange (bore) =  $ah$   
 avec  $h = a \sin(\alpha) = a \frac{\sqrt{3}}{2}$   
 (triangle équilatéral) }  $A = a^2 \frac{\sqrt{3}}{2}$

Volume de la maille :  $V = 2AH$  avec H distance intr-feuillets

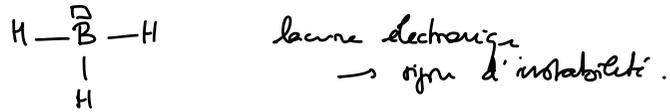
Forme volumique :  $\rho = \frac{2 M_{\text{BN}}}{a^3} = \frac{2 M_{\text{BN}}}{a \cdot 2a^2 \frac{\sqrt{3}}{2} H} = \sqrt{\frac{2}{3}} \frac{M_{\text{BN}}}{a^2 H}$

Distance intr-feuillets :  $H = \sqrt{\frac{2}{3}} \frac{M_{\text{BN}}}{a^2 \rho}$

$H = \sqrt{\frac{2}{3}} \times \frac{(10,8 + 14) \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}}{6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \times 2,25 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \times (252 \cdot 10^{-12})^2}$

$H = 2,35 \cdot 10^{-10} \text{ m} \Rightarrow H = 235 \text{ pm}$

(22)  $BH_3$  : Nbre  $e^-$  valence =  $3 + 3 \times 1 = 6$ .  
3 doublets.



(23) En se limitant à une étude de symétrie par rapport au plan  $(xz)$  on constate que l'orbitale  $a_1$  est symétrique l'orbitale  $b_2$  est anti-symétrique.

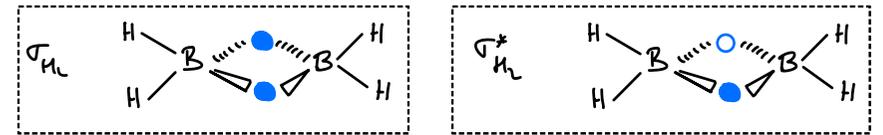
$\Rightarrow$  Pas d'interaction entre  $a_1$  d'un fragment et  $b_2$  de l'autre.

Seuls interactions

$a_1$ (gauche) avec $a_1$ (droite)
$b_2$ (gauche) avec $b_2$ (droite)

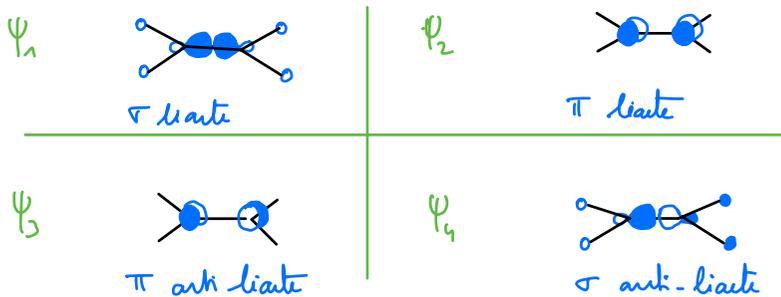
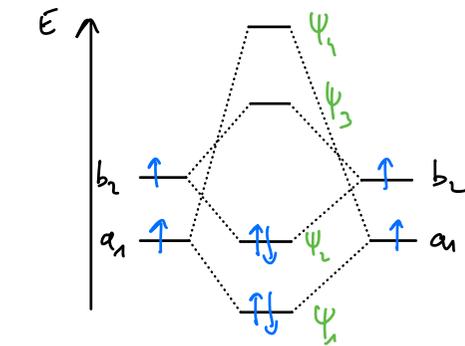
(26) En considérant à nouveau une étude de symétrie par rapport au plan de la famille  $(xz)$  et par rapport au plan médian  $(xy)$ .  
 ) plan  $(yz)$  inutile dans ce cas.

