

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)

Ex: 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)

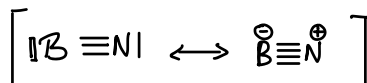
$$\left\{ \begin{array}{l} \pi = x_{10B} \pi_{10B} + x_{11B} \pi_{11B} \\ x_{10B} + x_{11B} = 1 \end{array} \right. \quad \text{avec } x_i : \text{proportion de l'isotope "i"}$$

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

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

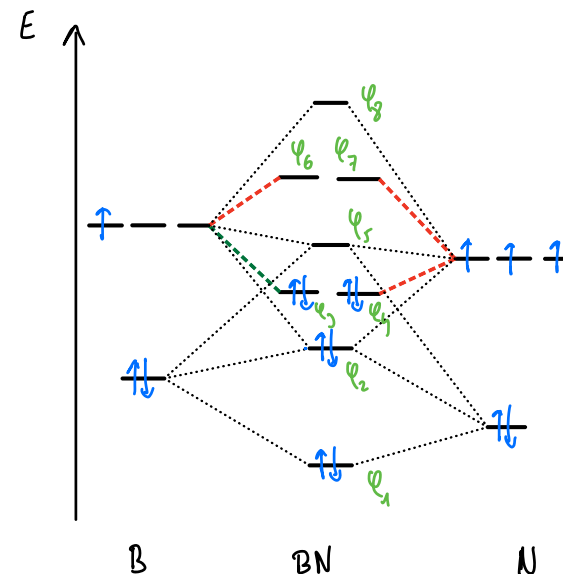
21% d'isotope ^{10}B et 79% d'isotope ^{11}B .

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 "corréli".

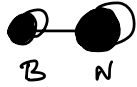


⑦ Les orbitales de type π liants sont associées à D et E
ant.liants à C et G.

Les orbitales de type σ peuvent être classées par ordre énergétique en considérant le nombre de surfaces nodales.

ϕ_1	ϕ_2	ϕ_3	ϕ_4	ϕ_5	ϕ_6	ϕ_7	ϕ_8
H	A	D	E	B	C	G	F

③ ψ_1 est une σ π liante plus développée sur N.



σ 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 ψ_2 est l'or la + haute: elle est anti-liante et de type σ .

Cette σ 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 σ_s^* et σ_p^* .



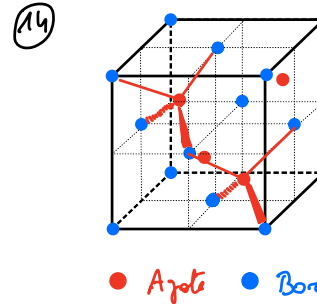
⑩ Configuration électronique: $(\psi_1)^2 (\psi_2)^2 (\psi_3)^1 (\psi_4)^1$

⑪ HO = ψ_3 et ψ_4 sont polarisées vers N \Rightarrow site nucléophile = N
 \Rightarrow cohérent avec DNL.

BV = ψ_5

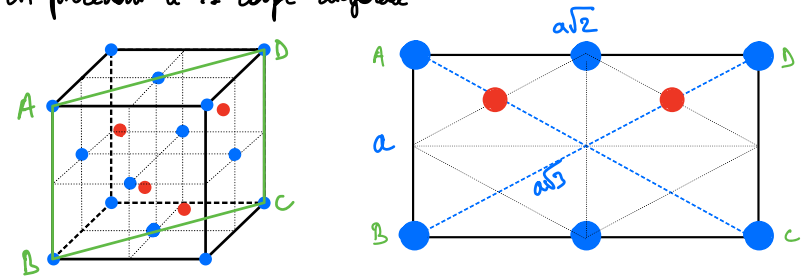
⑫ BN^{2+} possède moins d'électrons dans des σ liants.
 On s'attend donc à 1 indice de liaison plus faible.
 \Rightarrow longueur liaison (BN^{2+}) > longueur liaison (BN)

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



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

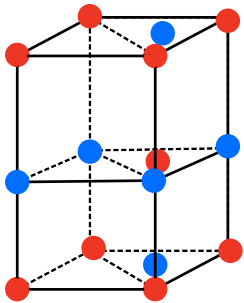
Distance BN : $d = \frac{a\sqrt{3}}{4} = \frac{\sqrt{3}}{4} \left(\frac{4 M_{\text{BN}}}{N_A \rho} \right)^{1/3}$

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

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

$d = 157 \text{ pm}$ (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.

