

Le bore

	IA																			VIIIA	
1	1	H																		2	He
2		3	4																		
		Li	Be																		
		11	12																		
		Na	Mg																		
				III B	IV B	V B	VIB	VII B	VIII B			IB	II B								
		19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36		
		K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr		
		37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54		
		Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe		
		55	56	*	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86		
		Cs	Ba		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn		
		87	88	**	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118		
		Fr	Ra		Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Uub	Uut	Uuq	Uup	Uuh	Uus	Uuo		
		* lanthanides	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71				
			La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu				
		** actinides	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103				
			Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr				

Métalloïde

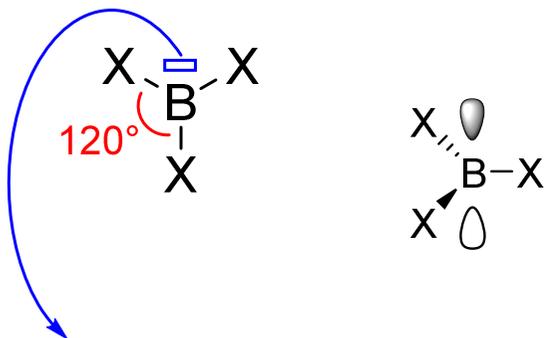
Présent à la surface de la Terre sous forme de borate (borax ou acide borique)

14 isotopes dont 2 stables : ^{10}B et ^{11}B (80% du bore naturel)

L'élément bore

B ($Z = 5$) : $1s^2 2s^2 2p^1$
=> 3 électrons de valences

Les composés trivalents BX_3 :

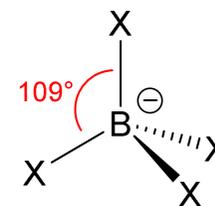


Acide de Lewis

Caractère dépendant des substituants X :

- Augmente lorsque χ_X augmente (BF_3 est un très bon acide de Lewis)
- Diminue lorsque X possède des doublets non liants

Les composés tétravalents BX_4^- :



L'élément bore

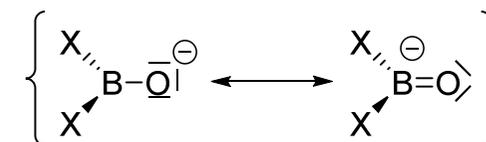
Éléments	B	H	C	N	O	F
Électronégativité de Pauling	2,04	2,2	2,55	3,04	3,44	3,98
Énergie de la liaison B-X (kJ/mol)	293	389	356		536	613

1) La polarité de la liaison B-H est inversée par rapport à celle de la liaison C – H



2) Les liaisons B-X seront plus polarisées que les liaisons C – X

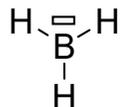
3) Les liaisons B-X seront plus forte que les liaisons C –X dans le cas d'une mésomérie possible



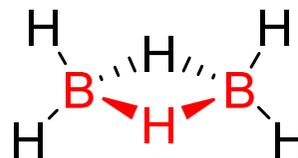
1. Les hydrures de bores

1.1. Structure des hydrures de bore : $B_nH_m^{p-}$

Le plus simple : BH_3

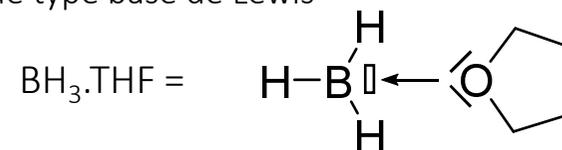


=> Le diborane B_2H_6 par dimérisation



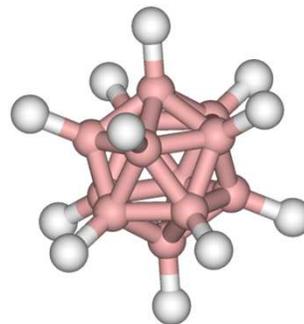
Liaison à 3 centres et 2 électrons

=> Commercialisé sous forme de monomère dans des solvants de type base de Lewis

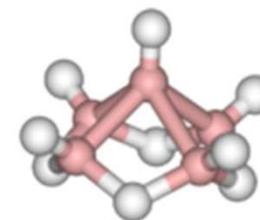


Les agrégats pour n plus grand :