	$\Psi_1$	$\Psi_2$	$\Psi_3$	$\Psi_4$	$\sigma_{xz}$	$\sigma_{xz}^*$
$(xz)$	S	A	A	S	S	A
$(xy)$	S	S	A	A	S	S



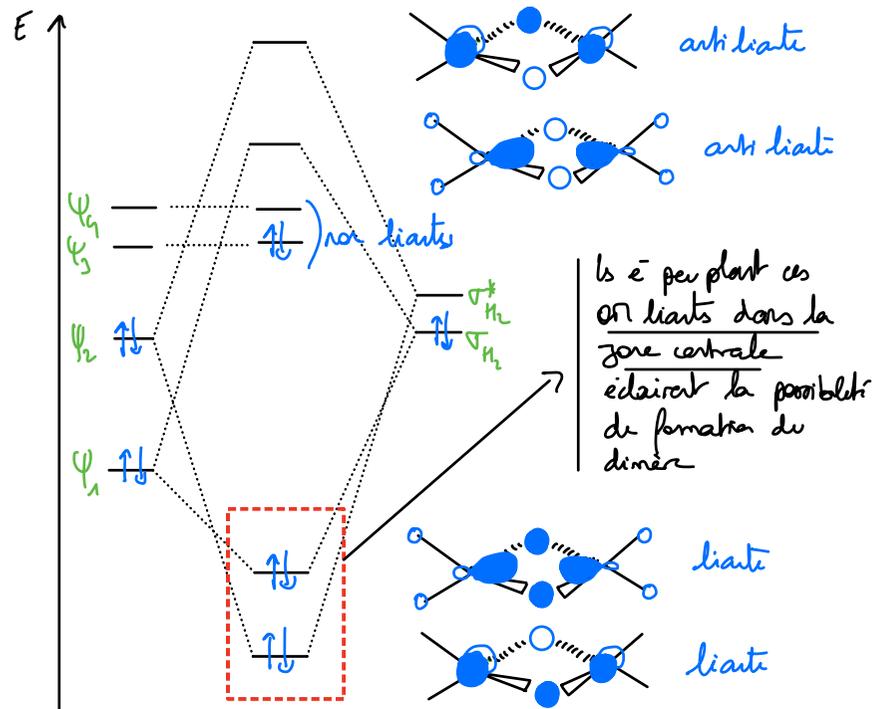
(24)

(25)

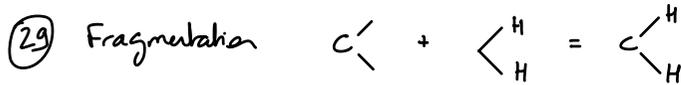


(27)

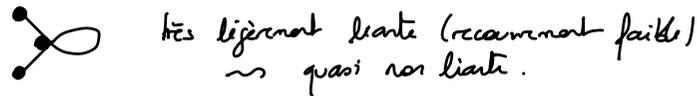
(28)



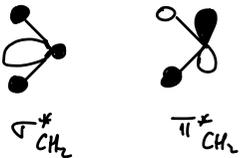
## 2. AUTOUR DES ALIENES



Le caractère liant, antiliant ou non liant s'interprète en lien avec la fragmentation, c'est-à-dire au niveau des jonctions nouvellement créées.



MO non représentées : (C apporte 4 OA et H<sub>2</sub>, 2 MO  $\Rightarrow$  6 MO total).



Les MO  $\sigma_{CH_2}$ ,  $\sigma^*$  et  $\pi^*_{CH_2}$  sont issues d'une interaction à 3 orbitales d'où le développement dissymétrique de l'OA au niveau de C (hybridation entre s et p<sub>z</sub>)

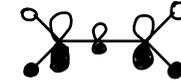
(30)

		y <sub>z</sub>	z <sub>z</sub>	xy	
s		S	S	S	$\rightarrow \sigma_{acc}(4)$ et $\sigma_{aCH_2}(3)$
p <sub>x</sub>		A	S	S	$\rightarrow \pi_{acc}(3)$
p <sub>y</sub>		S	A	S	$\rightarrow \pi_{aCH_2}(6)$
p <sub>z</sub>		S	S	A	$\rightarrow \sigma^*_{acc}(1)$ et $\sigma^*_{aCH_2}(7)$

(31) L'éthène C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> apporte 2x4 + 4x1 = 12 e<sup>-</sup> de valence  
 le carbone en apporte 4.  
 $\Rightarrow$  16 e<sup>-</sup> de valence  
 $\Rightarrow$  8 MO ds + basses sont occupées

$\pi_{acc}$  intrajet avec p<sub>y</sub>.

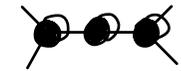
MO liante formée et MO 4  $\Rightarrow$  occupée



Contributions différentes p<sub>y</sub> et p<sub>z</sub> en raison de la dissymétrie énergétique.

