

II. La chimie du bore

1. Généralités

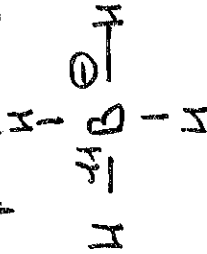
Q37. Pour être observable en RMN, un isotope doit être de spin nucléaire non nul. Or $I(^{10}\text{B}) = 3$ et $I(^{11}\text{B}) = \frac{3}{2}$

donc les deux sont actifs

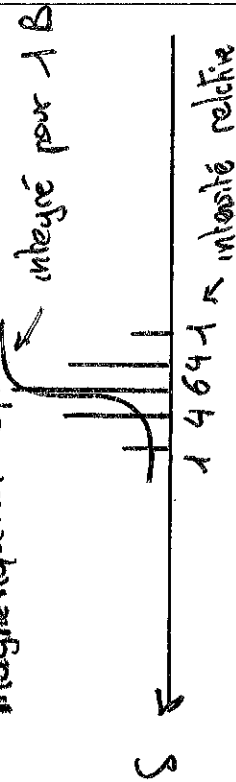
De plus, le signal RMN sera proportionnel à l'abondance de chacun des isotopes : 0,1 % (^{10}B) > % (^{11}B)

⇒ le ^{11}B sera plus facilement détectable

Q38. On va prendre le cas suivant :



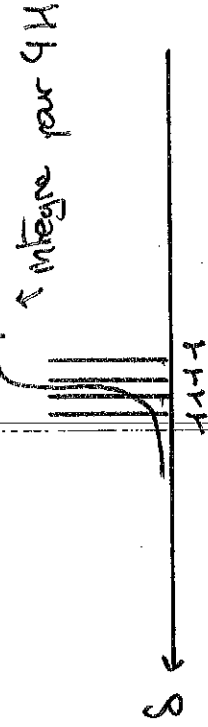
* RMN ^1H : le bore est couplé à 4 protons magnétiquement équivalents



* RMN ^{11}B : les 4 H sont couplés avec un ^{11}B de multiplicité

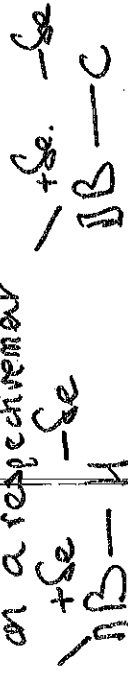
$$2I + 1 = 4$$

On a donc 4 pics équivalents

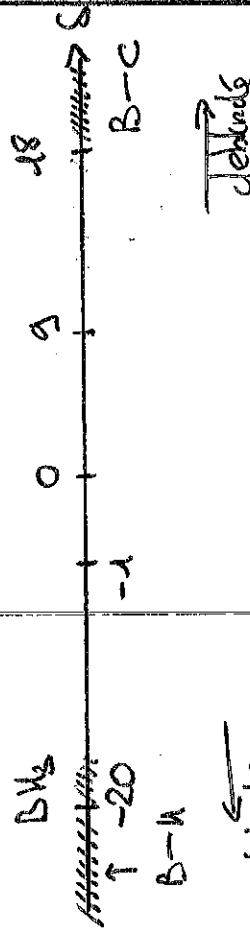


Q39. 1. On a : $\chi(\text{H}) > \chi(\text{B})$ [Pauling 2,1 > 2,0]
 • $\chi(\text{C}) > \chi(\text{B})$ [Pauling 2,5 > 2,0]

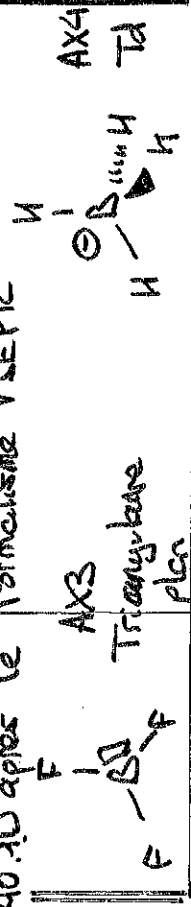
Donc on a respectivement



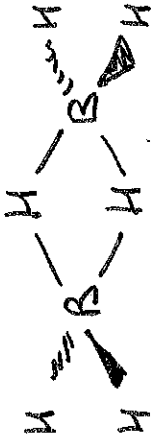
2. Au vu des électro-négativités, on sait raisonnablement à les placer de cette manière sur l'échelle de la Fig. 2.1 :



Q40. D'après le formalisme VSEPR



2. Le diborane correspond à B_2H_6
soit:



Au vu de la Q. 40.1, on peut affirmer que les 2 B sont totalement hétéroédriques

3. Ces 3 pics correspondent respectivement à $^{10}B_2H_6$ (26), $^{10}B^{11}B_2H_6$ (27) et $^{11}B_2H_6$ (28). On peut justifier les proportions par l'abondance naturelle :

$$\begin{aligned} \%(^{10}B_2H_6) &= \%(^{10}B) \times \%(^{10}B) \\ &\stackrel{AN}{=} 0.8 \times 0.8 = 0.64 \\ \%(^{10}B^{11}B_2H_6) &= 2 \times \%(^{10}B) \times \%(^{11}B) \times 2 \\ &\stackrel{AN}{=} 2 \times 0.8 \times 0.2 = 0.32 \\ \%(^{11}B_2H_6) &= \%(^{11}B) \times \%(^{11}B) \\ &= 0.2 \times 0.2 = 0.04 \end{aligned}$$

Or, on a bien $1:8:16$
 $\begin{matrix} 1 & 8 & 16 \\ \times 8 & \times 2 & \end{matrix}$

2. La réaction d'hydroboration des dérivés

41.1. Equation de réaction:



2. Structure des régioisomères



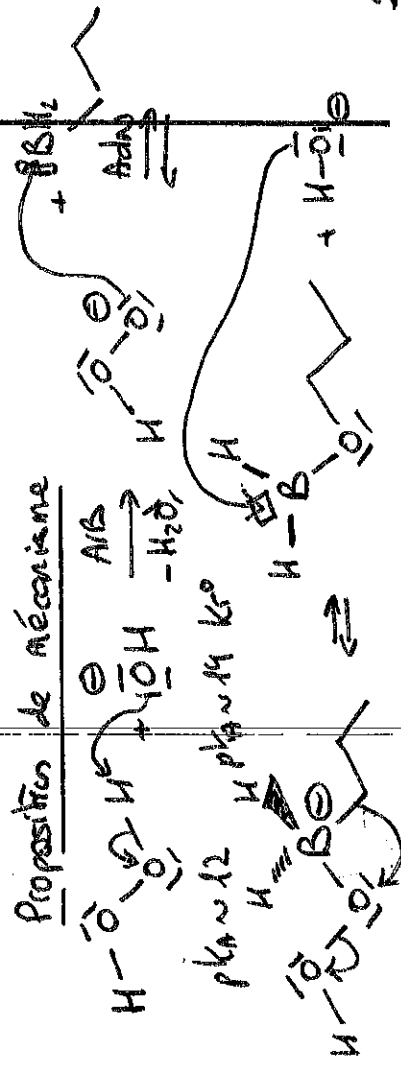
4. On place un excès d'oléfine (environ 1-8 équivalents) par rapport au bore (1eq). Ceci veut du fait qu'on peut avoir une polyalkylation du bore:



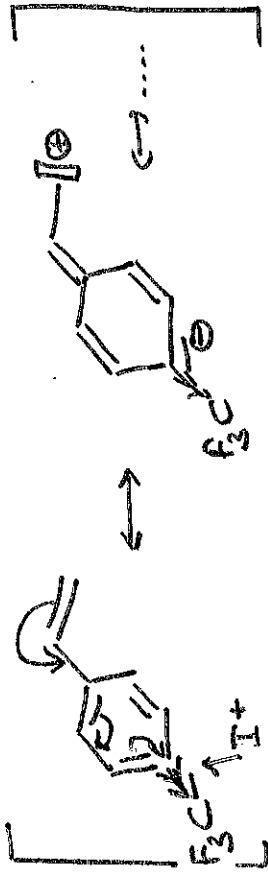
5. Structure des produits:



Proposition de Mécanisme

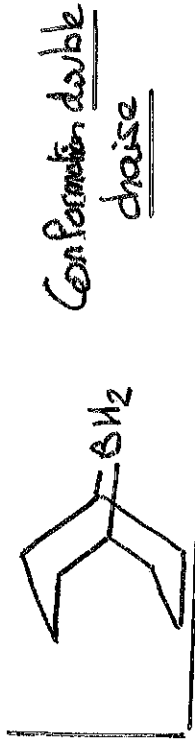


4. Les groupement $-CF_3$ est inducteur attracteur, il a donc plutôt tendance à polariser le cycle de la manière suivante