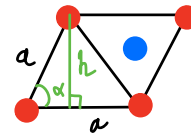
(20)

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 inter-feuillets

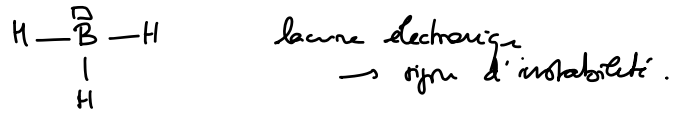
Forme volumique : $\rho = \frac{2 M_{\text{BN}}}{a^3} = \frac{2 M_{\text{BN}}}{a \cdot 2a^2 \frac{\sqrt{3}}{2} H} = \sqrt{\frac{2}{3}} \frac{M_{\text{BN}}}{a^2 H}$

Distance inter-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.

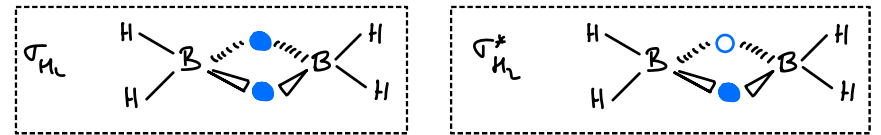
\Rightarrow Pas d'interaction entre a_1 d'un fragment et b_2 de l'autre.

Seuls interactions

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

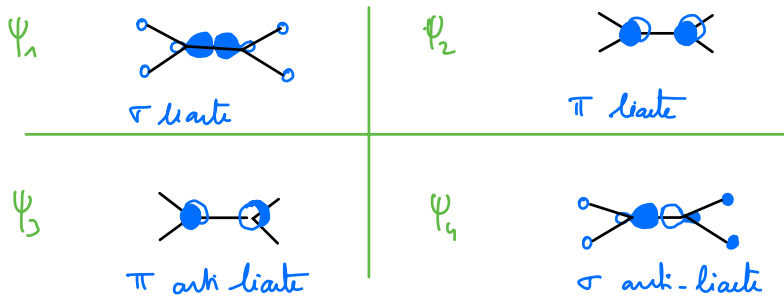
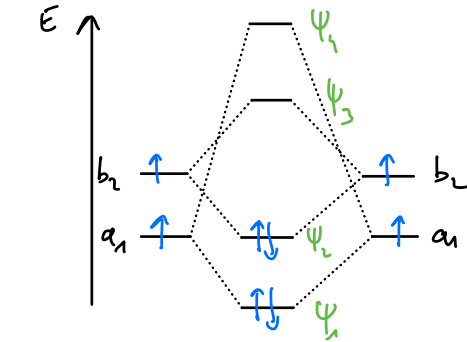
(26) En considérant à nouveau une étude de symétrie par rapport au plan de la famille (xz) et par rapport au plan médian (xy). *plan (yz) inutile dans ce cas.*

	Ψ_1	Ψ_2	Ψ_3	Ψ_4	σ_{xz}	σ_{xy}^*
(xz)	S	A	A	S	S	A
(xy)	S	S	A	A	S	S



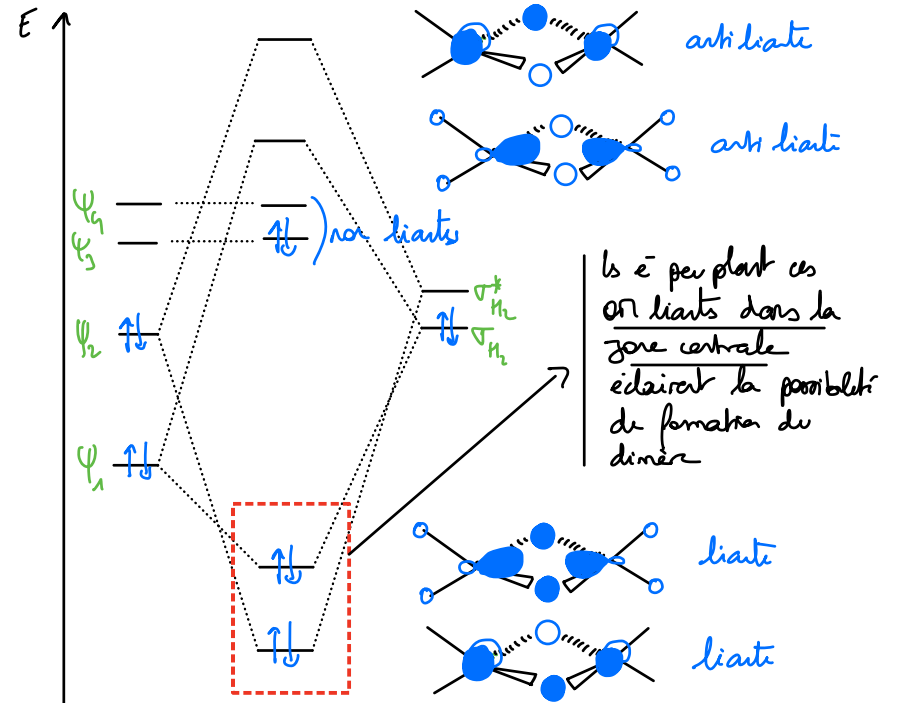
(24)

