

ENS Lyon PC 2023 - Chimie

Corrigé

proposé sur [Tout pour CPGérer](#) - corrigé par A. Cornet



Ce corrigé peut contenir des erreurs. Merci de les notifier à tout.pour.cpgerer@gmail.com.

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.

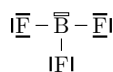
De façon classique, un **acide de Lewis** est une espèce chimique possédant une lacune électronique, et une **base de Lewis** est une espèce chimique possédant un doublet non liant. Les acides de Lewis vont facilement réagir avec les bases de Lewis, en s'appropriant leurs électrons.

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 .

Solution : Le schéma de Lewis de BF_3 est :



L'atome de fluor étant plus électronégatif que le bore et l'aluminium, alors le bore et l'aluminium ont un degré d'oxydation +III.

Q.2. Justifier que BF_3 et AlF_3 sont bien des acides de Lewis.

Solution : D'après la question précédente, on observe que BF_3 et AlF_3 présentent des lacunes électroniques, donc ce sont bien des acides de Lewis.

Q.3. Comparer qualitativement la force des acides de Lewis BF_3 et AlF_3 .

Solution :

Remarque



Le raisonnement « Al est plus électronégatif que B, donc il est plus déficient en électrons, donc c'est un meilleur acide de Lewis. » est faux.

L'explication se trouve sur ce [lien](#) (premières lignes de l'introduction).

La force d'un acide de Lewis est sa capacité à accepter un doublet d'électrons. Voici la réponse du jury :

Rapport du jury

Plusieurs réponses conduisant à des résultats opposés ont été acceptées : le bore étant plus électronégatif que l'aluminium est plus avide d'électrons, ce qui rend BF_3 meilleur acide de Lewis que AlF_3 .

A contrario, en raison de la taille de l'atome d'aluminium, les liaisons Al-F sont davantage polarisables, ce qui pourrait se traduire par un appauvrissement électronique plus important de l'Aluminium, et renforcer son acidité

(au sens de Lewis).

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.

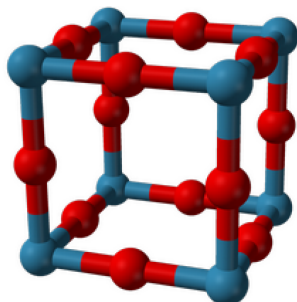


FIGURE 1 – Structure d'une maille de $\beta - \text{AlF}_3$ (bleu : aluminium, rouge : fluor)

Q.4. Déterminer les coordinences des atomes d'aluminium et de fluor. Préciser la nature des sites occupés.

Solution :

- Bore : Coordinence de 6 (fluors)
- Aluminium : Coordinence de 2 (bores)

Les sites occupés par le fluor dans la maille cubique simple du bore est ni octaédrique ni tétraédrique.

Rapport du jury

Il est important de constater qu'il ne s'agit pas d'une maille classique de type cfc. La nature des sites des fluor n'est ainsi pas octaédrique (ni tétraédrique). C'est cette remarque qui était attendue.

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.

Solution : Calculons tout d'abord la paramètre de maille expérimental :

- Population en aluminium : $\mathcal{P}_{\text{Al}} = 1$; population en fluor : $\mathcal{P}_{\text{F}} = 12 \times 1/4 = 3$
- Expression de la masse volumique :

$$\rho = \frac{\mathcal{P}_{\text{Al}} M_{\text{Al}} + \mathcal{P}_{\text{F}} M_{\text{F}}}{\mathcal{N}_A a^3} \Rightarrow a = \sqrt[3]{\frac{\mathcal{P}_{\text{Al}} M_{\text{Al}} + \mathcal{P}_{\text{F}} M_{\text{F}}}{\mathcal{N}_A \rho}} = \sqrt[3]{\frac{1 \times 27.0 + 3 \times 19.0}{6.022 \times 10^{23} \times 2.84}} = 3.66 \times 10^{-8} \text{ cm} = 366 \text{ pm}$$

Comparons au paramètre de maille que l'on peut obtenir à l'aide des rayons. La relation de contact s'exprime sur une arête, mais reste à savoir si on prend les rayons ioniques ou atomiques :

- Si rayons ioniques : $a_{\text{ionique}} = 2(r_{\text{Al}^{3+}} + r_{\text{F}^-}) = 368 \text{ pm}$
- Si rayons atomiques : $a_{\text{atomique}} = 2(r_{\text{Al}} + r_{\text{F}}) = 386 \text{ pm}$

Le paramètre de maille obtenu par une nature purement ionique de la liaison est très proche de celui expérimental, ce qui montre la nature ionique de la liaison fluor-aluminium dans $\beta - \text{AlF}_3$.