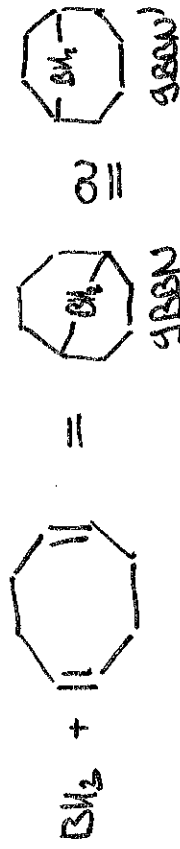


Cette forme mésomère est plutôt en accord avec $ET_{\pi}I$. On va donc favoriser la formation du produit type Markovnikov

5. Structure du 2-BBN:



6. Equation de réaction:



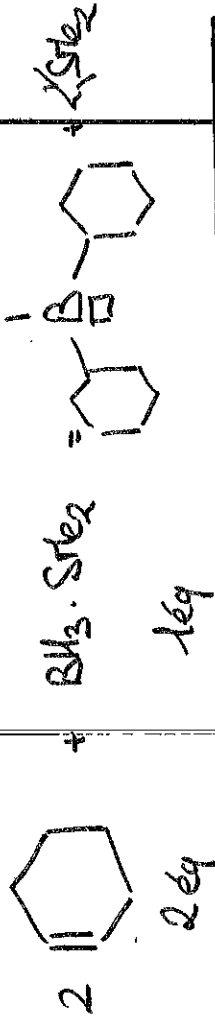
L'explication est la combinaison d'un cycle à 7 et d'un cycle à 4 atomes. Il est donc moins stable que le 9BBN

composé de deux cycles à 6 atomes.

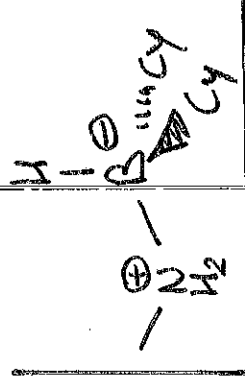
7. Ces atômes nous apportent la même information que celui de 1 à 3. L'hydratation est sensible à l'encombrement stérique. Plus l'alkyl borane est substitué avec des groupements volumineux, plus la discrimination entre site encombré et peu encombré sera grande.

3. Stéréochimie

Q43. 1. Equation de réaction

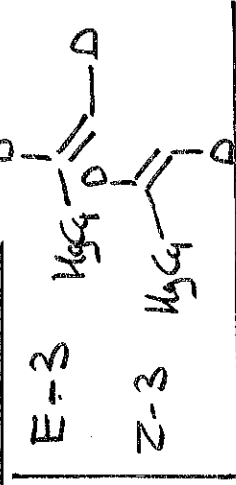


2. La méthylamine est introduite afin de stabiliser le bore sous forme d'adduit de Lewis:

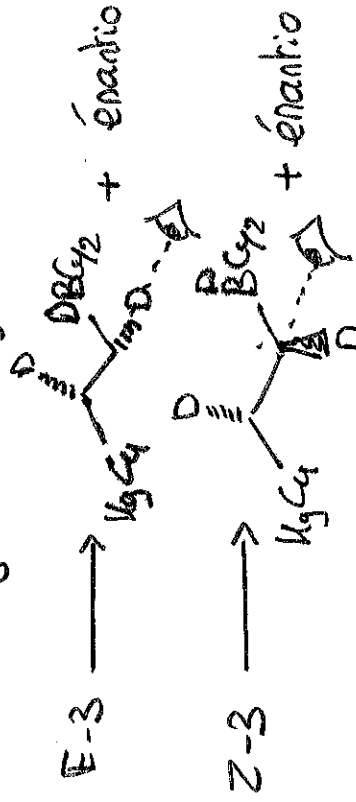


Elle est à priori une meilleure base de Lewis que le dioxane: , ce qui devrait diminuer les échanges avec le solvant et diminuer l'élargissement des pics RMN.

3. Notation des fines:



On obtient les stéréoisomères suivants par une réaction de réduction :

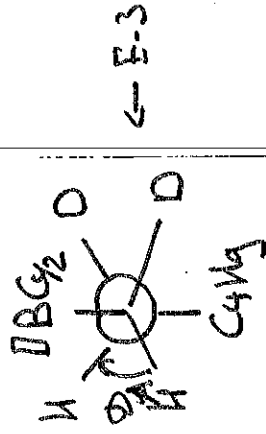


Il existe une relation de diastéréoisomérie entre les produits issus de E-3 et Z-3.

L'hydrogénation est donc diastéréosélective (et diastéropositive si on tient compte)

On obtient un mélange racémique dans les deux cas, $\alpha = 0$.

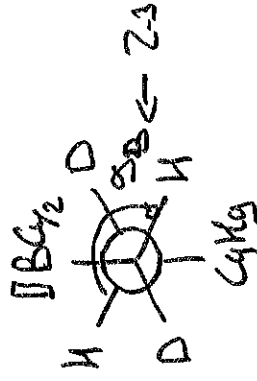
4. Formule de Newman: Δ --- Q 43.3



← E-3

+ énantio

A



← Z-3

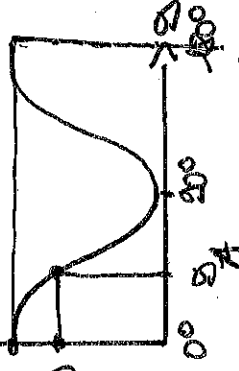
+ énantio

B

On utilise la relation de Karplus pour attribuer les couplages 3J d'alcanes

On peut donc attribuer 3J raisonnablement :

$$\begin{array}{l} A \equiv S \text{ avec } ^3J = 3.6 \text{ Hz} \\ B \equiv 6 \text{ avec } ^3J = 12.4 \text{ Hz} \end{array}$$



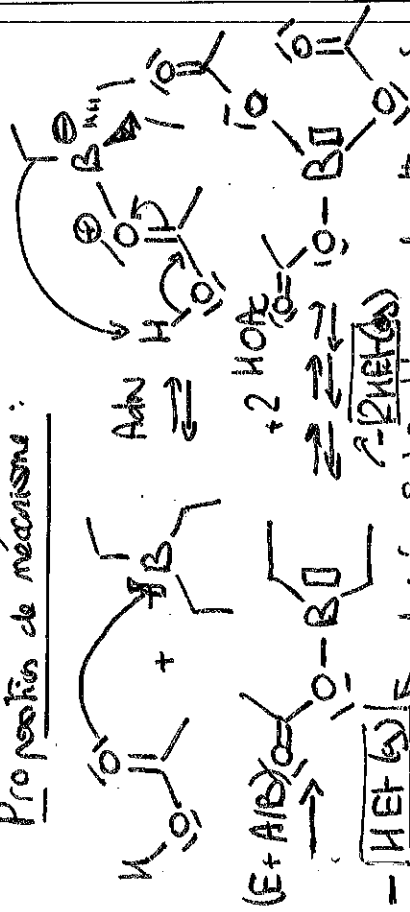
Allure du couplage 3J en fonction de l'angle dièdre θ

5. L'hydrogénation est donc une syn-addition qui est diastéréosélective et diastéropositive en l'absence de substituents chiraux sur le bore ou le substrat.

4. Stéréochimie de la protolyse d'un organoborate
Q44.1. On prendra un organoborate trialkyle pour l'exemple. ~~Sans~~

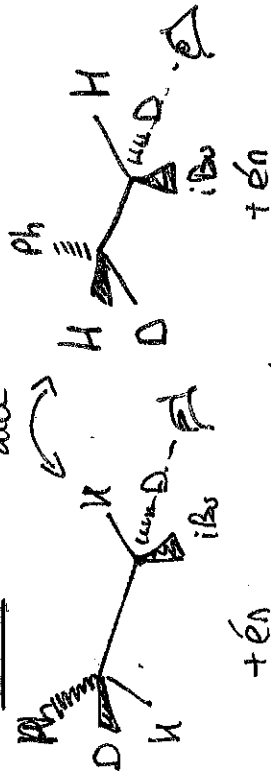


Proposition de mécanisme :



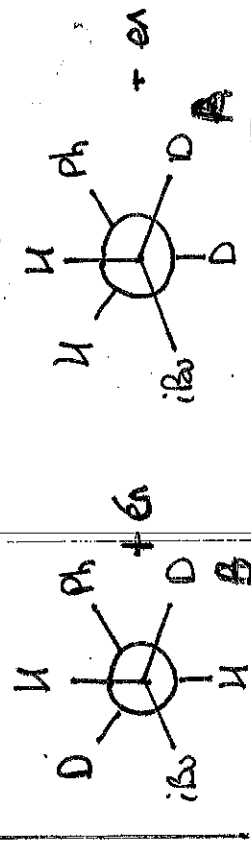
2. L'hydrogencarbonate permet d'éliminer le large excès d'acide acétique (pH 4-5) qui passera en phase aqueuse lors de l'extraction liquide-liquide.