(25)

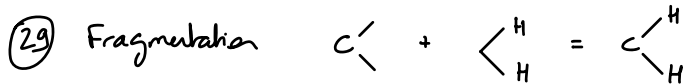


(27)

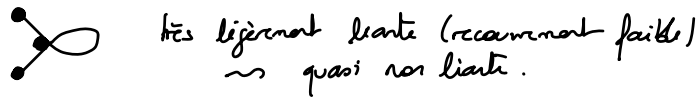
(28)



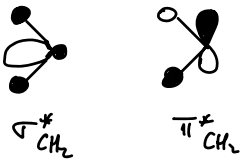
2. AUTOUR DES ALIENES



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



Orb non représentées : (C apporte 4 OA et H₂, 2Or \Rightarrow 6Or total).



Les Or $\sigma_{CH_2}^*$, n_p et $\sigma_{CH_2}^*$ sont issues d'une interaction à 3 orbitales d'où le développement dissymétrique de l'Or au niveau de C (hybridation entre s et p_z)

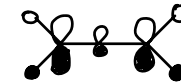
(30)

		y _z	z _z	xy	
s		S	S	S	$\rightarrow \sigma_{acc}(4)$ et $\sigma_{aCH_2}(3)$
p _x		A	S	S	$\rightarrow \pi_{acc}(3)$
p _y		S	A	S	$\rightarrow \pi_{aCH_2}(6)$
p _z		S	S	A	$\rightarrow \sigma_{acc}^*(1)$ et $\sigma_{aCH_2}^*(7)$

(31) L'éthène C₂H₄ apporte 2x4 + 4x1 = 12 e⁻ de valence
 le carbone en apporte 4.
 \Rightarrow 16 e⁻ de valence
 \Rightarrow 8 Or ls + basses sont occupées

π_{aCH_2} intragit avec p_y.

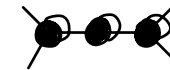
Or liante formée et Or 4 \Rightarrow occupée



Contributions différentes p_y et π_{aCH_2} et p_y en raison de la dissymétrie énergétique.

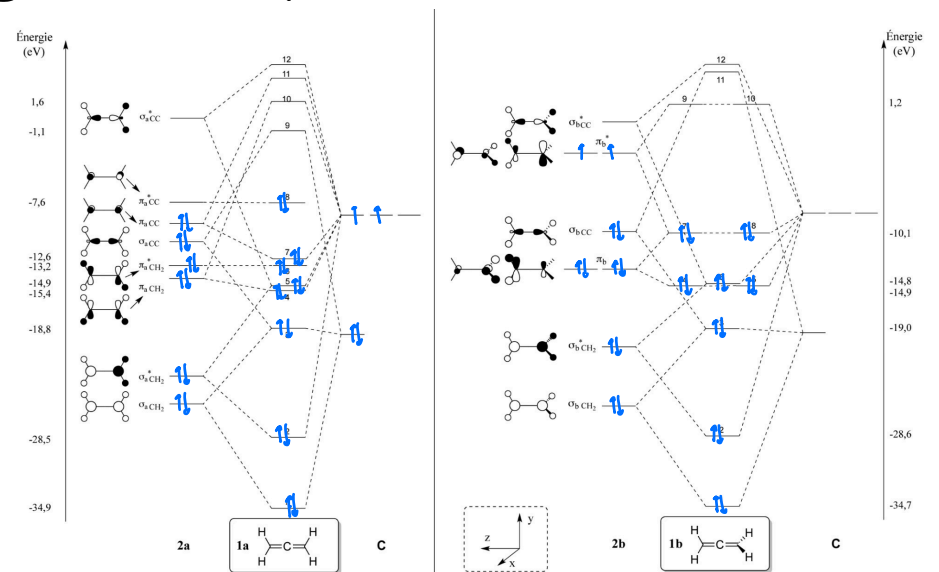
π_{acc} intragit avec p_x

Or liante = Or 7 \Rightarrow occupée.



proximité énergétique des orbitales combinées \Rightarrow Or peu polarisée.