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'ionicté de la liaison bore-fluor dans cette structure. En déduire la nature de la liaison bore-fluor, et commenter la valeur expérimentale de d_{B-F} donnée.

Solution : Si la liaison était purement ionique, alors le bore serait chargé $\delta = +3e$ (B^{3+}), or dans le trifluorure de bore, la charge partielle du bore est seulement de $\delta = 2.58e$, d'où

$$\text{Pourcentage d'ionicté} : \frac{2.58}{3} \times 100 = 86 \%$$

La structure serait alors très ionique.

Cependant, la distance B-F expérimentale est beaucoup plus proche de la somme des rayons atomiques que des rayons ioniques, ce qui pointe une incohérence.

Rapport du jury

Le calcul des charges partielles montre sans ambiguïté que la liaison est ionique.

L'explication quant à la distance Fluor-Bore expérimentale très courte réside en réalité dans l'exceptionnelle attraction entre le B^{3+} et le F^- dans cette structure.

Q.7. Déterminer si les données expérimentales sur BF_3 sont compatibles avec un réseau cristallin ionique tri-dimensionnel analogue à celui de $\beta - AlF_3$. Donner, en justifiant, la géométrie avec laquelle elles sont en accord.

Solution : Si on a une structure comme pour AlF_3 , alors la distance F-F devrait être égale à 2 fois celle de B-F, or ce n'est pas le cas.

On peut revenir sur la structure de Lewis de BF_3 (en géométrie trigonale plane), et en utilisant Al-Kashi, on trouve que la distance F-F est pile celle que l'on cherche

$$d_{F-F} = d_{B-F} \sqrt{2(1 - \cos(120^\circ))} = 226 \text{ pm}$$

Ainsi, une géométrie trigonale plane est en accord avec les données expérimentales.

Q.8. Justifier l'appellation de « gaz ionique » pour BF_3 .

Solution : Il n'y a pas de structure cristalline claire comme dans un gaz, chaque molécule de BF_3 a les mêmes caractéristiques que lorsqu'elle est en gaz (càd une géométrie trigonale plane).

Cependant, on a montré que cette molécule a un fort aspect ionique.

D'où le nom de gaz ionique.

Rapport du jury

La réponse à cette question découle de celle donnée à la question précédente : la structure de BF_3 restant incompatible avec la formation de structure cristalline, les interactions inter entités ioniques sont plus faibles, de sorte que ses températures de changement d'état s'en trouvent abaissées.

B Étude d'adduits de Lewis

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

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

Solution : D'après la théorie VSEPR, cette molécule a une géométrie AX_3 c'est-à-dire trigonale plane.

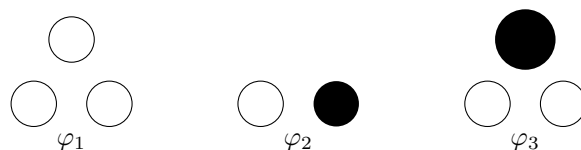
Pour déterminer les orbitales moléculaires de BH_3 , une approche de construction par fragments est adoptée. On considérera d'une part le fragment « H_3 », plan, et d'autre part l'atome central de bore.

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.

Solution : Seule l'orbitale σ du fragment H_2 est symétrique par rapport au plan (Oxz) introduit figure 3 et donc peut interagir avec l'orbitale $1s$ du fragment H .

Il est bien mieux de faire le diagramme énergétique.

Les trois orbitales sont alors :



Remarque

Pour φ_1 , tous les lobes ont la même taille, pour φ_3 , le lobe issu du fragment H est bien plus gros.

