

ENS Lyon PC 2023 - Chimie

Énoncé

proposé sur [Tout pour CPGérer](#)



A Comparaison de BF_3 et AlF_3

Les acides et bases de Lewis sont deux immenses familles de composés, particulièrement utilisés en synthèse organique, en tant qu'activateurs de fonctions ou catalyseurs.

De façon classique, un **acide de Lewis** est une espèce chimique possédant une lacune électronique, et une **base de Lewis** est une espèce chimique possédant un doublet non liant. Les acides de Lewis vont facilement réagir avec les bases de Lewis, en s'appropriant leurs électrons.

Un **adduit de Lewis** est une espèce composée d'un acide et d'une base de Lewis liés entre eux par un doublet liant fourni complètement par la base. Ce type de liaison est appelé liaison covalente de coordination.

A.I Considérations générales

- Q.1. Donner le degré d'oxydation du bore et de l'aluminium dans les structures BF_3 et AlF_3 .
- Q.2. Justifier que BF_3 et AlF_3 sont bien des acides de Lewis.
- Q.3. Comparer qualitativement la force des acides de Lewis BF_3 et AlF_3 .

A.II Pourquoi BF_3 est un gaz (et AlF_3 un solide) à température ambiante

La maille élémentaire de la forme β du trifluorure d'aluminium AlF_3 peut être décrite comme un réseau cubique simple, avec occupation des sommets par des atomes d'aluminium et occupation du milieu de chaque arête du cube par un atome de fluor (figure 1). Les rayons ioniques et atomiques de ces éléments sont donnés plus bas.

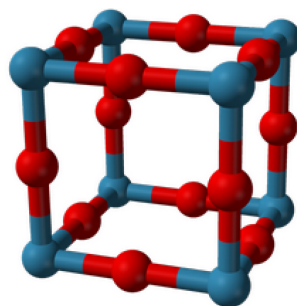


FIGURE 1 – Structure d'une maille de $\beta - \text{AlF}_3$ (bleu : aluminium, rouge : fluor)

- Q.4. Déterminer les coordinences des atomes d'aluminium et de fluor. Préciser la nature des sites occupés.
- Q.5. La masse volumique expérimentale du trifluorure d'aluminium est $\rho = 2.84 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. En justifiant chaque hypothèse de calcul, et à l'aide des données tabulées, justifier la nature ionique des liaisons fluor-aluminium dans $\beta - \text{AlF}_3$. Commenter.

Contrairement au trifluorure d'aluminium, dont le point de fusion est d'environ 1290°C , le trifluorure de bore est un gaz à température ambiante. On admettra que, pour qu'une espèce de type AF_n puisse avoir une structure ionique tri-dimensionnelle infinie, l'atome A doit avoir une coordinence de $2n$.

- Q.6.** À l'aide de la charge partielle du bore dans BF_3 donnée, calculer le pourcentage d'ionicité de la liaison bore-fluor dans cette structure. En déduire la nature de la liaison bore-fluor, et commenter la valeur expérimentale de $d_{\text{B-F}}$ donnée.
- Q.7.** Déterminer si les données expérimentales sur BF_3 sont compatibles avec un réseau cristallin ionique tridimensionnel analogue à celui de $\beta\text{-AlF}_3$. Donner, en justifiant, la géométrie avec laquelle elles sont en accord.
- Q.8.** Justifier l'appellation de « gaz ionique » pour BF_3 .

B Étude d'adduits de Lewis

B.I Approche orbitale de la formation d'adduit de Lewis

- Q.9.** Donner la géométrie de la molécule BH_3 .

Pour déterminer les orbitales moléculaires de BH_3 , une approche de construction par fragments est adoptée. On considérera d'une part le fragment « H_3 », plan, et d'autre part l'atome central de bore.

- Q.10.** En considérant les 2 sous-fragments « H_2 » et « H », représenter l'allure des orbitales du fragment « H_3 ». Pour la suite, on considérera que les deux plus hautes orbitales de « H_3 » sont dégénérées.
- Q.11.** Déterminer les orbitales du bore susceptibles d'interagir avec les orbitales du fragment « H_3 ». Justifier par considération de symétrie.
- Q.12.** En déduire les représentations des orbitales moléculaires (OM) $1a'_1$, $1e'$ et $1a''_2$ du diagramme orbitalaire de BH_3 , donné à la figure 2.
- Q.13.** Identifier l'orbitale la plus haute occupée (HO) et la plus basse vacante (BV) de l'édifice, et préciser le caractère liant, non liant ou antiliant de chacune de ces deux OM.