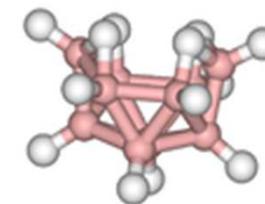
Formule	Type	Exemple
$B_nH_n^{2-}$	closo	$B_{12}H_{12}^{2-}$ est un icosaèdre
$B_nH_n^{4-}$	nido	B_5H_9 est un octaèdre ayant 1 sommet en moins
$B_nH_n^{6-}$	arachno	B_4H_{10} est un octaèdre ayant 2 sommets en moins
$B_nH_n^{8-}$	hypho	B_8H_{16} est un octaèdre ayant 3 sommets en moins



closo : $B_{12}H_{12}^{2-}$



nido : B_5H_9



arachno : B_4H_{10}

1.2. Réactivité des hydrures de bore

Réactivité : Ce sont des réducteurs

Chimiosélectivité des dérivés borés :

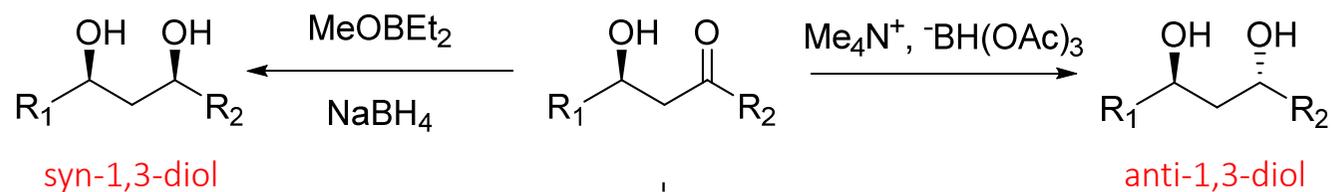
Fonction chimique / Réducteur	Imine	Aldéhyde Cétone	Ester	Amide	Nitrile
NaCNBH_3	amine	alcool	alcool		
NaBH_4	amine	alcool	alcool		
LiBH_4 Activé en présence de BF_3 ou B(OMe)_3	amine	alcool	alcool		
Si_2BH		alcool		Aldéhyde + amine	
BH_3	amine	alcool	alcool	amine	amine

1.2. Réactivité des hydrures de bore

Mécanisme :

1.3. Réduction asymétrique

1.3.1. Réductions diastéréospécifiques des céto-alcools

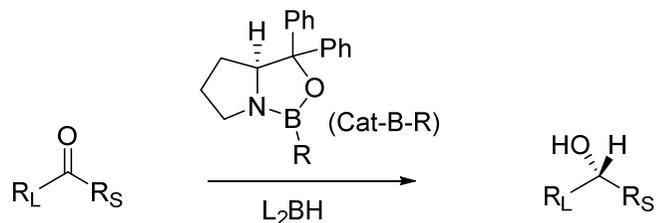


Réduction de Narasaka-Prasad

Réduction de Evans-Saksena

1.3. Réduction asymétrique

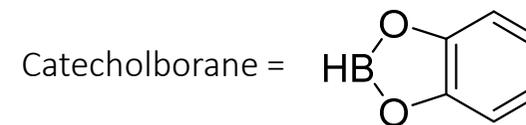
1.3.2. Réduction de Corey-Itsuno



Cétone	Cat-B-R	L ₂ BH	Configuration (ee en %)
	Cat-B-Me	BH ₃ .THF	R (96%)
	Cat-B-Me	BH ₃ .THF	R (97%)
	Cat-B-Me	BH ₃ .THF	R (86%)
	Cat-B-nBu	catecholborane	R (99,7%)
	Cat-B-nBu	BH ₃ .Me ₂ S	S (97%)