Q.11. Déterminer les orbitales du bore susceptibles d'interagir avec les orbitales du fragment « H_3 ». Justifier par considération de symétrie.

Solution : On prend le système d'axes de la figure 3. Les éléments de symétrie sont le plan (Oxz), le plan (Oxy) et un des deux plans passant l'autre liaison $A-H$.

Orbitale	$2s$	$2p_x$	$2p_y$	$2p_z$	φ_1	φ_2	φ_3
Plan (Oxz)	S	S	A	S	S	A	S
Plan (Oxy)	S	S	S	A	S	S	S
Plan liaison $A-H$	S	/	/	/	S	/	/

TABLEAU 1 – Tableau de symétrie des orbitales du bore et du fragment H_3 . S = symétrique ; A = antisymétrique ; / = ni l'un ni l'autre.

Ainsi, les orbitales suivantes interagissent : $2s$ et φ_1 ; $2p_x$ et φ_3 , $2p_y$ et φ_2 . L'orbitale $2p_z$ n'interagit pas.

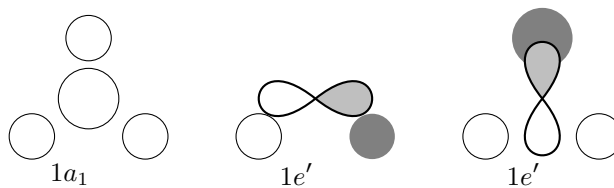
Rapport du jury

À noter que l'énoncé ne proposant pas d'axe (x, y, z), il revenait aux candidats de les définir, ce qui fut globalement bien fait.

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.

Solution :

- $1a'_1$ provient de l'interaction liante entre la $2s$ du bore et φ_1 ;
- $1e'$ provient de l'interaction liante entre $2p_x$ et φ_3 , $2p_y$ et φ_2 ;
- $1a''_2$ est l'orbitale $2p_z$ du bore.



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.

Solution : Le bore apporte 3 électrons, et le fragment H_3 apporte 3 électrons, donc il y a 6 électrons au total. La configuration électronique de BH_3 est alors : $(1a_1)^2(1e')^4$. Ainsi, la HO est $1e'$, une orbitale liante ; la BV est $1a_2''$, une orbitale liante.

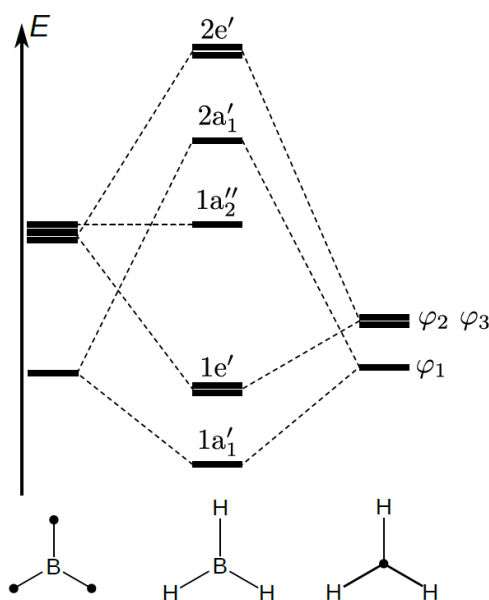


FIGURE 2 – Diagramme orbitalaire de BH_3 , par réunion des fragments H_3 et B

La formation de l'adduit de Lewis $BH_3 \cdot NH_3$ 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.