3. On considère que le borane est au minimum protoné une fois.
Structure:



+én
Pas d'activité optique.

4. Projection de Newman: Q44.3

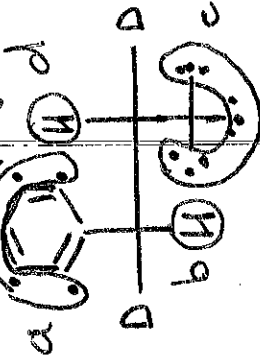


Toujours comme en 43, on a

$B \equiv H-C$ en antiperiplanaire $\Rightarrow J = 12.5 \text{ Hz}$
soit 9

$A \equiv H-C$ en décalée gauche $\Rightarrow J = 5.0 \text{ Hz}$
soit 8

On peut affecter les signaux suivants (sans les capotages):

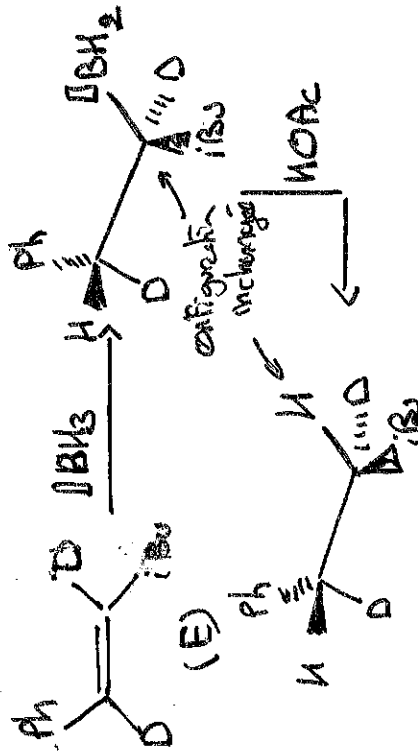


$\delta(\text{ppm})$	Nombre H	Voisins	Commentaire	Affect
7.07	5	0	phenyl	a
2.53	1	1	proton CH	d
1.53	1	1	proton CH	b
0.93	9	0	fragments isobutyle	c

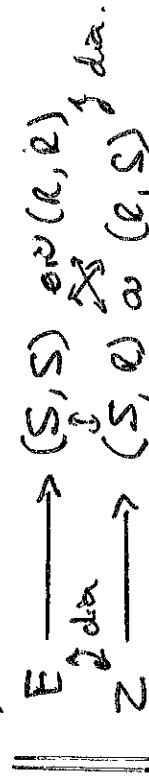
+én
Pas d'activité optique.

5. On a (E-7) qui conduit à A en syn-addition de H_2 (Z-7) qui — B — de H_2 . On a donc une rétention de configuration.

ex:

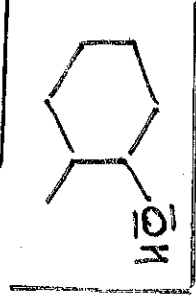


La réaction est diastéreo-sélective et diastéreo-spécifique comme l'hydrogénation. ici, on a :

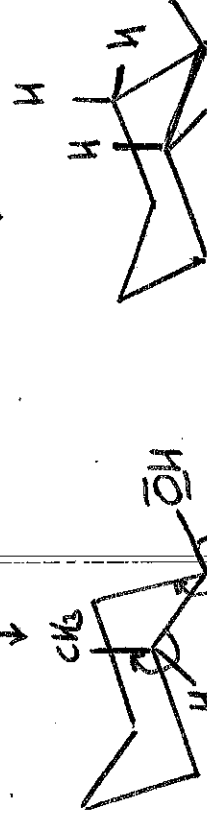
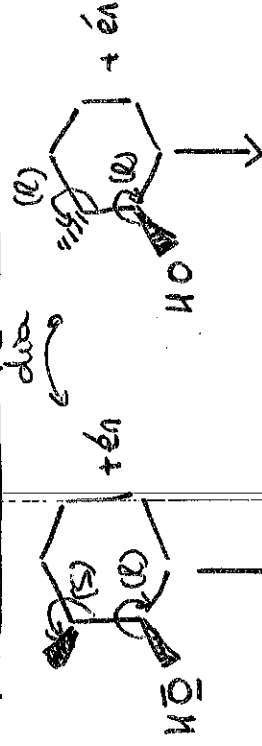


5. Stéréochimie de l'oxydation d'un organoborane

Q45. 1. Structure de 10:

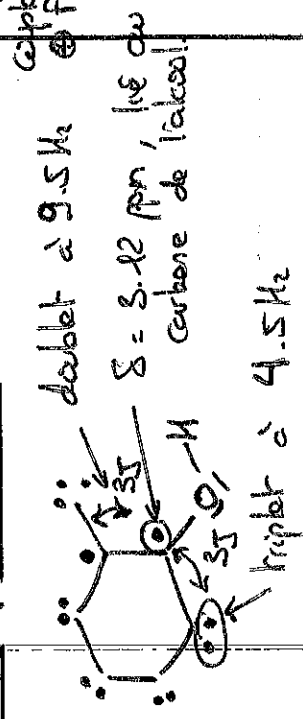


2. Représentation en perspective



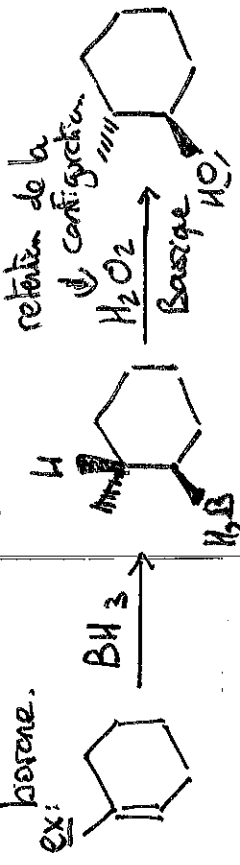
cis

3. Interprétation spectre RMN



On obtient le composé trans

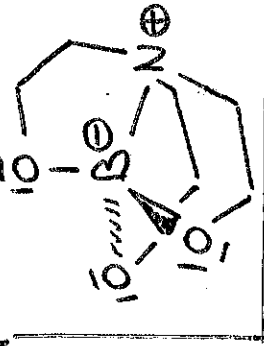
4. Le composé trans est celui obtenu par rétention de configuration du carbone portant le



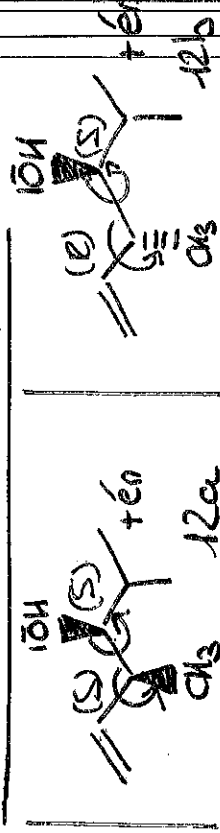
Correction - Devoir Maison n°2

3. Allylboronates et allylboronates

Q46. 1. La triéthanolamine est un agent de complexation du bore :



2. Structure de 12a et 12b



3. Calcul de la fraction molaire en Z-11/E-11

$$\left. \begin{aligned} & \chi(Z-11) - \chi(E-11) = 0.86 \quad (1) \\ & \chi(Z-11) + \chi(E-11) = 1 \quad (2) \end{aligned} \right\}$$

avec (1): pureté isomérique

(2): conservation de la molécule

On a alors après résolution des équations :

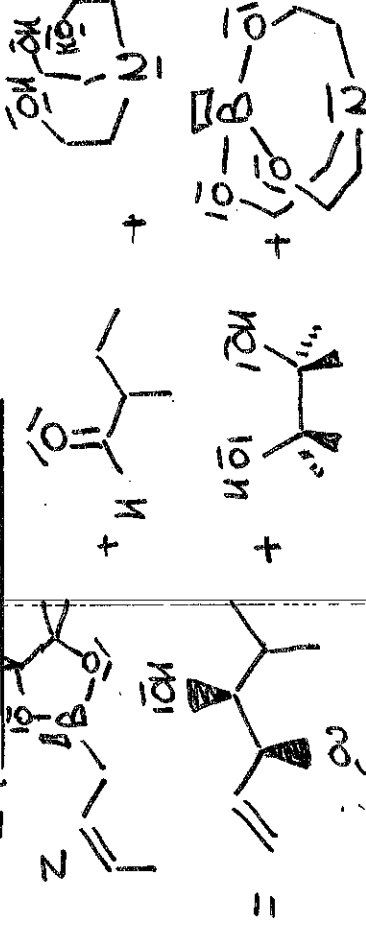
$$\Rightarrow \left. \begin{aligned} & \chi(Z-11) = 0.93 \\ & \chi(E-11) = 0.07 \end{aligned} \right\}$$