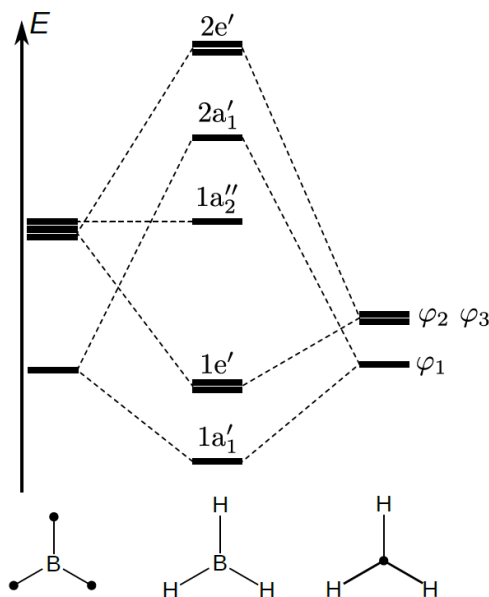


FIGURE 2 – Diagramme orbitalaire de BH_3 , par réunion des fragments H_3 et B

La formation de l'adduit de Lewis $\text{BH}_3 \cdot \text{NH}_3$ s'accompagne de la création d'une liaison bore-azote. Lors de l'approche des deux molécules, BH_3 se déforme pour adopter une structure pyramide trigonale. L'évolution des orbitales moléculaires est alors décrite par un diagramme de corrélation de Walsh donné figure 3.

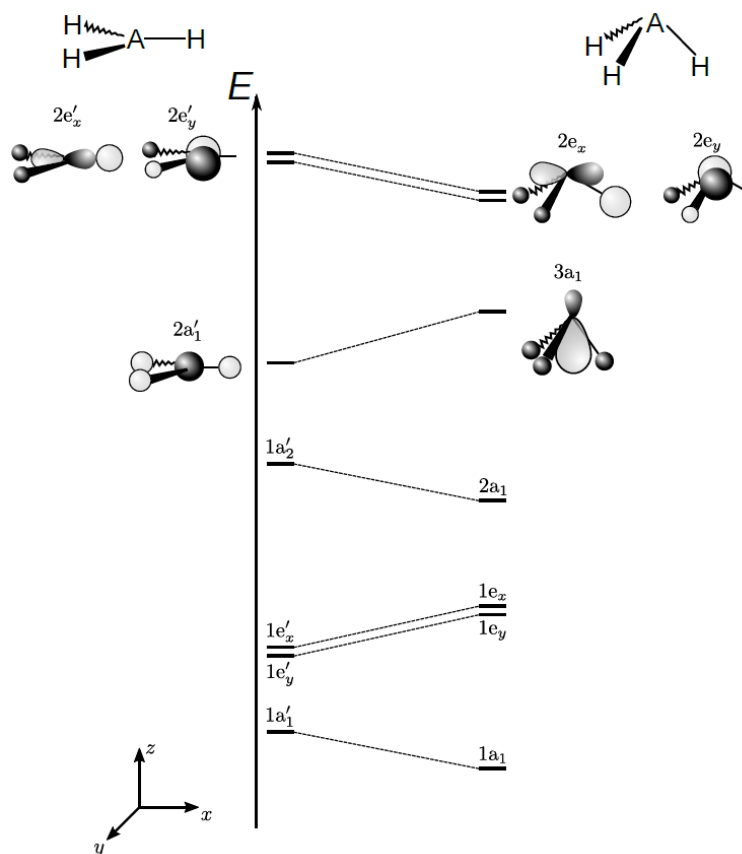


FIGURE 3 – Diagramme de corrélation de Walsh d'une molécule AH_3 , de la géométrie trigonale plane (à gauche) à une géométrie pyramidale à base triangulaire (à droite)

- Q.14.** Proposer l'allure des orbitales $1a_1$, $2a_1$, $1e_x$ et $1e_y$, en s'inspirant des OM représentées sur la figure 3.
- Q.15.** Justifier la stabilisation de l'OM $1a_1$ lors du changement de géométrie de BH_3 .
- Q.16.** Préciser en justifiant la(les) différence(s) attendue(s) entre les diagrammes de BH_3 et de NH_3 .
- Q.17.** Déterminer les orbitales de BH_3 et de NH_3 qui interagissent pour former la nouvelle liaison. Justifier.
- Q.18.** Justifier l'utilisation du terme « liaison covalente de coordination » pour décrire l'interaction bore-azote dans cet adduit.