Cat-B-Me = (S)-2-méthyl-CBS-oxazaborolidine

Cat-B-nBu = (S)-2-butyl-CBS-oxazaborolidine

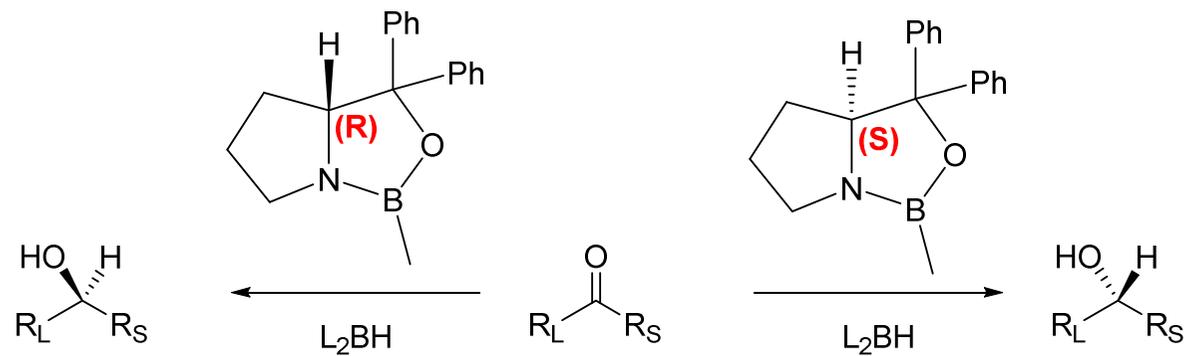


1.3. Réduction asymétrique

1.3.2. Réduction de Corey-Itsuno

1.3. Réduction asymétrique

1.3.2. Réduction de Corey-Itsuno

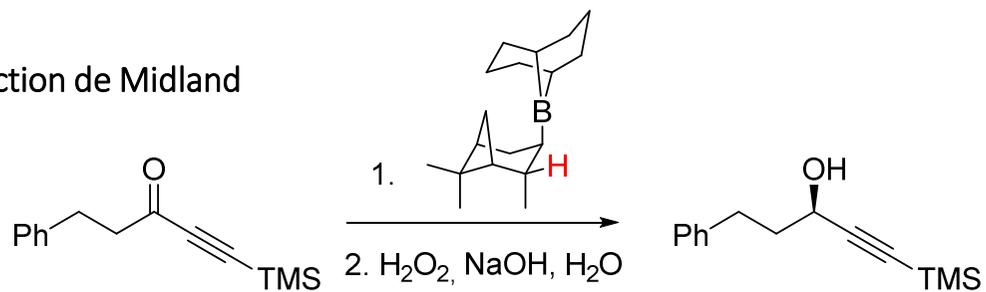


Réduction énantiosélective

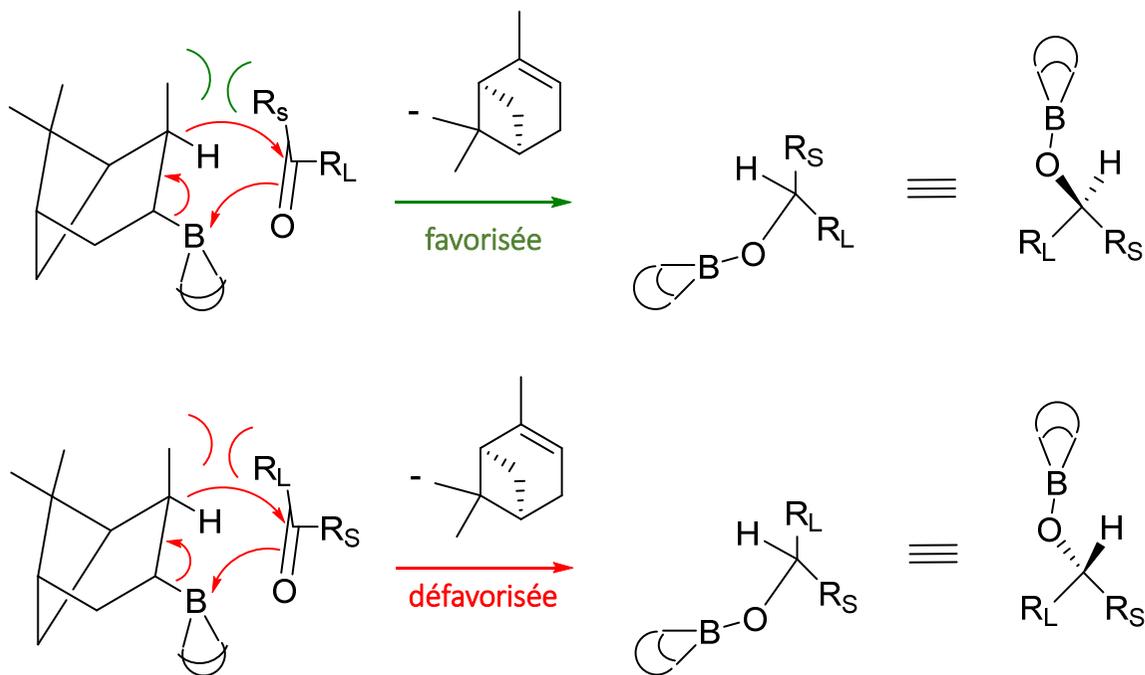
La configuration absolue du carbone tétraédrique formé dépend de la stéréochimie du catalyseur