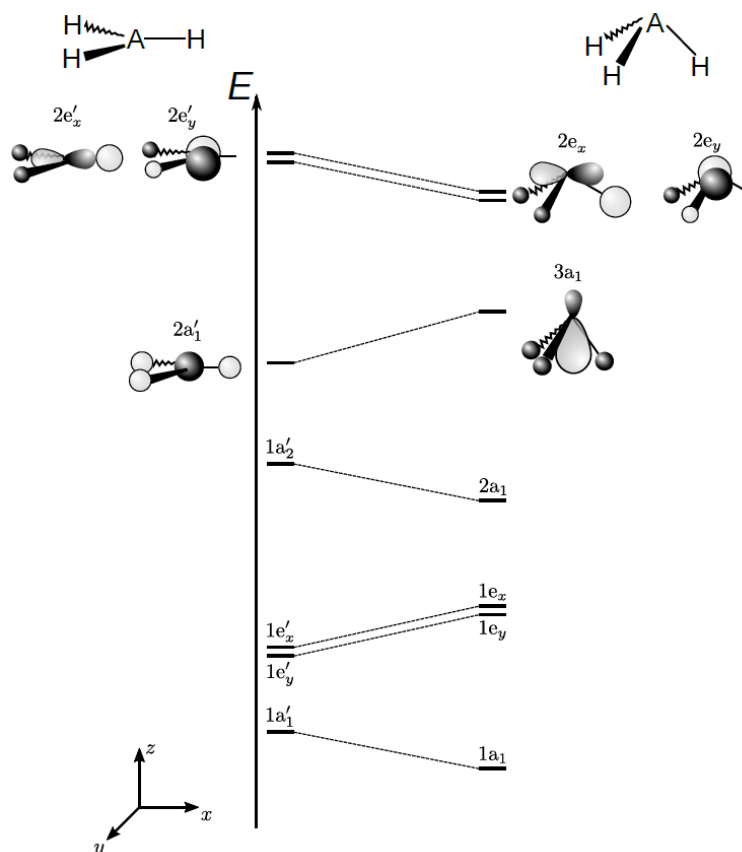
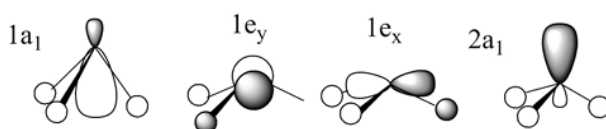


FIGURE 3 – Diagramme de corrélation de Walsh d'une molécule AH_3 , de la géométrie trigonale plane (à gauche) à une géométrie pyramidale à base triangulaire (à droite)

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.

Solution :



Q.15. Justifier la stabilisation de l'OM $1a_1$ lors du changement de géométrie de BH_3 .

Solution : Le recouvrement augmente et comme il est liant, alors la stabilisation augmente aussi.

Remarque

L'énergie de stabilisation (et de déstabilisation) est proportionnelle à $S^2/\Delta E$, avec S le recouvrement, et ΔE la différence d'énergie entre les deux orbitales interagissant.

Q.16. Préciser en justifiant la(les) différence(s) attendue(s) entre les diagrammes de BH_3 et de NH_3 .

Solution :

- BH_3 possède une géométrie triangulaire plane, alors que NH_3 possède une géométrie pyramidale à base triangulaire, ce qui d'après la figure 3 mène à deux diagrammes différents.
- Le nombre d'électrons dans le diagramme est différent.
- Les énergies des orbitales seront différentes (hors le changement de géométrie) car B et N n'ont pas les mêmes énergies pour leurs orbitales atomiques.

Q.17. Déterminer les orbitales de BH_3 et de NH_3 qui interagissent pour former la nouvelle liaison. Justifier.

Solution : Configurations électroniques :

- BH_3 : 6 électrons : $(1a'_1)^2(1e')^4$: HO : $1e'$; BV : $1a''_2$
- NH_3 : 8 électrons : $(1a_1)^2(1e_x1e_y)^4(2a_1)^2$: HO : $2a_1$; BV : $3a_1$.

NH_3 joue le rôle de nucléophile (car possède le doublet non liant), donc interagit avec sa HO $2a_1$ (par le théorème de Fukui), alors que BH_3 joue le rôle d'électrophile (possède la lacune), donc interagit avec sa BV soit $1a''_2$.

Ces deux orbitales peuvent bien interagir car ont des symétries concordantes.

Rapport du jury

La notion d'interaction entre les orbitales frontières (théorème de Fukui) est globalement maîtrisée. Cependant, les candidats ont, dans leur immense majorité, oublié de préciser que les géométries des OM devaient être compatibles pour l'établissement d'une liaison.

Q.18. Justifier l'utilisation du terme « liaison covalente de coordination » pour décrire l'interaction bore-azote dans cet adduit.