18/11

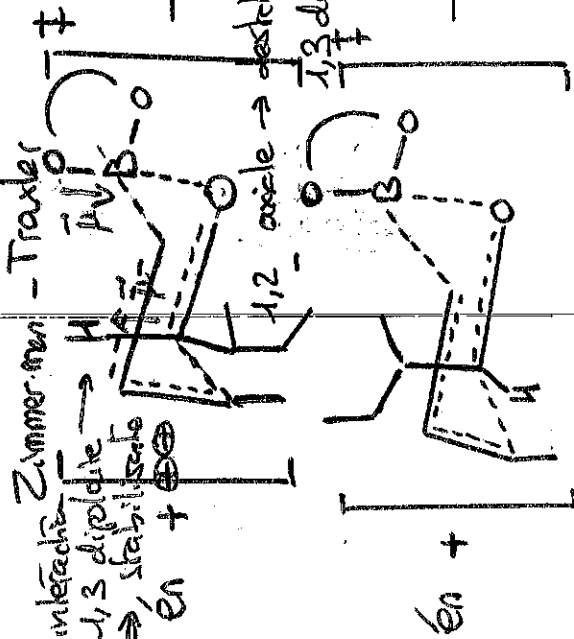
On voit que ceci est proche des valeurs du report 12a: 12b. Elle est donc en priori diastéréosélective

On obtient des notations réémiques, elle n'est donc pas énantiométrique

4. Equation de réaction

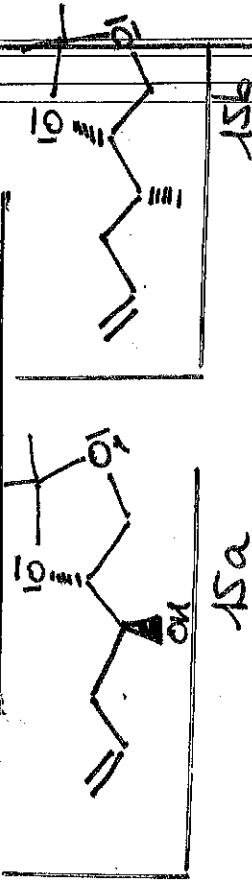


Etat de transition: à 6 centres Type

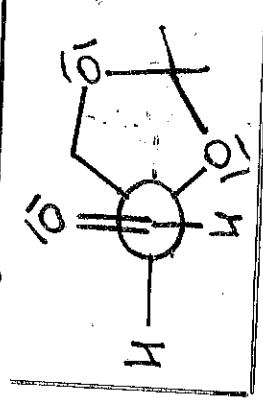


Le premier ET (tén) conduit à l'obtention de 12a du fait des interactions 1,3 dipolaires stabilisantes. contrairement au 2^e ET (tén) qui a une interaction dominante 1,3 diaxiale destabilisante

Q47.1 Structure de 15a et 15b



2. Projection de Newman:



3. Le modèle de Felkin-Ahn s'applique sur les hypothèses suivantes:

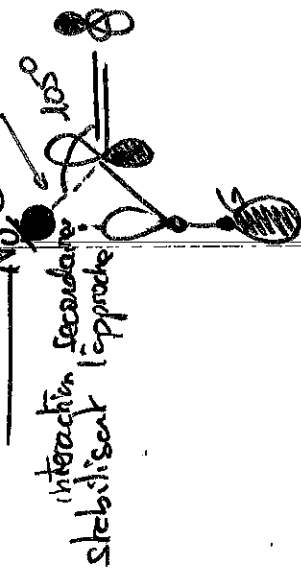
- L'attaque des nucléophile se fait sur un aldéhyde avec un centre stéréogène adjacent.
- L'approche se fait selon l'angle de Bürgi-Dunitz (angle de $C=O$)

- II s'agit sur des considérations:

- * Stéries = approche favorisée du côté du substituant le plus petit
- * Orbitales = recouvrement maximal entre la HO du Nu⁺ et la BV du carbonyl

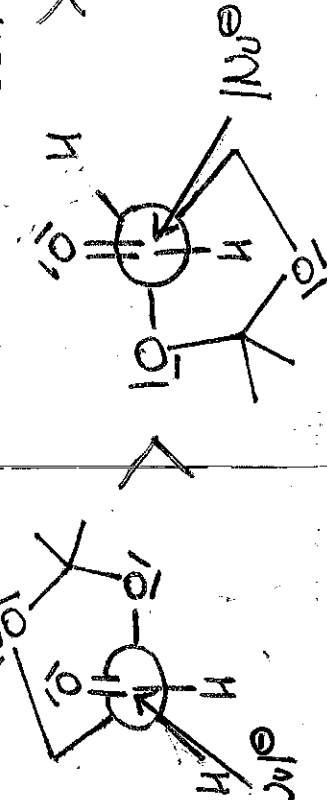
Ceci implique que le groupe le plus électrofur (dit gros) doit être placé \perp au plan du carbonyl pour maximiser l'hyperconjugaison entre la σ^* (C=O) et la HO du Nu⁺

Illustration interaction principale

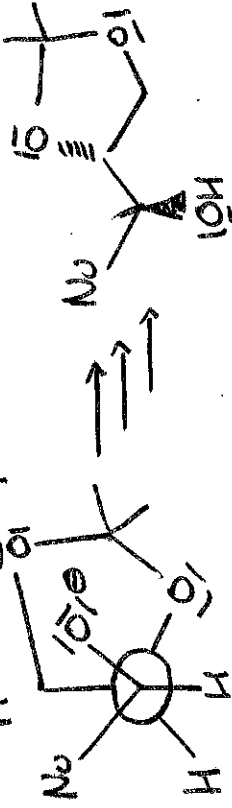


Il existe d'autres modèles expliquant l'obtention d'un produit anti-Felkin. Par exemple, le modèle dit CRAI chélate.

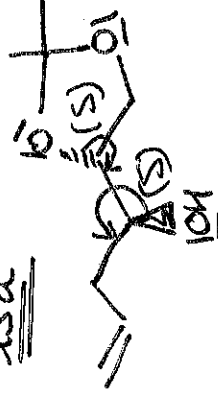
4. Appliquons le modèle à notre cas:



L'approche la plus favorable conduit à :



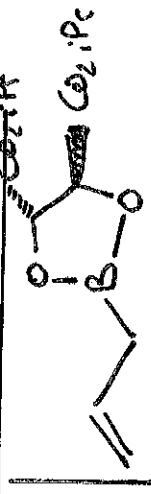
Or Nu/O ~ \nearrow / \searrow ce qui donne bien 15a



L'allylboration conduit bien au produit Felkin-Ahn.

5. La réaction est diastéréosélective et énantiosélective (elle conduit majoritairement au (S,S) plutôt qu'au (S,R))

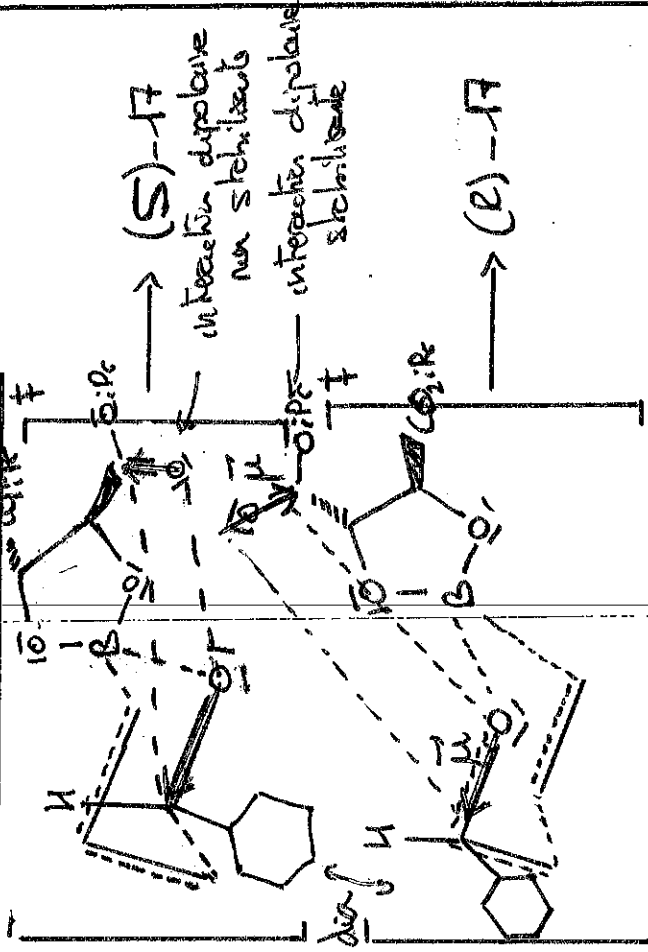
48.1. Structure de (S,S)-16



2. Structure de (R)-17 :



3. Etat de transition possible : Charge à 6 carbones



⇒ la stabilisation du état de transition conduit à (R)-17 est principalement dû à une interaction dipolaire stabilisante entre la "liaison C=O" de l'aldéhyde et celle du ester vinylo.