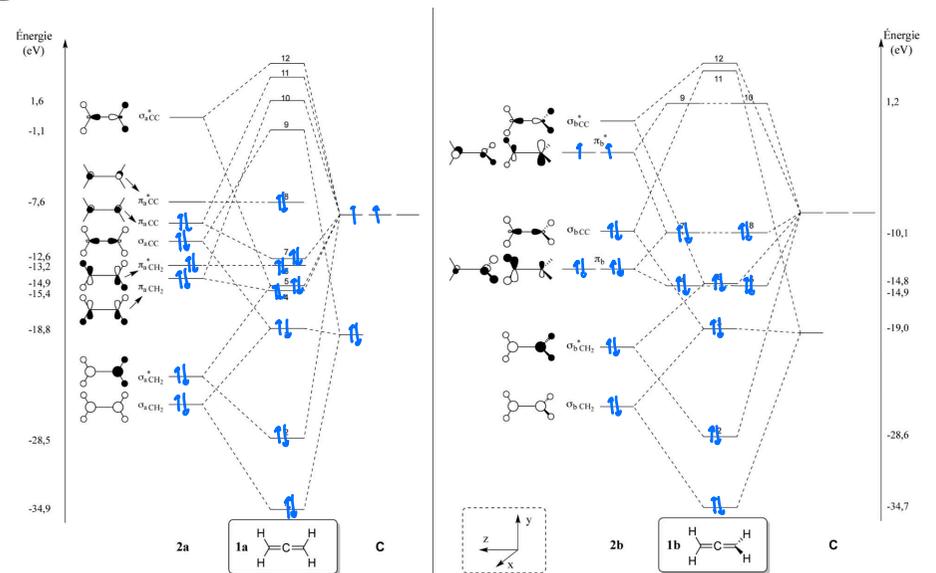
$\pi_{acc}$  intrajet avec p<sub>z</sub>.

MO liante = MO 7  $\Rightarrow$  occupée.



proximité énergétique des orbitales combinées  $\Rightarrow$  MO peu polarisée.

(32) Remplissage des diagrammes d'OA.



l'énergie électronique totale donne

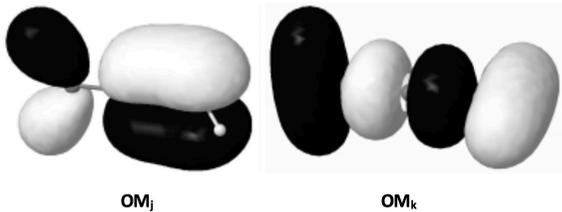
$$E = -291,8 \text{ eV pour la configuration } 1a$$

$$E = -294,2 \text{ eV pour la configuration } 1b.$$

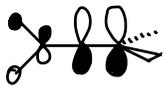
la configuration 1b est + basse en énergie : elle apparaît donc + stable.

Rq : on peut remarquer que la HO est + basse de la configuration 1b ce qui suffit souvent à conclure, par exemple lorsqu'il s'agit de comparer deux géométries différents pour une même entité.

33) Surfaces d'isodensité



Représentations conventionnelles déduites.

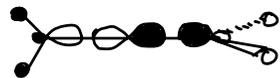


→ interaction liante entre  $\pi_b^*$  et  $p_j$

(liante car recouvrement positif avec OA p plus contributive de  $\pi_b^*$ ).

$$\Rightarrow \text{ON } 7 \text{ ou } 8$$

$$\Rightarrow E_{\text{ON}j} = -10,1 \text{ eV}$$



→ interaction liante entre  $\pi_{bcc}^*$  et  $p_j$

(liante car la surface nodale centrale est centrée sur l'atome de carbone et non sur les espaces intratomiques CC).

$$\Rightarrow \text{ON } 6$$

$$\Rightarrow E_{\text{ON}k} = -14,8 \text{ eV}$$

34) l'ON 3 dans la configuration 1b est d'après la figure 10 issue d'une interaction entre 2s du carbone



Dans  $\sigma_{bCH_2}$  et  $\sigma_{bcc}$ , les 4 OA 1s des atomes d'hydrogène ont des contributions égales : c'est le cas dans l'ON 3.

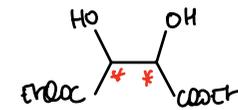
Puis, si l'on se concentre sur les contributions des OA de C latéraux :

1) Les contributions des OA  $2p_z$  dans l'expression de l'ON 3 peuvent que l'ON  $\sigma_{bcc}$  contribue à l'ON 3.

2) En revanche, si l'ON 3 était le résultat d'une interaction exclusive entre  $\sigma_{bcc}$  et 2s, alors son énergie serait inférieure à celle de la 2s (ON liante stabilisée).