Solution : On forme bien une liaison covalente : liaison simple provenant de la mise en commun de deux électrons (via une interaction de type σ) ; mais les deux électrons sont apportés par l'azote, comme pour une interaction métal-ligand (liaison de coordination).

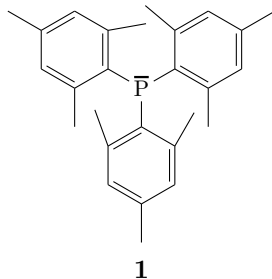
Ainsi, il s'agit bien d'une liaison covalente de coordination.

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 $\text{BCl}_3\text{F}_{15}$.

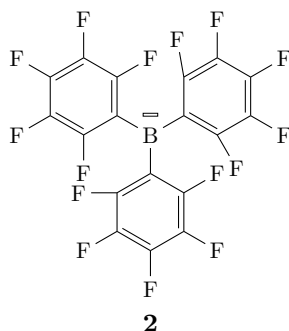
Q.19. Représenter le composé **1** et justifier qu'il s'agit bien d'une base de Lewis.

Solution :



Le composé **1** est une base de Lewis car le phosphore possède un doublet non liant.

Q.20. Représenter le composé **2**. Expliquer l'intérêt d'utiliser des substituants fluorés ici.

Solution :

Les substituants fluorés permettent par leur effet inductif attracteur de diminuer l'effet mésomère donneur des groupements phényles, ce qui diminuerait la réactivité du bore (en comblant sa lacune).

Q.21. Comparer les niveaux énergétique 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.

Solution :

- Dans une paire de Lewis frustrée, aucune liaison ne se forme, donc les niveaux énergétiques ne sont pas modifiés, donc la HO reste très élevée en énergie et la BV très basse en énergie.
- Dans l'adduit de Lewis, une liaison est créée ce qui modifie les niveaux énergétiques, et diminue la réactivité de l'adduit (HO moins haute, et BV moins basse).

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, C_6D_5Br) ^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 ??) 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 .

Solution :

- Le solvant deutéré est utilisé en RMN du proton car il permet d'éviter de voir le pic du solvant. En effet le deutérium est « invisible » en RMN du proton.

Remarque

Le deutérium possède un spin non nul, il est donc actif en RMN. Cependant puisque $I = 1$ les énergies mises en jeu sont très différentes et donc les signaux ne sont pas visible sur la même gamme de déplacements chimiques que pour le proton.

— L'ajout de $\text{BF}_3\text{-OEt}_2$ au spectre RMN du bore permet d'avoir une référence, c'est le zéro du spectre.

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.

Solution : On regarde la figure ??, et le seul pic est à 59.66 ppm.

- *Déplacement chimique* : D'après la table, cela correspond à $\text{B}(\text{Ar})_3$, et non pas à un déplacement de B^- (bore tétravalent).
- *Multiplicité* : Ce pic est un singulet, ce qui montre qu'il n'y a pas de phosphore voisin (sinon on aurait un doublet).

Le bore est donc trivalent, il n'y a aucune liaison entre le bore et le phosphore, c'est bien 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⁾

Solution : Analysons les différences entre **2** et **4** (le composé à base de bore) : dans **4**, le signal est à -25.47 ppm, soit un bore tétravalent B^- . *Pour l'instant, on ne peut pas vraiment aller plus loin.*

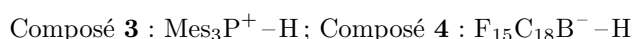
Remarque

Le mot « large » dans le spectre RMN du bore indique qu'il y a une grande constante de couplage. On en déduit que c'est celle à 112 Hz, donc qu'il y a une liaison B-H .

Analysons le spectre du phosphore (composé **3**) :

- Signal doublet : 1 voisin. La constante de couplage nous indique que c'est le H possédant un déplacement à 7.91 ppm.
- On en déduit qu'il y a une liaison P-H et aucun autre voisin pour déranger.

Ainsi, on peut supposer que H_2 s'est divisé en faisant une liaison avec B et P.



La question suivante permet de confirmer ces formules.

Q.25. Attribuer les différents signaux en RMN ^1H (tableau 2) et commenter la multiplicité du signal à 4,10 ppm.