⇒ La réaction est énantiosélective (R) HAS et diastéréosélective

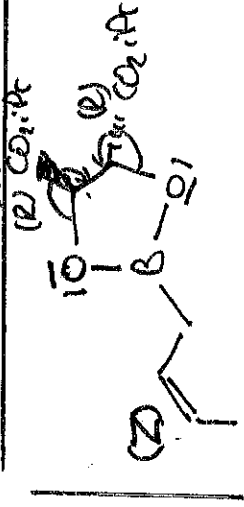
4. * Par les entées 1, 2, l'allylboration n'est pas chiral. La chiralité est induite par le substrat = l'aldéhyde

* Par le cas 3, on obtient majoritairement la configuration induite par le substrat et par l'allylboration (R,R) (donnant le (S)-17). Ce sont

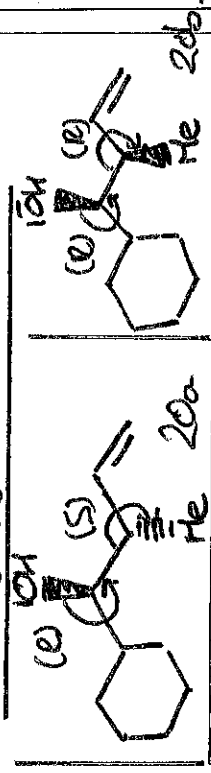
C'est donc l'effet synergique du substrat (décrit par Felkin-Anh) et de l'allylbore (ET chaise) qui explique l'excellente sélectivité obtenue ! (54:6)

* Pour le cas 4, on obtient majoritairement la configuration (S) induite par l'allylbore. L'effet du substrat, antagoniste du bore, est complètement dominé.

Q49. 1. Structure de (E,E)-Z-18:



2. Structure de 20a et 20b

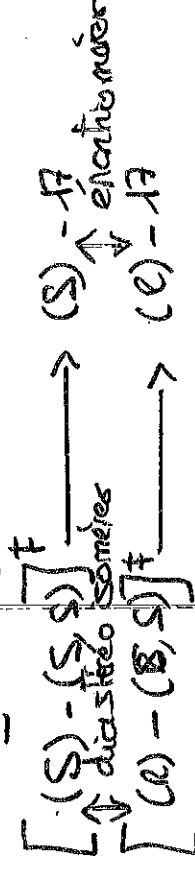


20a et 20b sont respectivement diastéréoisomères l'un de l'autre

3. La réaction est diastéreo sélective en vu des reports du tableau 2.6.
4. La réaction est asélective car on obtient par diacène des diastéréoisomères en énantiomère largement majoritaire

5. On a un excès énantiomérique à cause des facteurs qui permettent de discriminer 2 états de transition conduisant à un couple d'énantiomère. Les états de transition sont donc énergétiquement \neq puisqu'ils sont diastéréoisomères l'un de l'autre.

ex: Avec les 2 ET de Q48.3

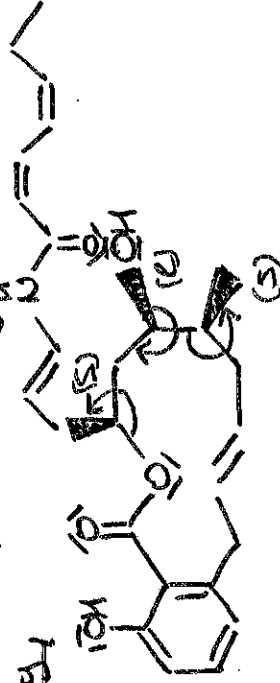


44

4. Application à la synthèse de la (-)-salicylhydride A

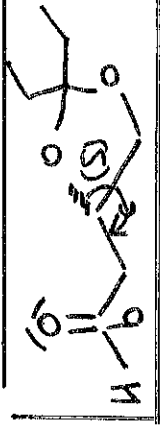
1. Synthèse de C

QSO. 1. D'après les règles de Cahn-Ingold-Prelog

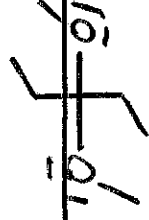
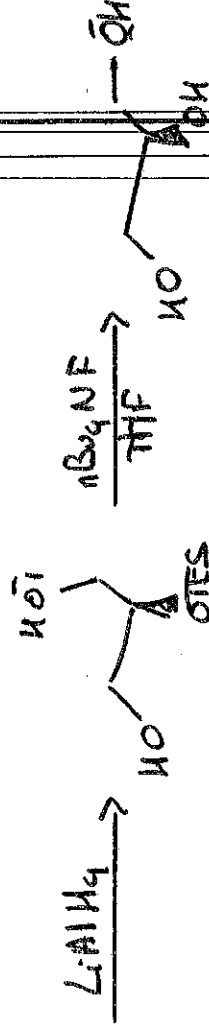
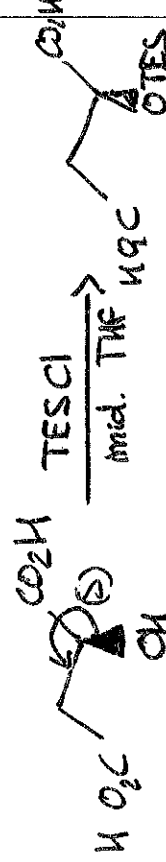


+ justification (je pense qu'il se trouve du DM, vous aurez vu pare) ...

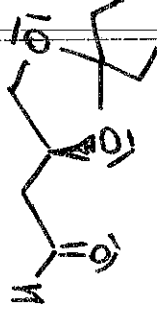
2. Structure de l'aldéhyde 19



3. Séquence réactionnelle



TSOH
Transacétalisation



4. L'aldéhyde 14 est structuellement proche de 21 et possède la même configuration absolue.

Le produit final A a une configuration relative entre le site a et b.



Cette configuration correspond à celle obtenue à partir de (R,R)-E-18.

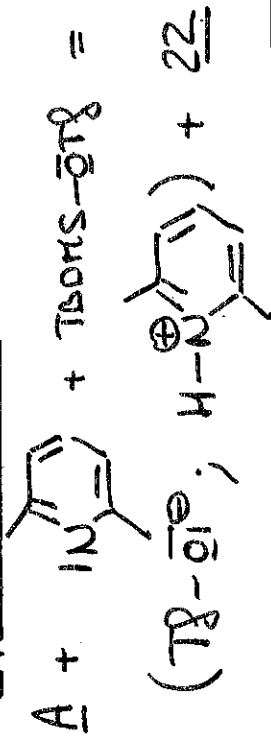
Le crotylboronate est donc de configuration E

5. Le crotylboronate doit avoir un borate (R,R)

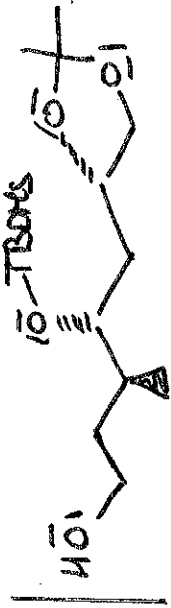
QSO. Structure de 22.



Équation de réaction

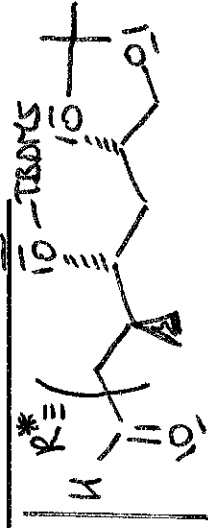


2. Structure de 23

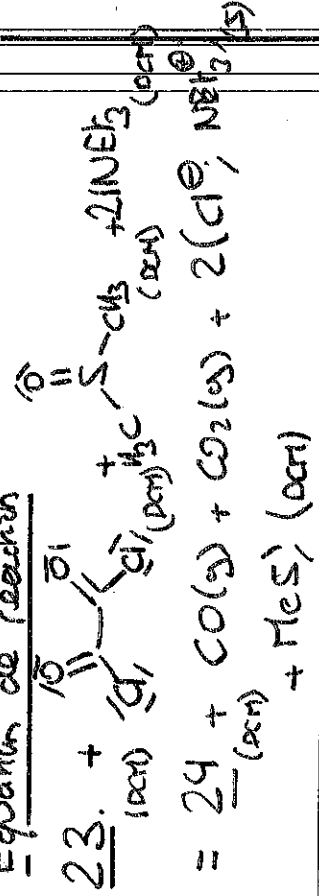


On a vu que cette réaction donne le produit anti-Markovnikov

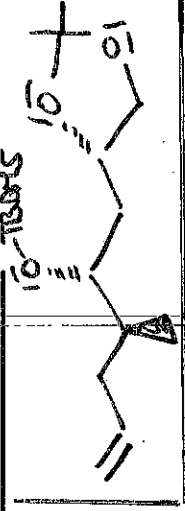
3. Structure de 24 :