→ ceci tend à prouver une contribution de l'ON  $\sigma_{bCH_2}$

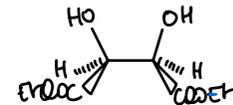
35) Formule plane du tartrate de diéthyle



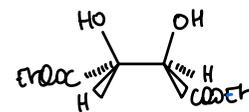
⚠ grand classique !

2C\* mais possibilité de symétrie interne (existence d'un stéréoisomère méso).

3 stéréoisomères de configuration

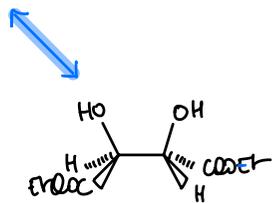


méso achiral



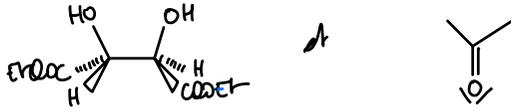
chiral

Enantiomères



chiral

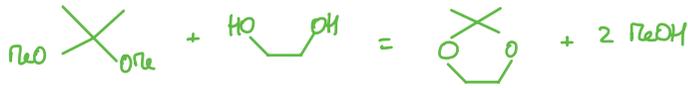
36) Il s'agit d'opérer une acétalisation entre



L'acétalisation est optimisée sur le plan cinétique par l'utilisation d'un catalyseur acide (ex: APTS) qui permet une activation électrophile du carbonyle et par chauffage

Par ce qui concerne le rendement, la transformation est opérée dans un montage de Dean-Stark (distillation hétéroazeotrope) pour limiter la transformation en sens inverse (hydrolyse de l'acétal)

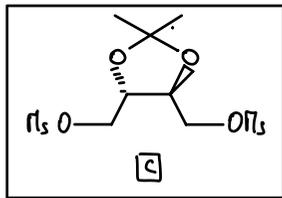
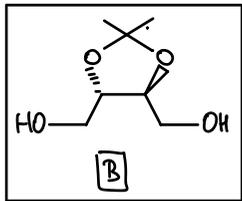
Rq: Dans de nombreuses synthèses, la propanone est remplacée par un de ses acétals (il y a alors transacétalisation).  
Par ex, avec de la 1,2-diméthoxypropane



37) B est un diol (réduction de l'ester par LiAlH4).

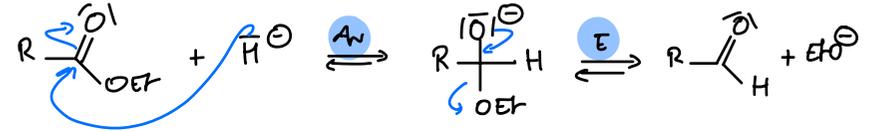
Les bandes de vibration de la liaison O-H autour de 3300cm<sup>-1</sup>

ils se sont à former 1 ester sulfonique à partir des alcools.

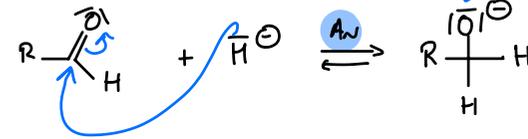


38) LiAlH4 est modelé par un ion hydure H<sup>-</sup>.  
Le réactif A est simplifié en R-C(=O)OEt

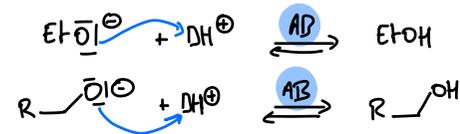
D'abord, Addition nucléophile suivie d'une élimination sur str.



Puis, addition nucléophile sur l'aldéhyde formé:

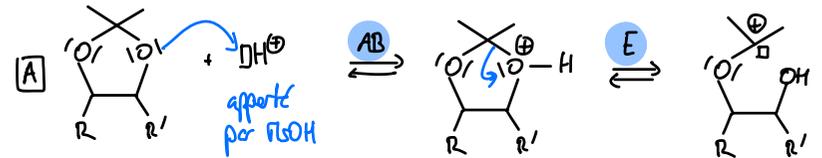


Hydrolyse des alcoolates (protonation)

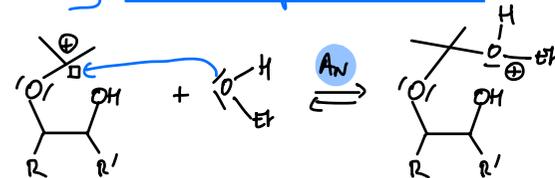


39) Il s'agit d'une transacétalisation (succèsive de 2 méca S<sub>N</sub>1).