1.3. Réduction asymétrique

1.3.3. Réduction de Midland



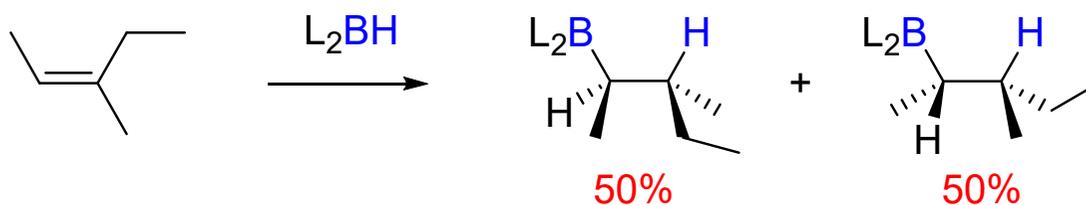
Hydruire porté par le carbone en β



2. Les organoboranes

2.1. Formation des organoboranes

2.1.1.1. Hydroboration des alcènes



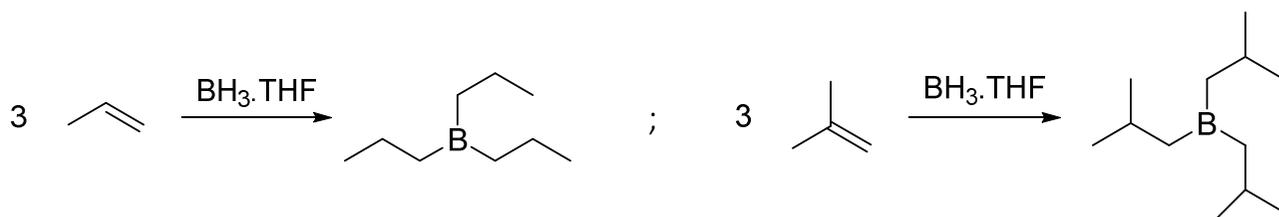
Mécanisme :

Sélectivités :

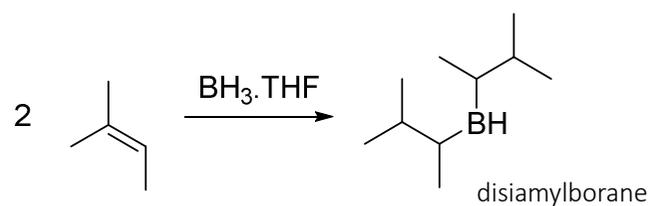
- Addition sur l'alcène le moins encombré => réaction **chimiosélective**
- Addition du bore sur le carbone le moins encombré => réaction **régiosélective**
- Syn-addition concertée de la liaison B-H sur la liaison C=C => réaction **stéréospécifique**