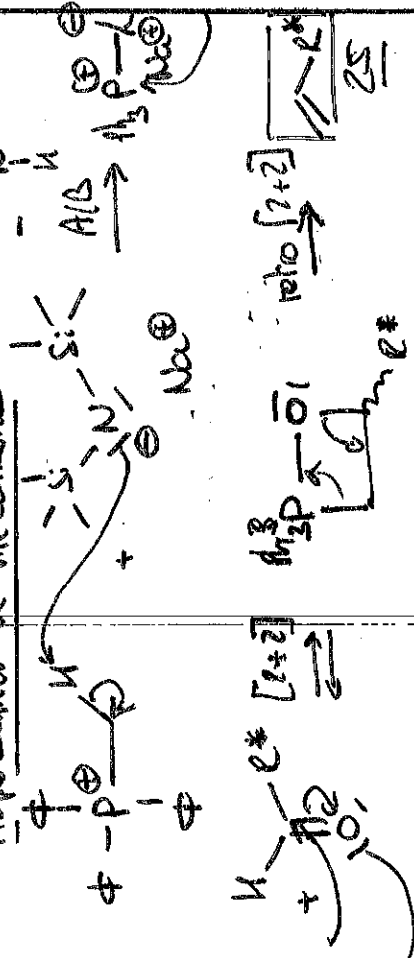
Équation de réaction



4. Structure de 25 :

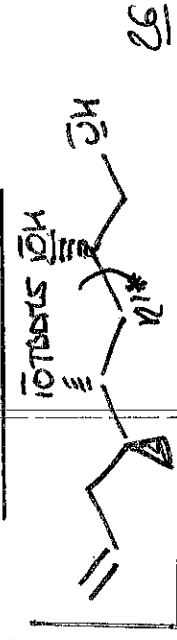


Proposition de mécanisme

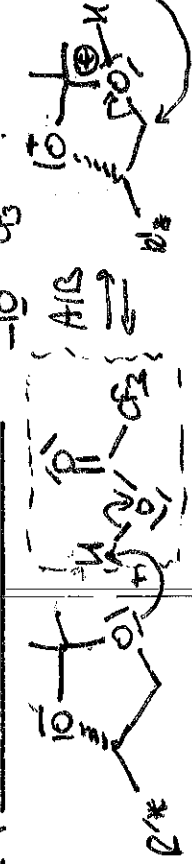


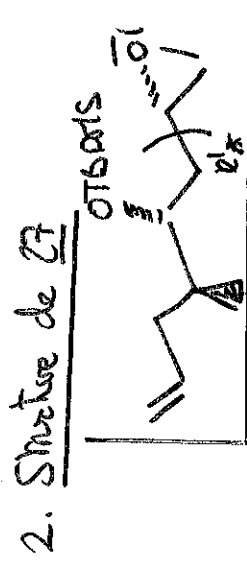
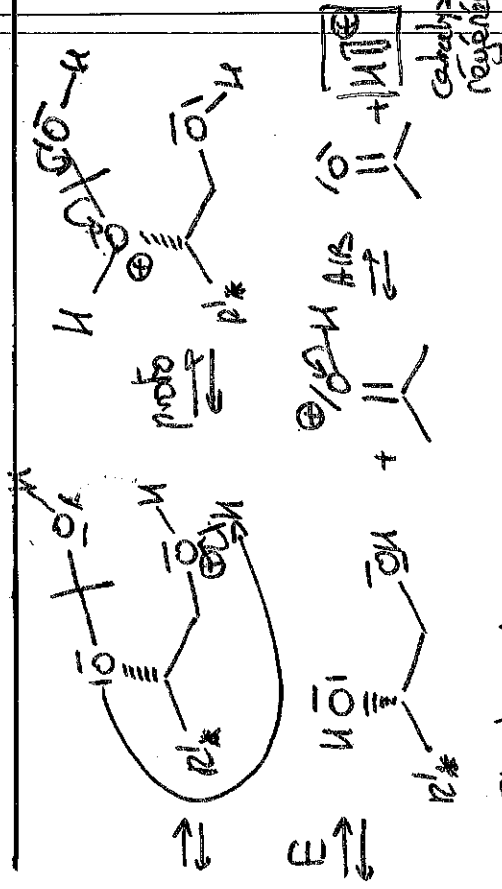
+ $\text{O}=\text{P}(\text{H})_3$
Pour motiver de la réaction

Q52. 1. Structure de 26

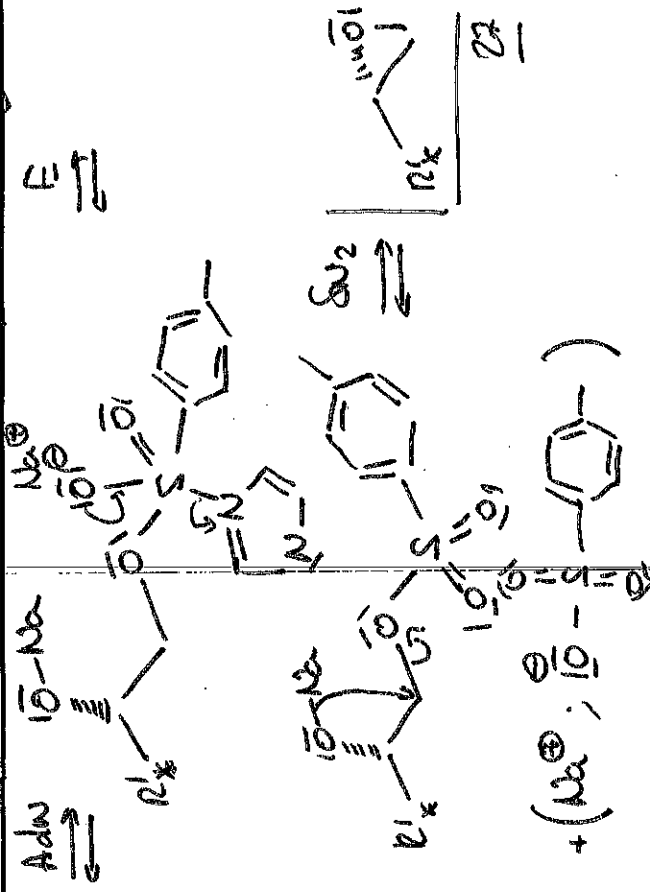
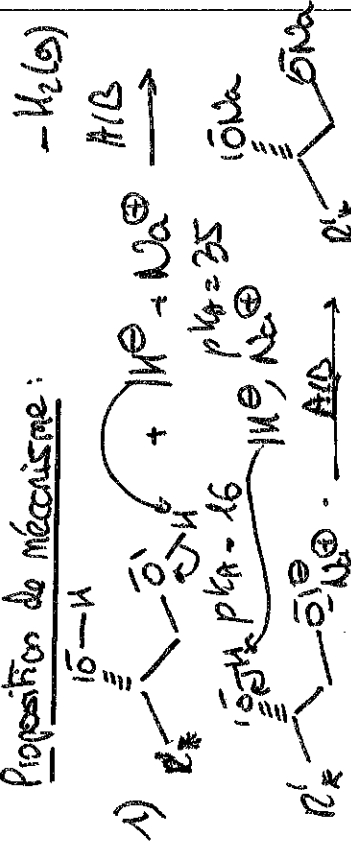


Proposition de mécanisme





Proposition de mécanisme :

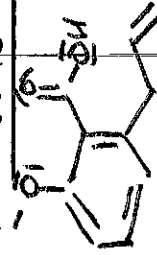


3. Il s'agit du cycle de l'organocrypte du diéptère 1 ! Il est donc déjà l'onté au concours !

L'orgonocaprote est équivalent à un carbocation. L'ouverture se fait donc en antipériplanaire par le carbone le moins encombré