S<sub>N</sub>1 a) Formation d'un intermédiaire de type carbocation après protonation de l'acétal (amélioré aptitude nucléophile)

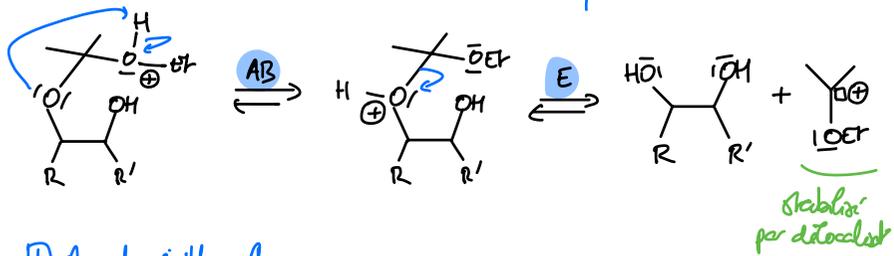


b) Addition nucléophile de l'éthanol

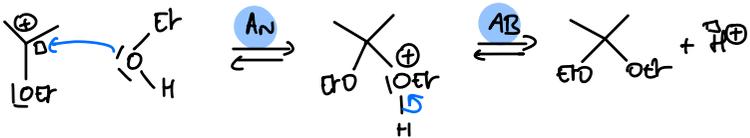


Stabilisé par délocalisation → justifie la liaison rompre

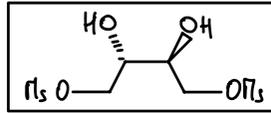
Seconde  $(S_N1)$  @prototypie pr améliorer l'aptitude nucléophile puis, formation d'un intermédiaire à caractère carbocationique.



↳ An de l'éthanol

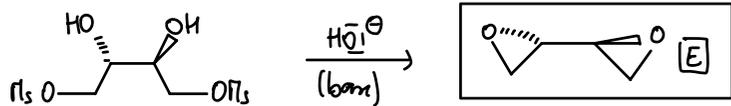


Formule de  $(D)$

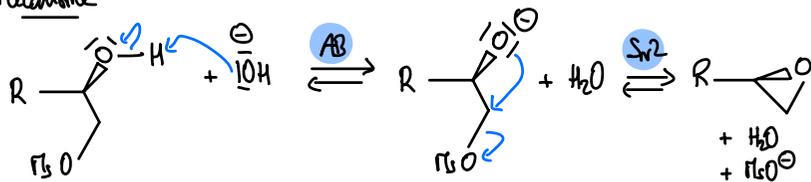


(40) l'espèce E ne contient ni liaison O-H, ni liaison C=O d'ap. le spectre infrarouge.

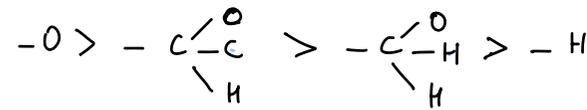
D'autre part, les esters sulfoniques (OTs ici) permettent d'avoir d'excellents groupes partants.  
 ⇒ formation d'éthoxydes (ici époxyde) par  $S_N2$  intramoléculaire.



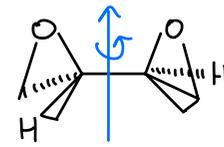
Mécanisme



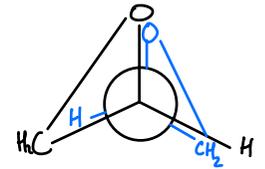
stéréodescription → règles de Cahn, Ingold et Prelog.



(41) La molécule E présente 1 axe de symétrie interne, particulièrement visible quand on la représente ainsi.



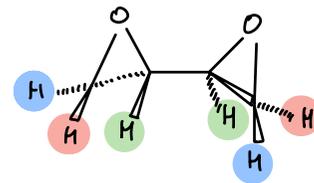
projections de Newman



les atomes d'hydrogène sont par conséquent équivalents 2 à 2, ce qui limite le nombre de signaux.

D'autre part, les atomes d'hydrogène des groupes méthyles latéraux ne sont pas équivalents entre eux : ils sont diastéréotopiques et par conséquent non équivalents.