(32) Remplissage des diagrammes d'Or.



l'énergie électronique totale donne

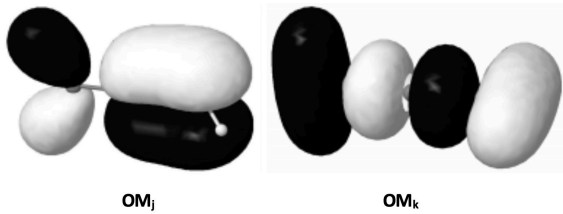
$$E = -291,8 \text{ eV pour la configuration } 1a$$

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

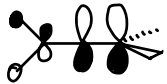
la configuration 1b est + basse en énergie : elle apparaît donc + stable.

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.

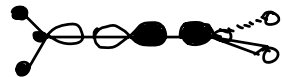


→ interaction liante entre π_b^* et p_j

(liante car recouvrement positif avec OA p plus contributive de π_b^*).

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

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



→ interaction liante entre π_{bcc}^* et p_j

(liante car la surface nodale centrale se centre 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 σ_{bCH_2} et σ_{bcc} , les 4 OA 1s des atomes d'hydrogène ont des contributions égales : c'est le cas dans l'ON 3.

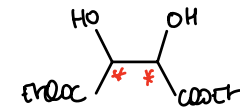
Puis, si l'on se concentre sur les contributions de OA de C latéraux :

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

2) En revanche, si l'ON 3 était le résultat d'une interaction exclusive entre σ_{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 σ_{bCH_2}

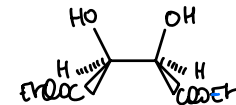
35) Formule plane du tartrate de diéthyle



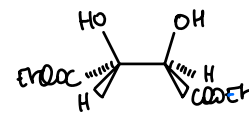
⚠ grand classique!

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

3 stéréoisomères de configuration

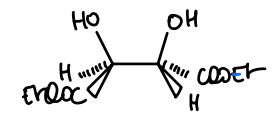


méso achiral



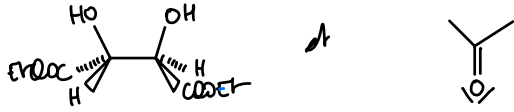
chiral

Enantiomères



chiral

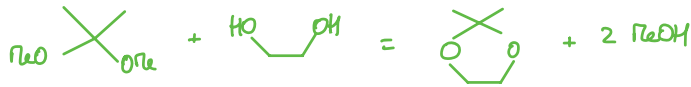
36) Il s'agit d'opérer une acétalisation entre



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

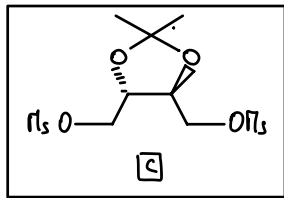
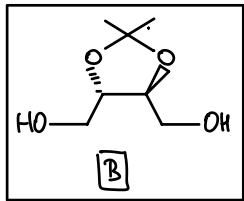
Par ce qui concerne le rendement, la transformation est opérée dans un montage de Dean-Stark (distillation hétéroazeotrope) pour limiter la transformation en sens inverse (hydrolyse de l'acétal)

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



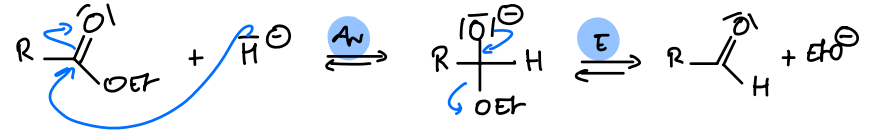
37) B est un dial (réduction de l'ester par LiAlH4).
Les bandes de vibration de la liaison O-H autour de 3300cm⁻¹

Il se sert à former 1 ester sulfonique à partir des alcools.