4.2. Synthèse de D

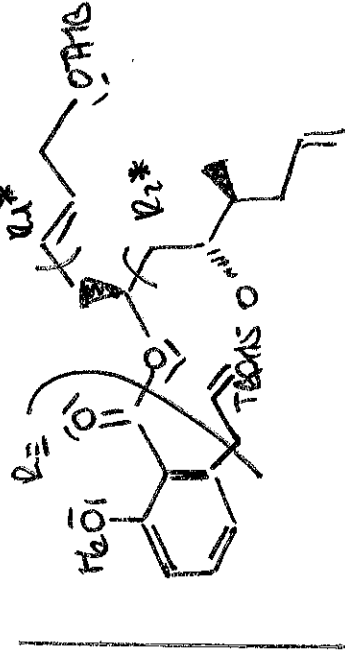
Q53.1. Structure de 28



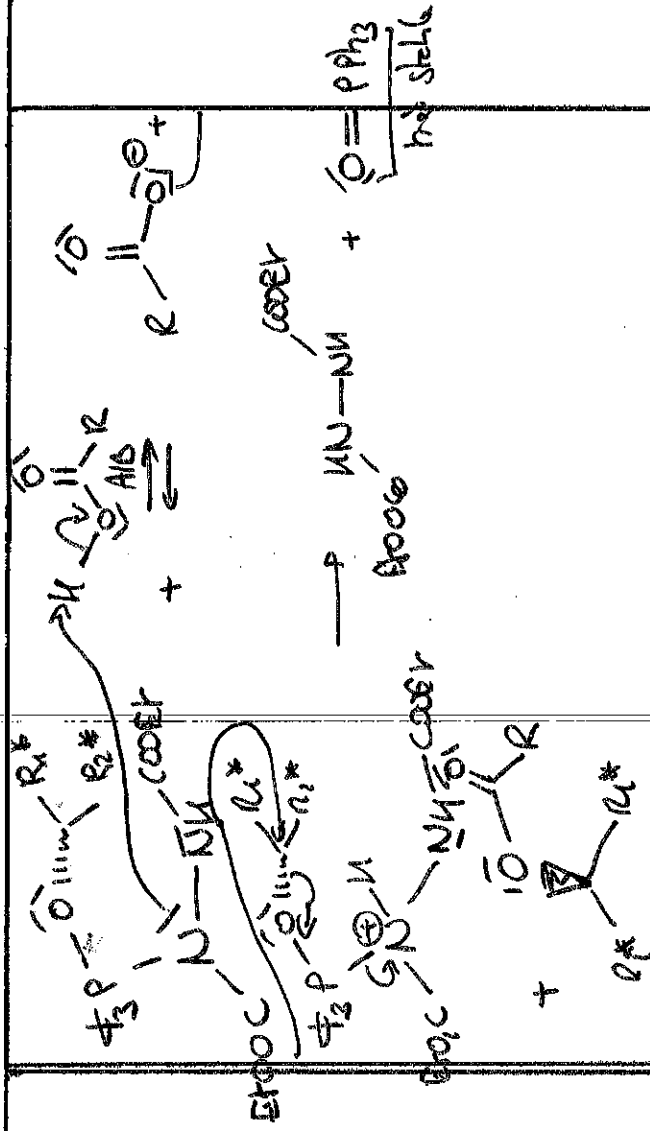
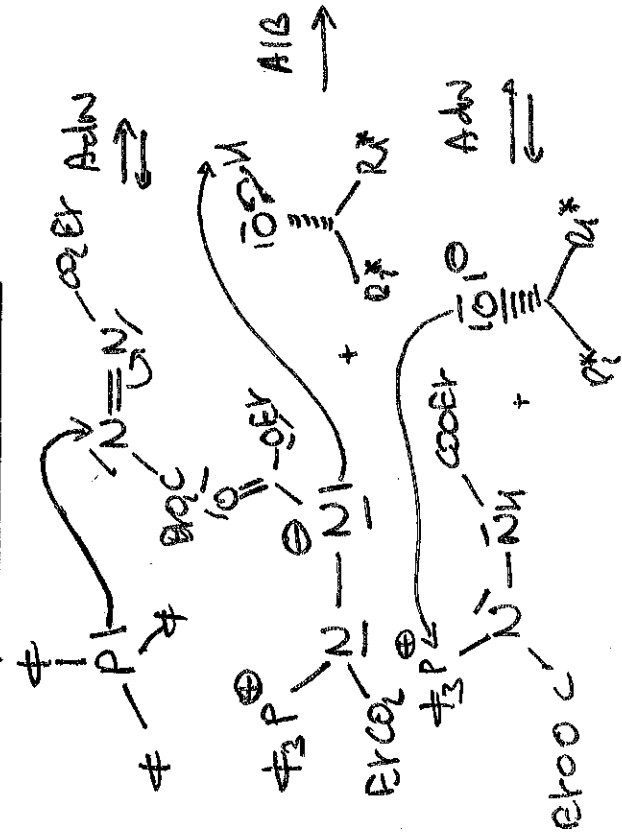
Le THEDA permet de chélater les ions Li^+ ce qui augmente la réactivité du carbanion.

On peut alors développer le cycle phényl, ainsi que l'acide (donc 2^{eq}).

2. Structure de 29



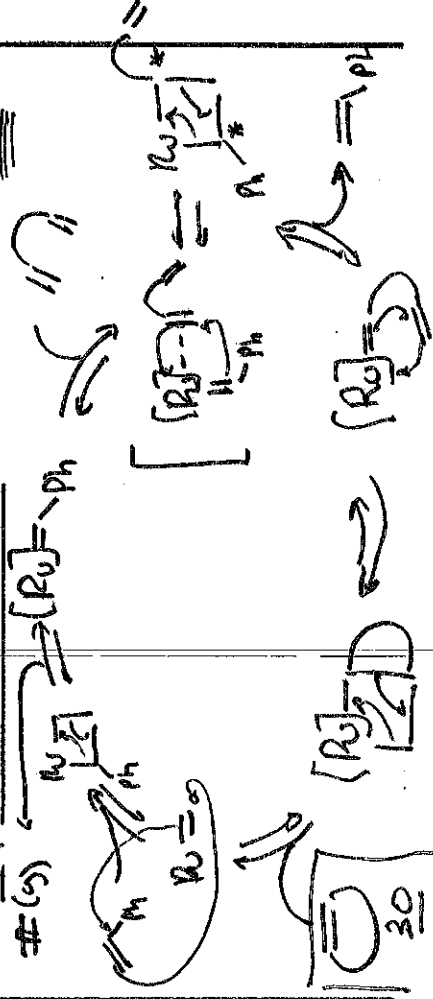
Proposition de mécanisme:

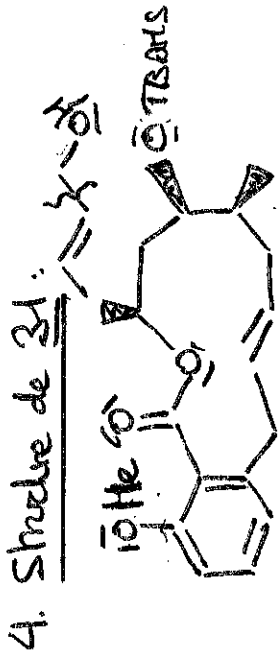


3. Structure de 30

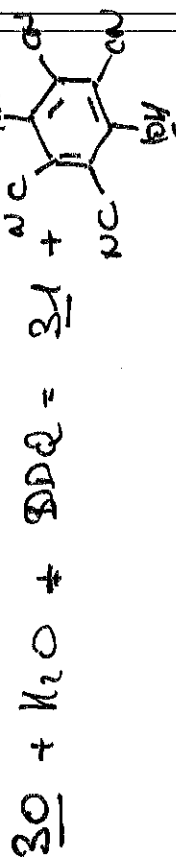
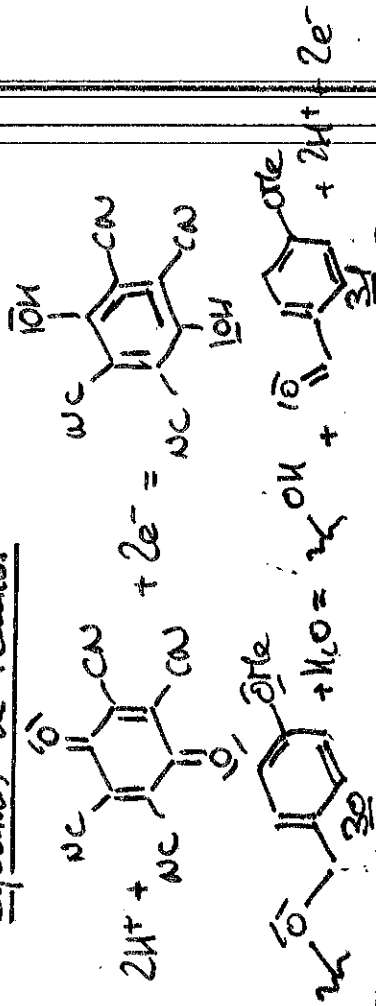