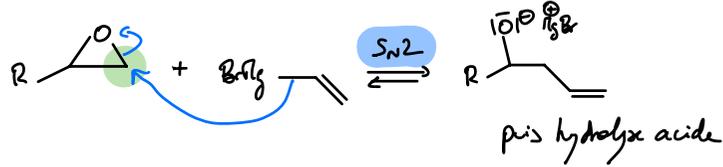
La structure présente donc trois groupes de 2 atomes d'hydrogène équivalents. Ces 3 groupes génèrent des intégrations équivalentes (→ 1/1/1) et de nombreux couplages ( $^2J$  et  $^3J$ ) entre H non équivalents.



- H couplage  $^3J$  avec ● H
- H couplage  $^2J$  avec ● H
- H couplage  $^3J$  avec ● H
- H couplage  $^2J$  avec ● H
- H couplage  $^3J$  avec ● H
- H couplage  $^2J$  avec ● H

④ L'organo magnésien mixte sert à ouvrir l'époxide par  $S_N2$ .

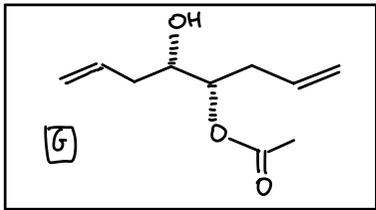
La vitesse d'une  $S_N2$  étant fortement corrélée à l'accessibilité du site électrophile, l'époxide se préférentiellement avec sur l'atome de **carbone le moins encombré**.



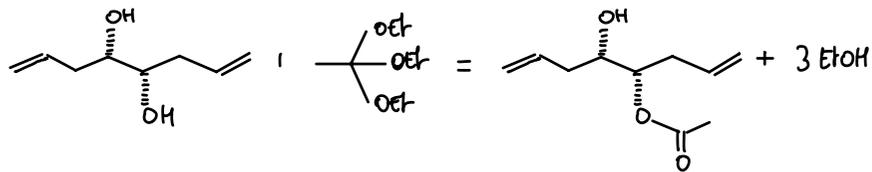
④ F se traite par 1 équivalent d'orthoacétate de triéthyle.

⇒ 1 seul groupe hydroxyle se stérifie.

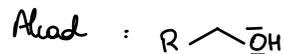
⇒ le spectr. IR confirme la présence de liaisons O-H (bande de vibration d'élongation à  $3440\text{cm}^{-1}$ ) et C=O (à  $1730\text{cm}^{-1}$ )



Equation de réaction ⚠ conservation atomes et charges !!

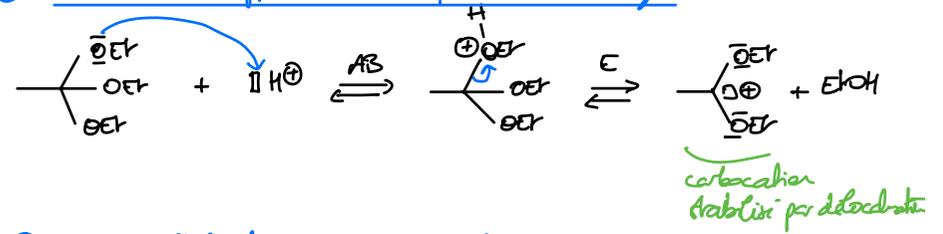


Mécanisme réactionnel écrit avec des structures simplifiées

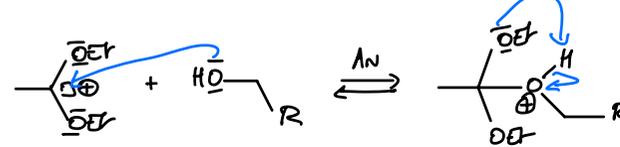


⚠ Ne pas dériver le mécanisme par 1 protonation de l'alcool. qui joue ici le rôle de nucléophile.

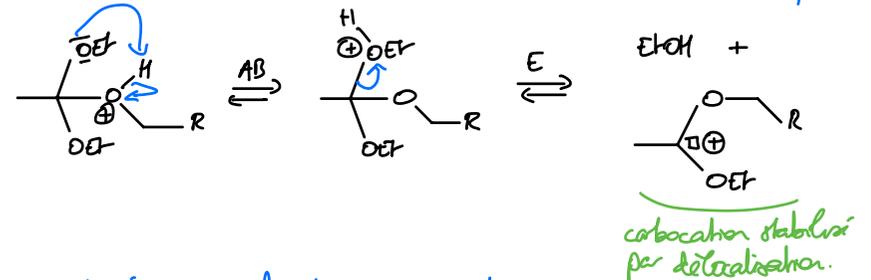
① Activation électrophile de l'orthoacétate de triéthyle.