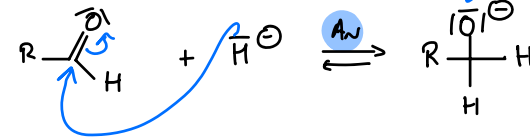


38) LiAlH4 est modélisé par un ion hydruure H⁻.
Le réactif A est simplifié en R-C(=O)OEt

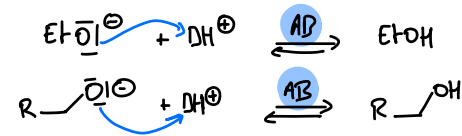
D'abord, Addition nucléophile suivie d'une élimination sur str.



Puis, addition nucléophile sur l'aldéhyde formé:

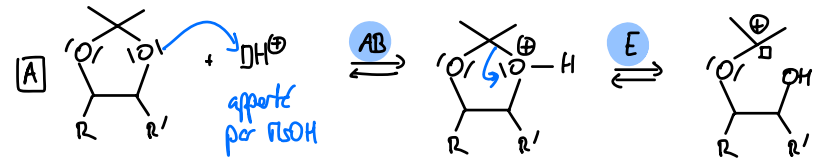


Hydrolyse des alcoolates (protonation)

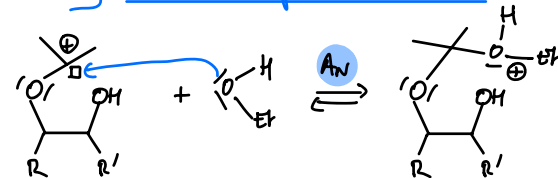


39) Il s'agit d'une transacétalisation (succèsion de 2 méca S_N1).

(S_N1) a) Formation d'un intermédiaire de type carbocation après protonation de l'acétal (améliorée aptitude nucléophile)

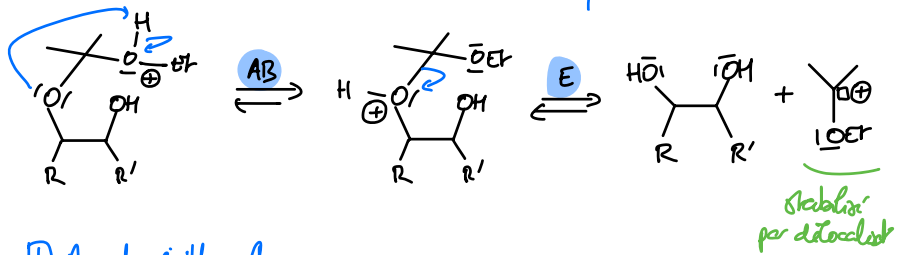


b) Addition nucléophile de l'éthanol

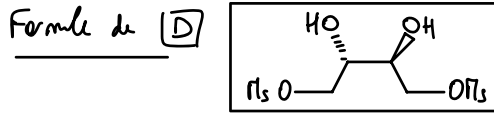
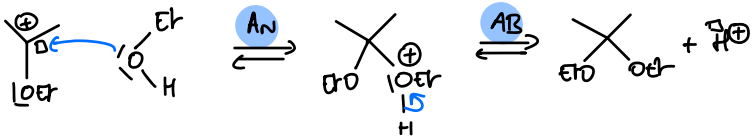


Stabilisé par delocalisation → justifie la liaison rompre

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

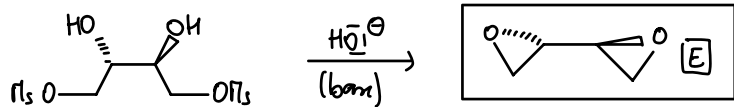


(B) An de l'éthanol

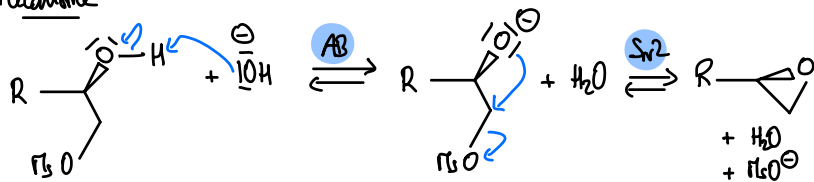


(40) l'espèce E ne contient ni liaison O-H, ni liaison C=O d'ap. le spectre infrarouge.