2.1. Formation des organoboranes

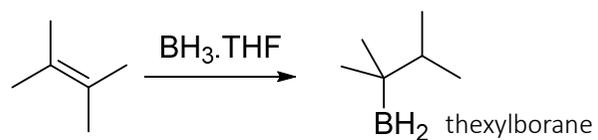
2.1.1.1. Hydroboration des alcènes



Alcènes mono et di-substitués => addition de 3 molécules sur le bore



Alcènes trisubstitués => addition de 2 molécules sur le bore

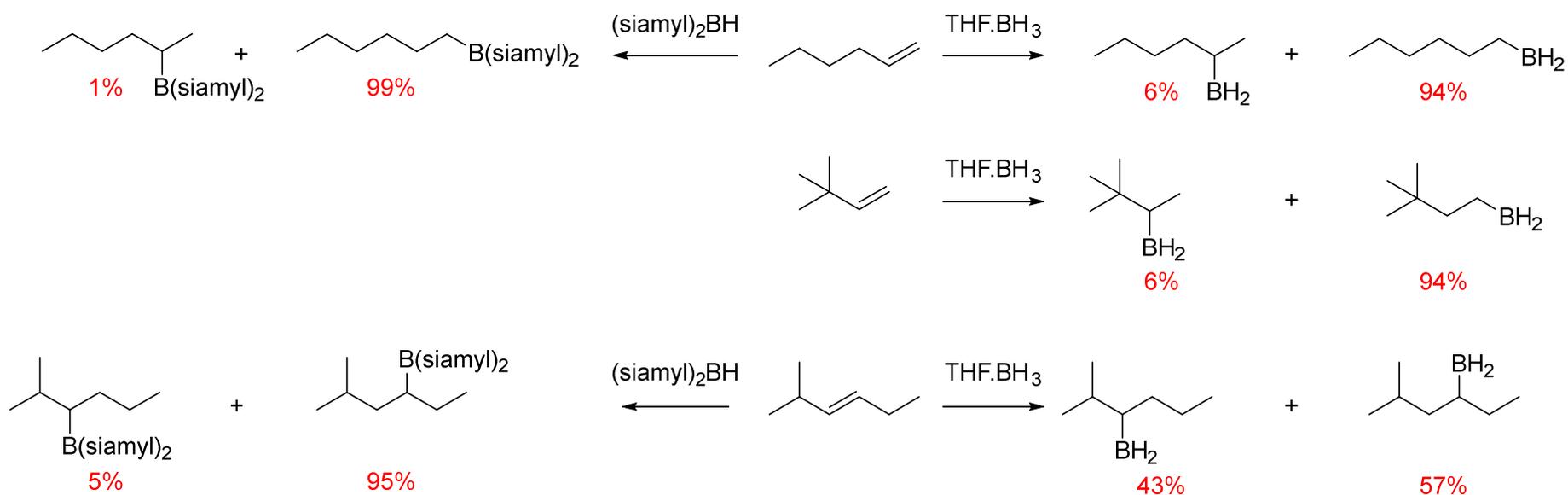


Alcènes tétrasubstitués => addition de 1 molécule sur le bore

2.1. Formation des organoboranes

2.1.1.1. Hydroboration des alcènes

Augmentation la régiosélectivité :



La taille des substituants du borane influence la régiosélectivité:

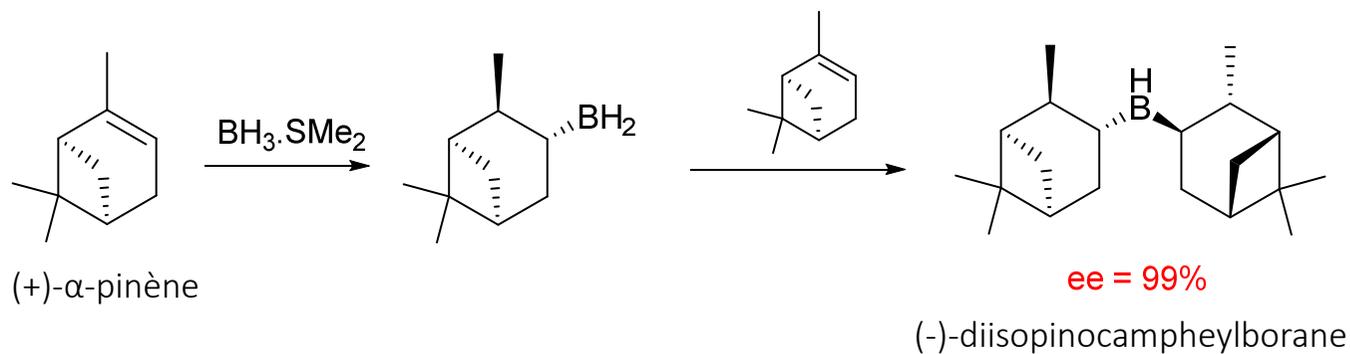
Plus le borane est encombré, plus la régiosélectivité est grande