B.II Paire de Lewis frustrée

Dans le cas où l'acide de Lewis et la base de Lewis sont très encombrés, aucune liaison ne peut se former. On appelle alors le mélange stoechiométrique d'un tel acide et d'une telle base une « paire de Lewis frustrée ». Un exemple classique est constitué de trimésitylphosphine **1**, noté $PMes_3$ (Mes = groupement Mésityl = 2,4,6-triméthylphényl) et de tri(pentafluorophényl)bore **2** de formule $BC_{18}F_{15}$.

- Q.19.** Représenter le composé **1** et justifier qu'il s'agit bien d'une base de Lewis.
- Q.20.** Représenter le composé **2**. Expliquer l'intérêt d'utiliser des substituants fluorés ici.
- Q.21.** Comparer les niveaux énergétiques de la HO et de la BV d'une paire de Lewis dans le cas où elle formerait une paire frustrée avec le cas où elle forme un adduit de Lewis. Justifier la réactivité de la paire frustrée.

Sous atmosphère inerte, on fait buller du dihydrogène pendant 30 minutes dans un mélange équimolaire de **1** et **2** (0,5 mol) dans le toluène (20 mL). La solution est ensuite agitée pendant 12 h à température ambiante, sous atmosphère de dihydrogène. Le toluène est ensuite partiellement évaporé à l'aide d'un évaporateur rotatif, et 10 mL d'hexane sont ajoutés. Un précipité blanc **3** + **4** apparaît, et est filtré, puis lavé avec de l'hexane froid, puis séché sous vide. Ce solide blanc est ensuite dissout dans du bromobenzène deutéré C_6D_5Br pour mener des analyses en RMN du proton ^1H , du bore ^{11}B (spin du noyau : 3/2) et du phosphore ^{31}P (spin du noyau : 1/2).

- Le spectre RMN du proton de ce solide ionique est donné tableau 2.

δ (ppm)	Multiplicité	Intégration
7.91	doublet ($J = 480$ Hz)	1H
6.58	doublet ($J = 10$ Hz)	6H
4.10	quadruplet ($J = 112$ Hz)	1H
1.95	singulet	9H
1.87	singulet	9H
1.62	singulet	9H

TABLEAU 2 – Tableau des déplacements chimiques du spectre RMN (300 MHz, $\text{C}_6\text{D}_5\text{Br}$) ^1H du solide blanc (**3** + **4**)

- Le spectre RMN du bore ^{11}B ne présente qu'un seul signal large à -25,47 ppm.
- Le spectre RMN du phosphore ^{31}P ne présente qu'un seul signal sous forme d'un doublet (-27,53 ppm, $J = 480$ Hz).
- On donne également en annexe (figure 7) le spectre RMN du bore ^{11}B du mélange équimolaire de **1** et **2**, réalisé dans le chloroforme deutéré en présence de BF_3-OEt_2 .
- Q.22.** Expliquer l'intérêt d'utiliser un solvant deutéré en RMN du proton, et donner la raison de l'ajout de BF_3-OEt_2 .
- Q.23.** Vérifier en justifiant si le spectre RMN ^{11}B du mélange avant réaction est compatible avec la présence d'une paire de Lewis frustrée.
- Q.24.** A l'aide des spectres obtenus après réaction et de la table de déplacement chimique en annexe, déterminer les structures des composés **3** et **4** qui composent le solide blanc obtenu. *Par la suite, on considérera que le phosphore se situe dans le composé 3.* ⁽¹⁾
- Q.25.** Attribuer les différents signaux en RMN ^1H (tableau 2) et commenter la multiplicité du signal à 4,10 ppm.

Le mélange équimolaire **1** + **2** a été utilisé comme catalyseur pour l'hydrogénation catalytique du diphényléthène **5** : on dissout **5** et le mélange **1** + **2** (0.01 équivalent) dans du toluène à température ambiante, et on fait buller du dihydrogène à pression atmosphérique. La disparition de **5** et l'apparition de **7** sont suivies par spectrométrie de masse. En 15 minutes, la conversion est complète.