Solution :

δ (ppm)	Attribution	Justification
7.91	$\text{P}^+ - \text{H}$	Couplé au phosphore : doublet, avec $J = 480$ Hz
6.58	H aromatiques de Mes	6H, déblindés comme les aromatiques
4.10	$\text{B}^- - \text{H}$	1H, assez déblindé, multiplicité expliquée ci-dessous
1.95, 1.87, 1.62	CH_3 aromatiques	Groupes de 9H équivalents

Le signal à 4.10 ppm est un quadruplet car le spin du noyau de bore est de $3/2$, soit $3 \times 1/2$, soit trois fois le spin du noyau de ^1H . Ainsi, c'est comme si ce H avait trois voisins ^1H d'où le quadruplet.

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

Remarque

Cette règle stipule que si n noyaux (de spin I) sont équivalents alors le signal sera formé de $2nI + 1$ raies. Pour le proton ^1H , où $I = 1/2$, alors on retrouve la règle des $n + 1$ -uplets.

Rapport du jury

Question très peu abordée, bien qu'elle ne nécessite pas une analyse très fine, à part l'explication du quadruplet, liée au couplage du proton avec le bore, qui a, comme indiqué dans les annexes, un spin de $3/2$.

La non discrimination des 3 signaux correspondant aux CH_3 du groupement Mesityl n'a pas été sanctionnée.

Remarque

Pour votre information, les auteurs de la publi ([lien](#)) attribuent les signaux suivants : 1.95 Me du Mes en position 4; 1.87 Me du Mes en position 2; 1.62 Me du Mes en position 6.

Le mélange équimolaire **1** + **2** a été utilisé comme catalyseur pour l'hydrogénation catalytique du diphenyléthène **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.

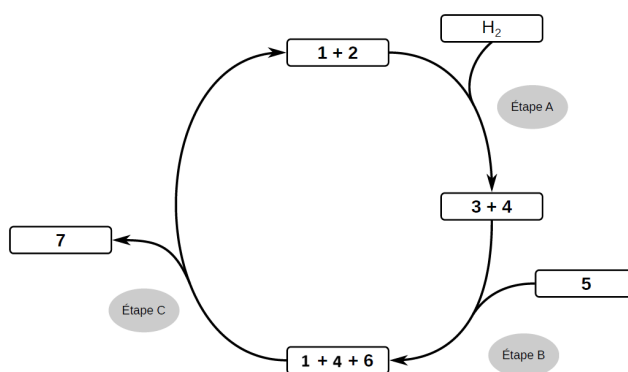
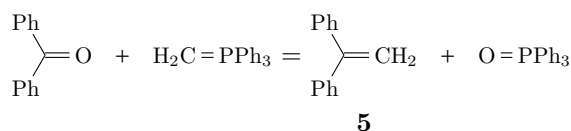


FIGURE 4 – Cycle catalytique de la réaction ⁽²⁾

Q.26. Donner la structure du composé **5**. Il est synthétisé à partir de diphenylméthanone ((Ph)₂CO) et de méthylènetriphénylphosphorane. Préciser l'équation-bilan de la réaction de la formation de **5** et préciser la force motrice de cette réaction.

Solution : Il s'agit d'une réaction de Wittig.



La force motrice de cette réaction est la formation de la liaison P=O qui est particulièrement forte ($525 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), contrairement aux liaisons « classiques » (de l'ordre de $350 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$).

Rapport du jury

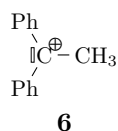
La donnée de la force de liaison P=O dans l'annexe doit orienter les candidats pour l'explication de la force motrice.

(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).

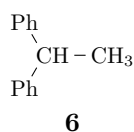
Q.27. Donner la structure de l'intermédiaire **6** et du produit final **7** du cycle catalytique de la figure 4. Attribuer le nom des étapes A, B et C parmi « Transfert de proton », « Couplage hétérolytique » et « Transfert d'hydrure ».

Solution : On observe que lors de l'étape **B** s'écrit comme : **3** + **5** = **1** + **6**, ce qui équivaut à un transfert de proton $R_3P^+H \longrightarrow R_3P$.