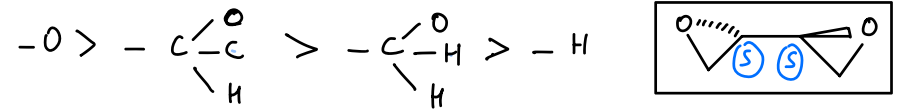
D'autre part, les esters sulfoniques (OTs ici) permettent d'avoir d'excellents groupes partants.
 ⇒ formation d'éthoxydes (ici époxyde) par S_N2 intramoléculaire.



Mécanisme



stéréodescription → règles de Cahn, Ingold et Prelog.



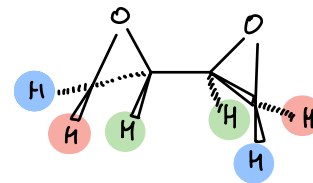
(41) La molécule E présente 1 axe de symétrie interne, particulièrement visible quand on la représente ainsi.



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.

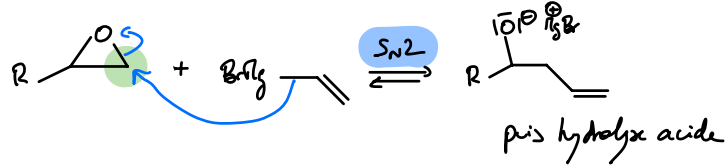
La structure présente donc trois groupes de 2 atomes d'hydrogène équivalents.
 Ces 3 groupes génèrent des intégrations équivalentes (→ 1/1/1)
 et de nombreux couplages (2J et 3J) entre H non équivalents



- H (green) couplage 3J avec H (blue)
- couplage 2J avec H (red)
- H (red) couplage 3J avec H (green)
- couplage 2J avec H (blue)
- H (blue) couplage 3J avec H (green)
- couplage 2J avec H (red)

(42) L'organo magnésien mixte sert à ouvrir l'époxide par S_N2 .

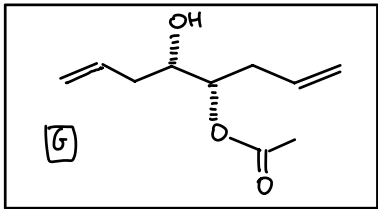
La vitesse d'une S_N2 étant fortement corrélée à l'accessibilité du site électrophile, l'époxide se préférentiellement avec sur l'atome de **carbone le moins encombré**.



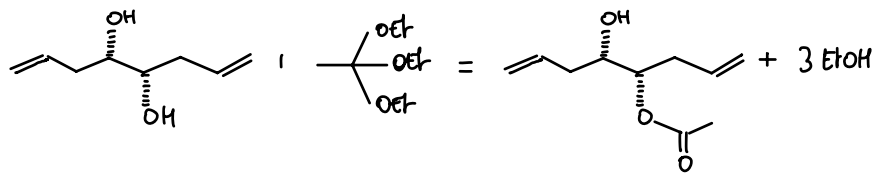
(43) F se traite par 1 équivalent d'orthoacétate de triéthyle.

⇒ 1 seul groupe hydroxyle se stérifie.

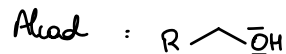
⇒ le spectr. IR confirme la présence de liaisons O-H (bande de vibration d'élongation à 3440cm^{-1}) et C=O (à 1730cm^{-1})



Equation de réaction ⚠ conservation atomes et charges !!

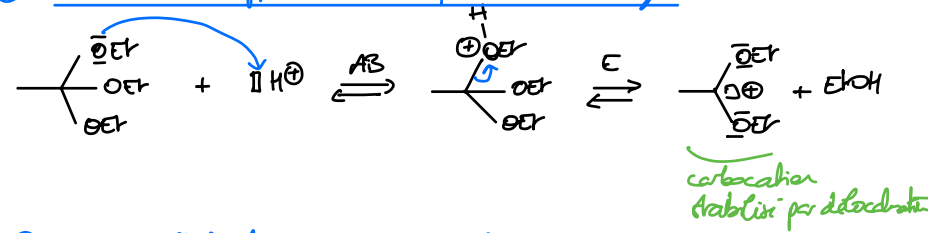


Mécanisme réactionnel écrit avec des structures simplifiées

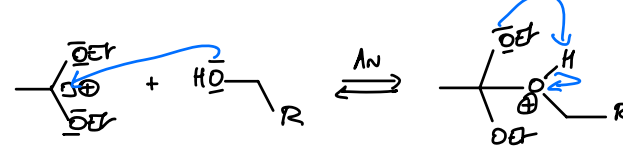


⚠ Ne pas dériver le mécanisme par 1 protonation de l'alcool. qui joue ici le rôle de nucléophile.