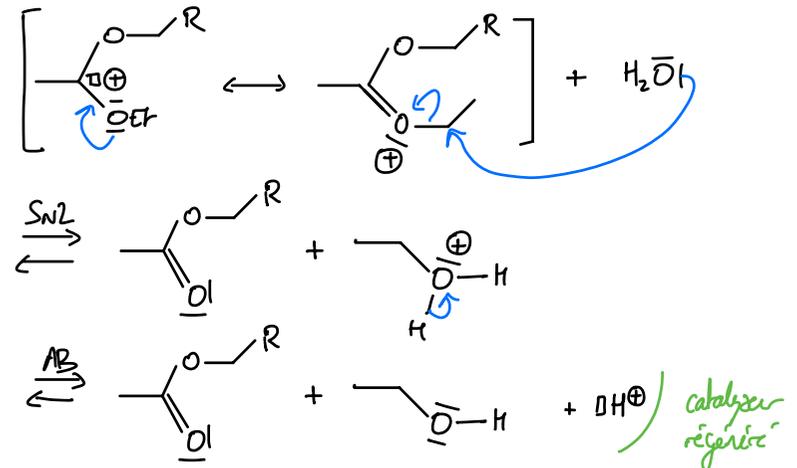
② Av de l'alcool sur l'électrophile activé



③ Élimination d'éthanol après amidation de son aptitude nucléophile

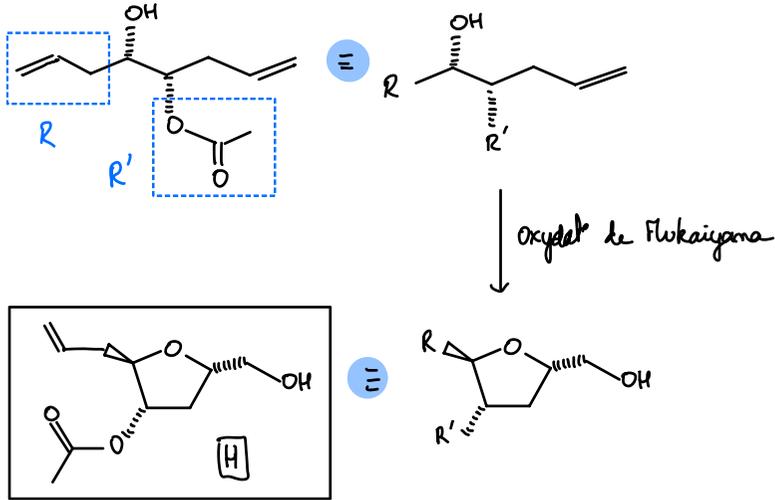


④ Action de l'eau et formation de l'este.

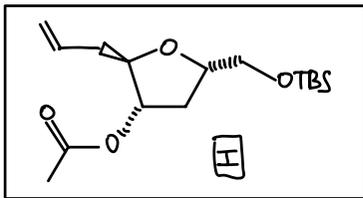


(44) Désymétrisation : permet de protéger 1 groupe hydroxyle et pas l'autre pour permettre de poursuivre la synthèse spécifiquement sur l'un des 2 côtés de la molécule G.

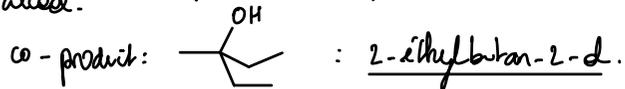
(45) Le cycle montre la formation d'un cycle à 5 atomes à partir de la chaîne latérale



(46) I est un éther silylé utilisé pour protéger l'alcool primaire terminal.

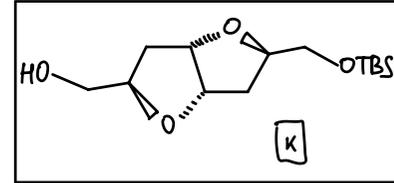


(47) Le magnésium est utilisé pour déprotéger l'alcool secondaire. Il s'additionne sur l'ester pour former. Une saponification aurait pu déprotéger l'autre alcool.