Proposition de mécanisme: Mécanisme simplifié

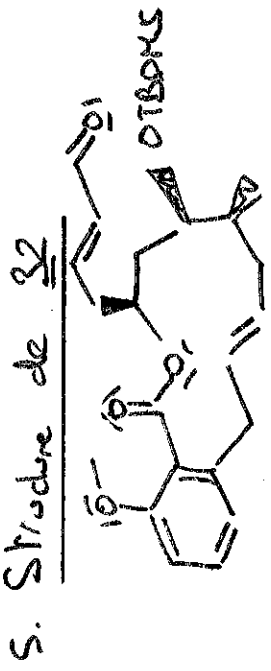




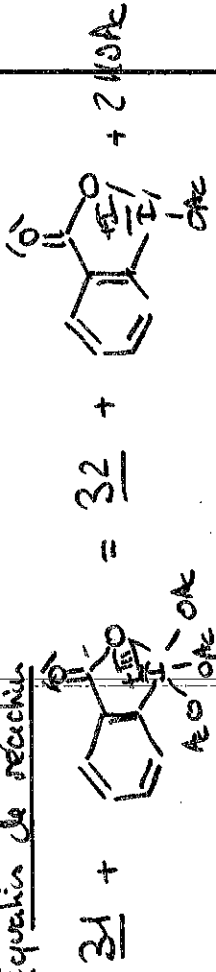
Équation de réaction



Elles correspondent respectivement aux modes de vibration d'élongation de la liaison C=O et de la liaison O-H

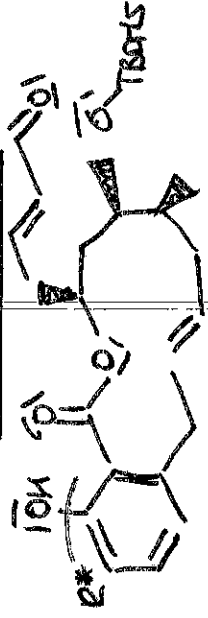


Equation de réaction

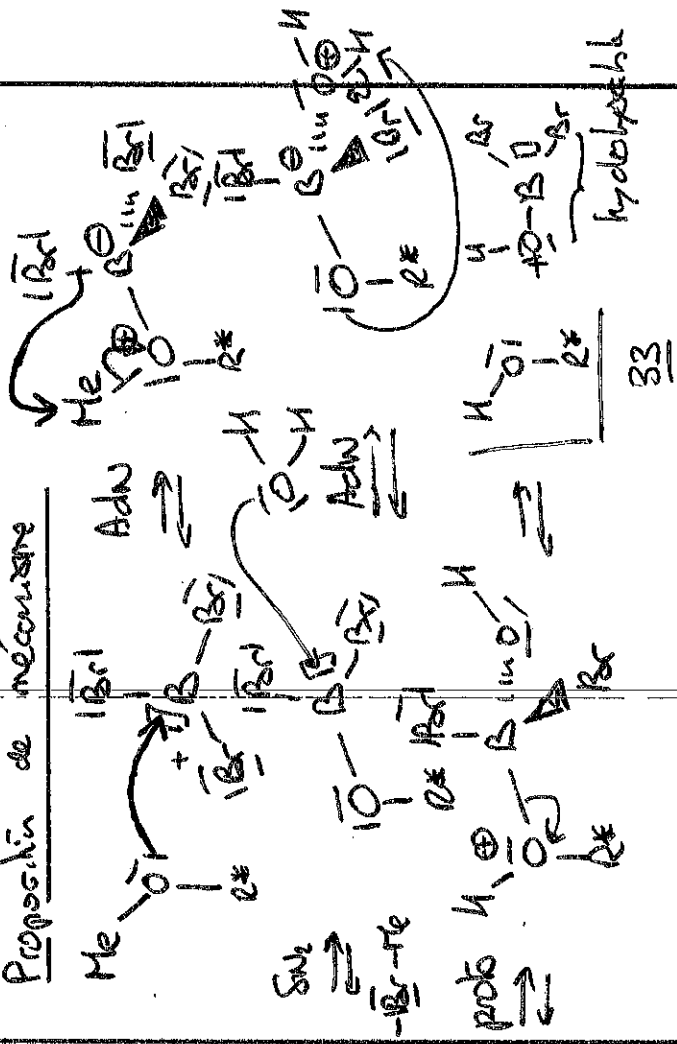


On a deux modes de vibration d'élongation C=O. Les valeurs de l'absorbance est absorbée par la conjugaison π/π

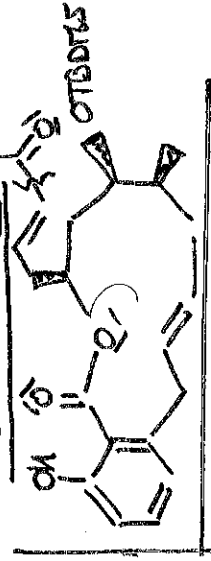
Q54. 1. Structure de 33



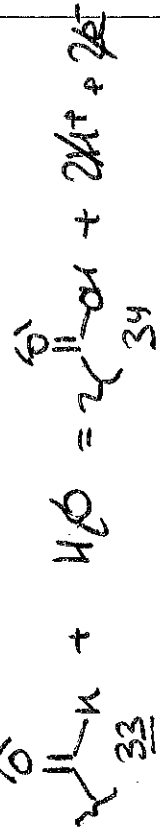
Proposition de mécanisme



S4.2 Structure de 34.10M

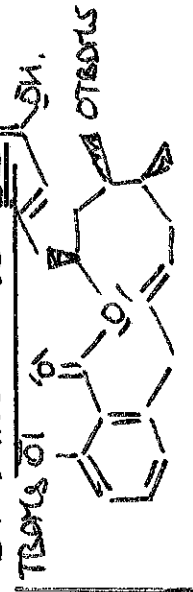


Équation de réaction



L'alcène s'oxyde sans l'acide des ions hypochlorite a fin d'empêcher la formation de chlorure dans le milieu par dismutation qui pourrait ouvrir l'estér.

3. Structure de 35.10



u.3. Obtention de la (-)-salicylhalamide

QSS.1. Structure de 36



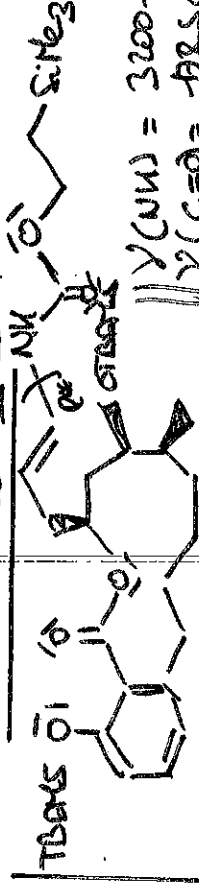
On active l'alcide carboxylique sous la forme d'un groupe boc



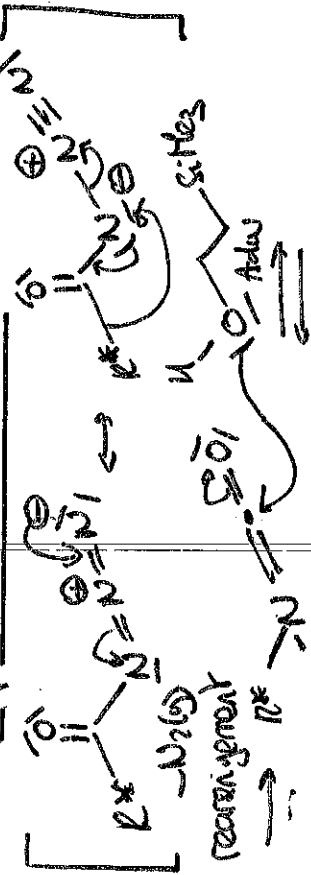
Erreur du syst
Cl2O Na

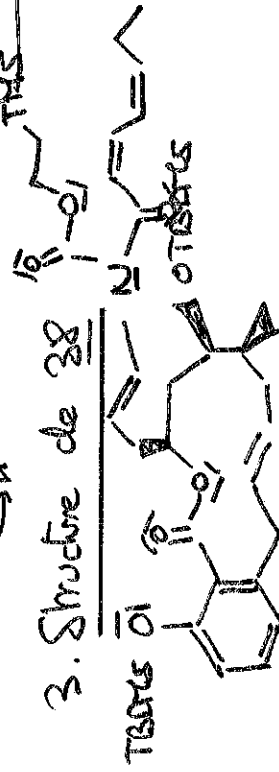
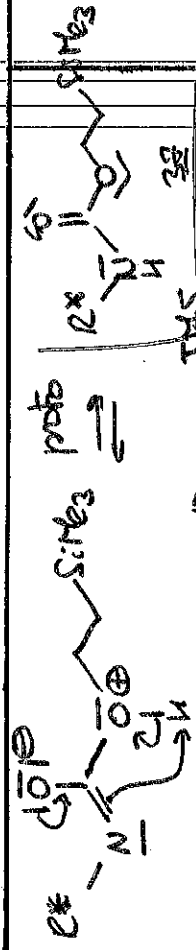
c'est un bon groupe partant à cause du chlorure

2: Structure de 37



Proposition de mécanisme





4. Équation de réaction