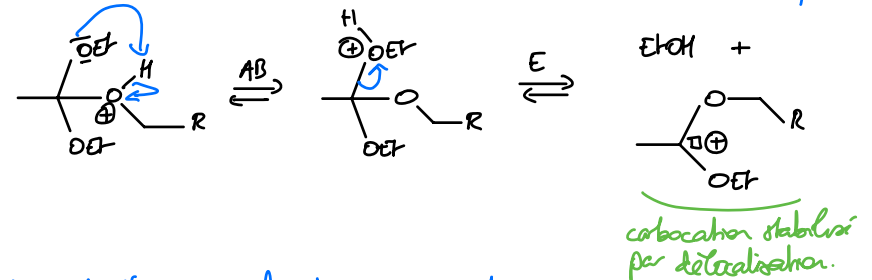
(1) Activation électrophile de l'orthoacétate de triéthyle.



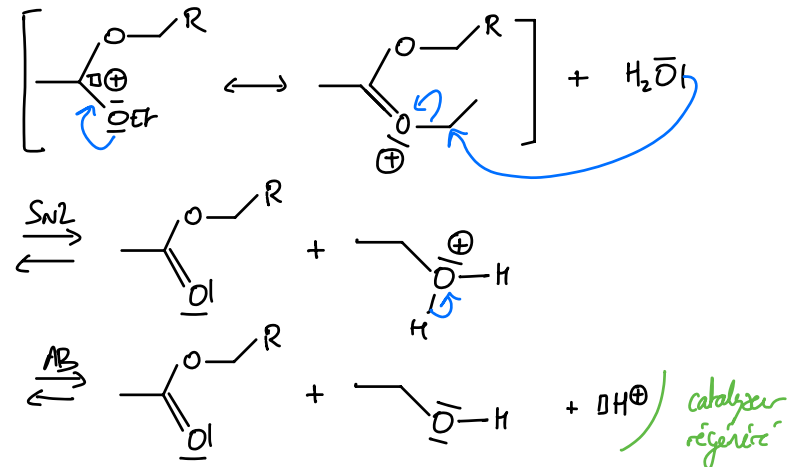
(2) Av de l'alcool sur l'électrophile activé



(3) Élimination d'éthanol après amidation de son aptitude nucléophile

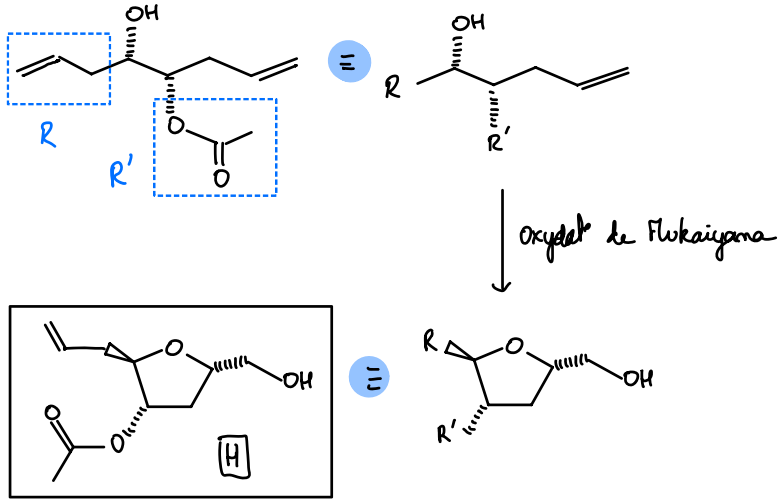


(4) Action de l'eau et formation de l'ester.

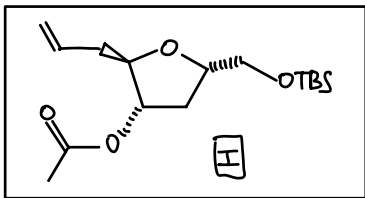


(44) Désymétrisation : permet de protéger 1 groupe hydroxyle et pas l'autre pour permettre de poursuivre la synthèse spécifiquement sur l'un des 2 côtés de la molécule G.