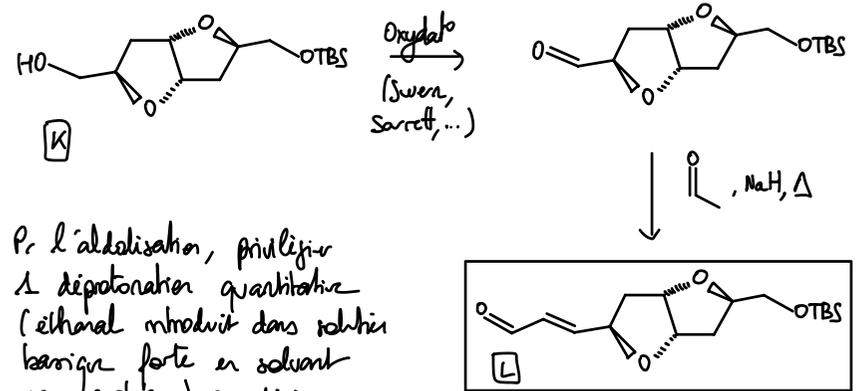


(48) La désymétrisation a permis de créer séparément les 2 cycles de manière à contrôler leur stéréochimie.

L'alcool secondaire étant déprotéger, il peut cette fois être impliqué dans l'oxydant de Fukuyama :

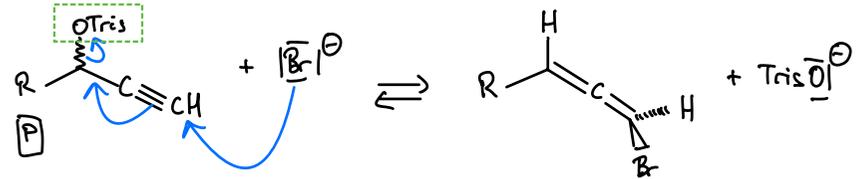


(49) L' $\alpha$ -énone peut être formée par une séquence aldolisation-crotonisation. Cela suppose d'oxyder au préalable l'espèce K pour former 1 aldéhyde

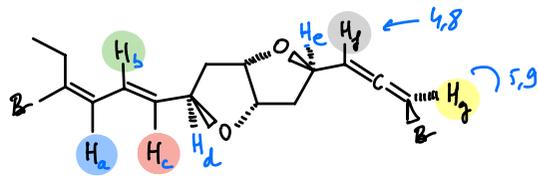


Pour l'aldolisation, privilégier 1 déprotonation quantitative (éthanal introduit dans solution basique forte en solvant non protique) pour diriger l'aldolisation (privilégier l'aldolisation croisée plutôt que l'auto-aldolisation)

(50) excellent nucléofuge



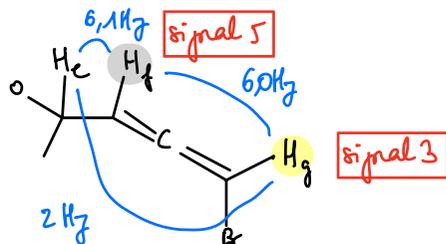
(51) Les atomes d'hydrogène concernés sont ceux portés par les doubles liaisons C=C au vu des déplacements chimiques caractéristiques dans la zone 5-6 ppm.



Les signaux 3 et 5 correspondent à 1 couple d'H couplés (présence de la même constante de couplage à 6,0 Hz).  
 $\Rightarrow$  H<sub>f</sub> et H<sub>g</sub>.

H<sub>g</sub> couplé à H<sub>f</sub> (<sup>4</sup>J = 6,0 Hz) et à H<sub>e</sub> (<sup>3</sup>J = 2 Hz)  $\rightarrow$  signal 3

H<sub>f</sub> couplé à H<sub>g</sub> (<sup>4</sup>J = 6,0 Hz) et à H<sub>e</sub> (<sup>3</sup>J = 6,1 Hz)  $\rightarrow$  signal 5



Les signaux 1, 2 et 4 correspondent aux 3 atomes H<sub>a</sub>, H<sub>b</sub> et H<sub>c</sub>.

La plus forte constante de couplage (14,6 Hz) est vraisemblablement un couplage <sup>3</sup>J entre 2 H éthyléniques en trans.

$\Rightarrow$  H<sub>b</sub> et H<sub>c</sub> correspondent aux signaux 2 et 4

$\Rightarrow$  H<sub>a</sub> correspond au signal 1.

La présence d'une constante de couplage à 11 Hz dans le signal 2 et dans le signal 1 indique que ces atomes sont couplés

$\Rightarrow$  signal 2 = H<sub>b</sub>

$\Rightarrow$  signal 4 = H<sub>c</sub>

d'où les couplages :