Ainsi, le composé **6** est le même que si on avait juste ajouté H^+ à cet alcène, donc on forme le carbocation le plus stable (stabilisé par mésomérie par les groupements phényles) :



Finalement, **7** est le produit d'hydrogénation :



Les étapes peuvent se nommer comme suit :

- Étape A : Coupure hétérolytique (du dihydrogène) : on a formé un H hydrure (dans **4**) et un H proton (dans **3**) ;
- Étape B : Transfert de proton : protonation de l'alcène
- Étape C : Transfert d'hydrure : l'hydrure du bore vient se lier au carbocation **6**.

Q.28. Donner deux avantages de ce procédé par rapport à d'autres permettant les mêmes types de réaction.

Solution : Habituellement, on effectue une catalyse hétérogène avec par exemple du palladium sur charbon.

- Pas de métaux rares et chers
- C'est très rapide (mais on sait pas si l'hétérogène est rapide).

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).

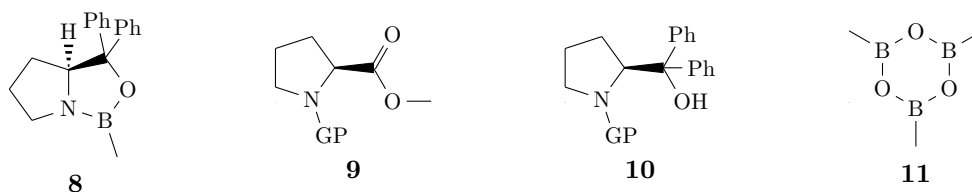
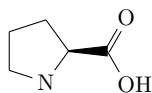


FIGURE 5 – Structure des produits **8**, **9**, **10** et **11**

Q.29. Rappeler la classe de molécules naturelles dont fait partie la proline.

Solution : Vu que le composé **9** est « l'ester méthylique de la proline protégée », on en déduit cette formule pour la proline.



Proline

C'est un acide α -aminé, qui est bien une molécule naturelle.

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.

Solution : On ajoute deux équivalents de bromure de phénylmagnésium PhMgBr sur le composé **9** dans du THF.

Rapport du jury

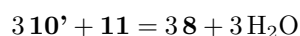
Certains candidats semblent avoir oublié que les organomagnésiens peuvent s'additionner directement sur des esters, et proposent des voies de synthèses, certes imaginables, mais alambiquées.

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'oxazaborolidine 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.

Solution : Schéma du montage de Dean-Stark : cf cours

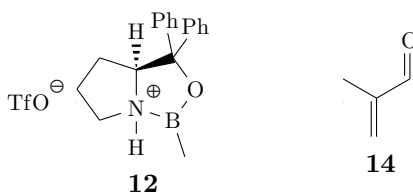
L'équation-bilan de cette réaction est :



en notant **10'** le dérivé **10** déprotégé.

On forme de l'eau, donc un montage de Dean-Stark est envisable afin de déplacer l'équilibre.

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.

Solution :



Schéma des approches endo et exo : cf cours

Rapport du jury

Si la plupart des candidats a une idée de l'approche supra-supra qui prévaut dans la réaction de Diels-Alder, les schémas et explications sont restés souvent beaucoup trop vagues. Les produits obtenus font apparaître des stéréochimies parfois fantaisistes.

Q.33. Proposer une structure pour l'adduit de Lewis **16** qui se forme entre la méthylacroléine et le CBS protonné.

Solution : L'un des doublets non liants de l'oxygène de **14** va combler la lacune électronique du bore de **12**.

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).

Solution : A cause de la chiralité apportée par le composé **12**, les complexes activés de cette réaction ne sont plus énantiomères, mais sont diastéréoisomères. Ils ont ainsi une énergie différente, donc des enthalpies libre d'activation $\Delta G^\ddagger$ différentes, donc des cinétiques différentes (cf relation d'Eyring).

Ainsi, les deux énantiomères ne se forment pas à la même vitesse, d'où l'énantiosélectivité.

Par les règles de Cahn, Ingold et Prelog, ce composé possède le carbone asymétrique de configuration S.