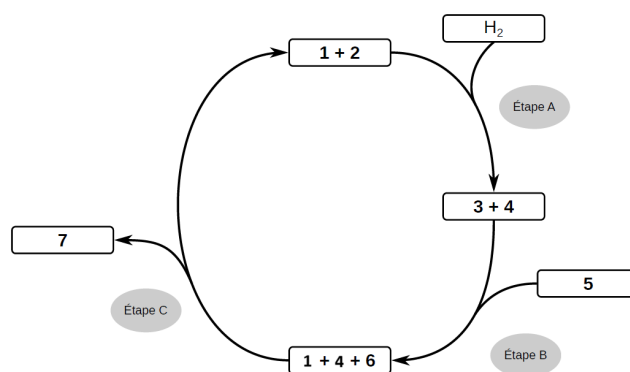


FIGURE 4 – Cycle catalytique de la réaction ⁽²⁾

- Q.26.** Donner la structure du composé **5**. Il est synthétisé à partir de diphénylméthanone ($(\text{Ph})_2\text{CO}$) et de méthylènetriphénylphosphorane. Préciser l'équation-bilan de la réaction de la formation de **5** et préciser la force motrice de cette réaction.

(1). Indication ajoutée par rapport au sujet originel afin d'avoir une nomenclature cohérente par la suite.

(2). Le cycle catalytique du sujet originel est faux, et a donc été corrigé. L'état de transition originel (**2** + **3** + **6**) est faux car ce n'est pas le bore qui réagit en premier ([lien](#), p.288).

- Q.27.** Donner la structure de l'intermédiaire **6** et du produit final **7** du cycle catalytique de la figure 4. Attribuer le nom des étapes A, B et C parmi « Transfert de proton », « Couplage hétérolytique » et « Transfert d'hydrure ».
- Q.28.** Donner deux avantages de ce procédé par rapport à d'autres permettant les mêmes types de réaction.

C Un catalyseur au bore particulier : l'oxazaborrolidine CBS

Dans les années 1980, l'essor de la synthèse asymétrique a donné lieu à d'intenses recherches de catalyseurs chiraux permettant de rendre stéréosélective un grand nombre de réactions. Les chimistes Corey, Bakshi et Shibata ont ainsi développé un composé du bore particulier, appelé désormais selon leurs initiales, l'oxazaborrolidine CBS **8**. L'oxazaborrolidine CBS est synthétisée à partir de l'ester méthylique de la proline protégée **9** (on note GP le groupe protecteur de la fonction amine).

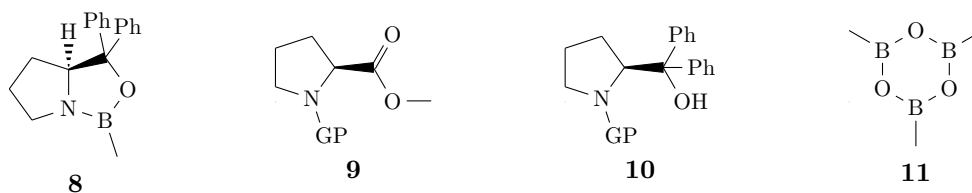


FIGURE 5 – Structure des produits **8**, **9**, **10** et **11**

- Q.29.** Rappeler la classe de molécules naturelles dont fait partie la proline.
- Q.30.** Proposer une voie de synthèse de l'alcool **10** (Ph = groupement phényle) à partir de **9**. *On supposera que le groupement protecteur GP résiste aux conditions expérimentales de cette synthèse.*

Le dérivé **10** est déprotégé, puis est mis à réagir avec du tri-éthyl boroxime **11** (figure 5) avec du toluène, dans un montage de type Dean-Stark pour donner l'oxazaborrolidine CBS **8**.

- Q.31.** Faire un schéma d'un montage Dean-Stark et justifier l'intérêt d'utiliser un montage Dean-Stark dans le cas de cette réaction.

Une version protonnée **12** du CBS est utilisée comme catalyseur chiral de la réaction de Diels-Alder entre le cyclohexa-1,3-diène **13** et la méthylacroléine **14** dont la structure est donnée à la figure 6. L'énantiomère majoritaire **15-S** a une configuration absolue S.