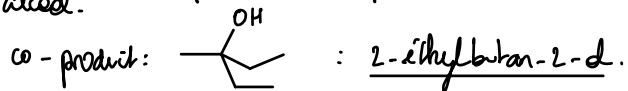
(45) Le cycle montre la formation d'un cycle à 5 atomes à partir de la chaîne latérale



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

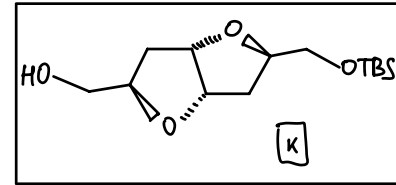


(47) Le magnésium est utilisé pour déprotéger l'alcool secondaire. Il s'ajoute sur l'ester pour former. Une saponification aurait pu déprotéger l'autre alcool.

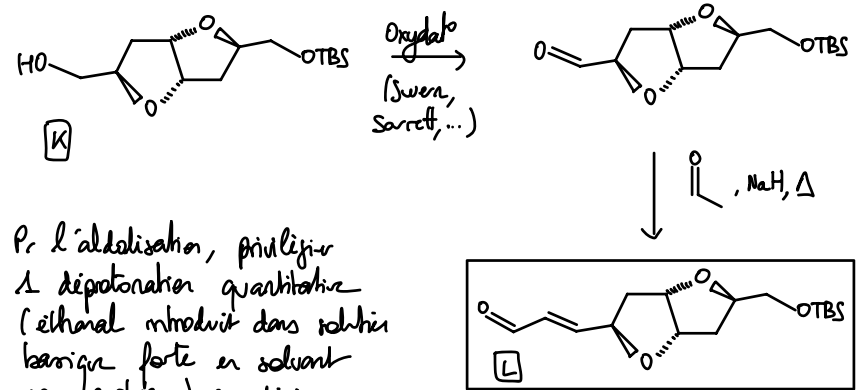


(48) La désymétrisation a permis de créer séparément les 2 cycles de manière à contrôler leur stéréochimie.

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

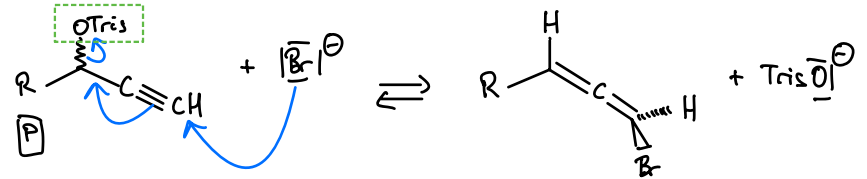


(49) L' α -énone peut être formée par une séquence aldolisation-crotonisation. Cela suppose d'oxyder au préalable l'espèce K pour former l'aldéhyde

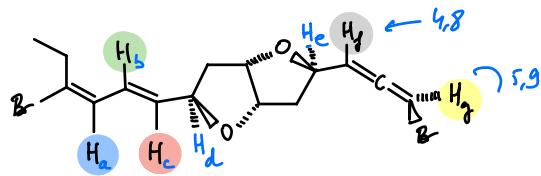


Pour l'aldolisation, privilégier la déprotonation quantitative (éthanal introduit dans solution basique forte en solvant non protique) pour diriger l'aldolisation (privilégier l'aldolisation croisée plutôt que l'auto-aldolisation).

(50) excellent nucléofuge



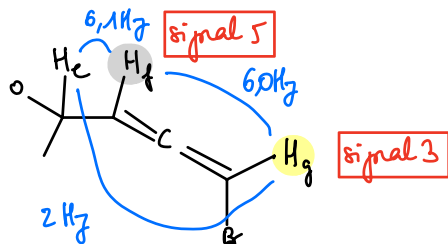
(51) Les atomes d'hydrogène concernés sont ceux portés par les doubles liaisons C=C au vu des déplacements chimiques caractéristiques dans la zone 5-6 ppm.



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_f et H_g.

H_g couplé à H_f ($^4J = 6,0 \text{ Hz}$) et à H_e ($^3J = 2 \text{ Hz}$) \rightarrow signal 3

H_f couplé à H_g ($^4J = 6,0 \text{ Hz}$) et à H_e ($^3J = 6,1 \text{ Hz}$) \rightarrow signal 5



Les signaux 1, 2 et 4 correspondent aux 3 atomes H_a, H_b et H_c.

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

\Rightarrow H_b et H_c correspondent aux signaux 2 et 4

\Rightarrow H_a 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_b

\Rightarrow signal 4 = H_c

d'où les couplages :