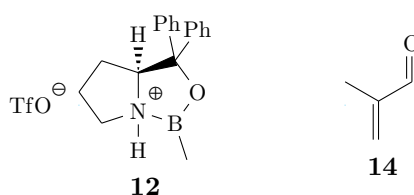


FIGURE 6 – Structure des produits **12** et **14**

- Q.32.** Donner les produits majoritaires **15** de la réaction de Diels Alder entre ces deux réactifs en l'absence de CBS. Justifier leur stéréochimie à l'aide d'une représentation de l'approche des deux réactifs.
- Q.33.** Proposer une structure pour l'adduit de Lewis **16** qui se forme entre la méthylacroléine et le CBS protonné.
- Q.34.** Donner une explication sur le caractère énantiosélectif de la réaction et représenter l'énantiomère majoritaire **15-S** (*on ne cherchera pas à justifier l'obtention de cet énantiomère plutôt que l'autre*).

Données

- Nombre d'Avogadro : $\mathcal{N}_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
- Caractéristiques de BF_3 : $d_{\text{B-F}} = 130.7 \text{ pm}$; $d_{\text{F...F}} = 226 \text{ pm}$; Charge partielle : $\delta_B = 2.58 \times e$.

	Bore	Aluminium	Fluor
Numéro atomique	5	13	9
Masse molaire atomique (g/mol)	10.8	27.0	19.0
Rayons ioniques (pm)	$r_{\text{B}^{3+}} = 27$	$r_{\text{Al}^{3+}} = 51$	$r_{\text{F}^-} = 133$
Rayons atomiques (pm)	$r_{\text{B}} = 85$	$r_{\text{Al}} = 143$	$r_{\text{F}} = 50$

- Spin nucléaire du ^{11}B : $I = 3/2$
- Énergie de liaison $E_{\text{P=O}} = 535 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Figures et tables complémentaires

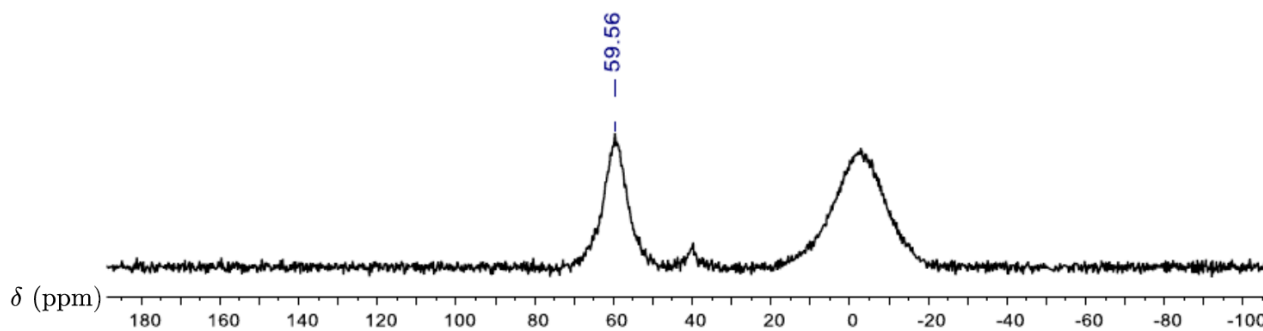


FIGURE 7 – Spectre RMN (160 MHz) ^{11}B du composé **2** en présence de $\text{BF}_3\text{-OEt}_2$. Solvant : chloroforme deutéré.

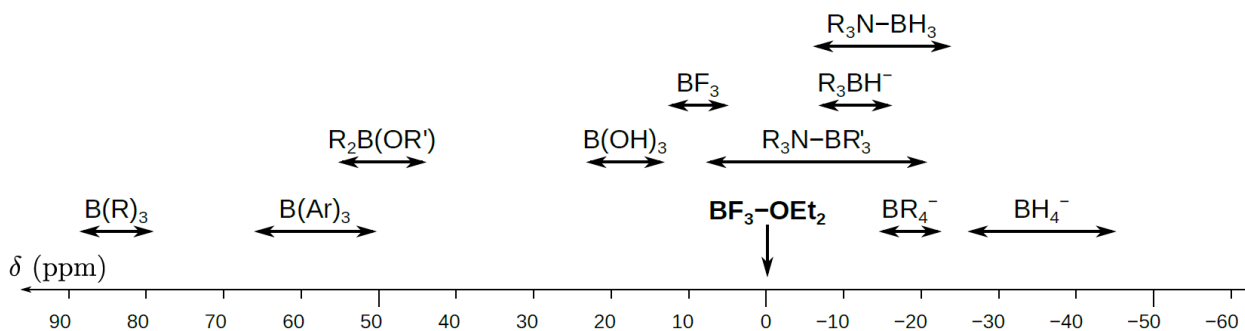


FIGURE 8 – Table des déplacements chimiques en RMN du bore ^{11}B .