La taille des substituants de l'alcène influence peu la régiosélectivité

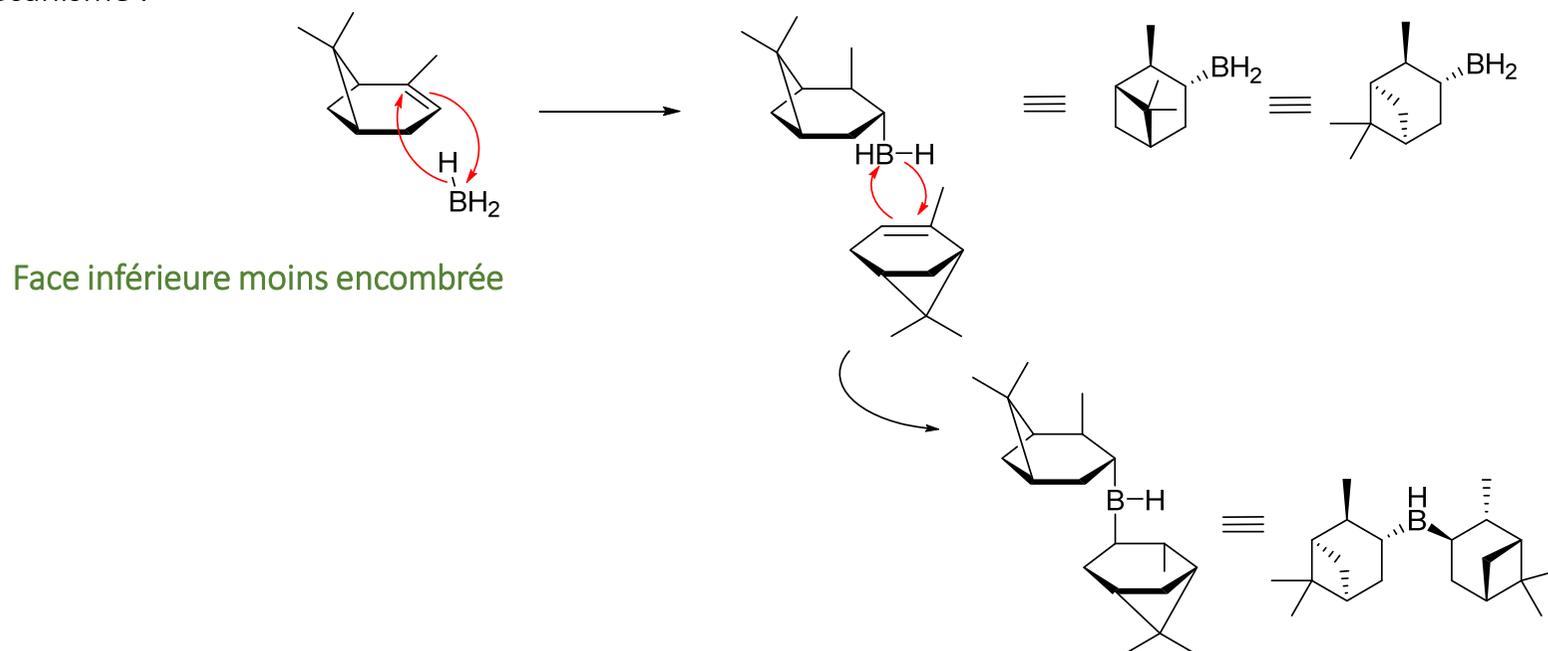
2.1. Formation des organoboranes

2.1.1.2. Hydroboration asymétrique

- Deux faces d'encombrements différents :



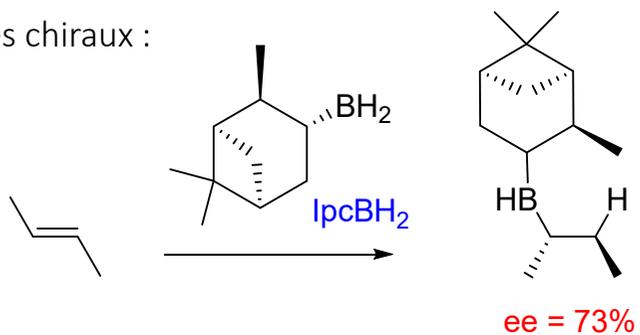
Mécanisme :



2.1. Formation des organoboranes

2.1.1.2. Hydroboration asymétrique

- Boranes chiraux :

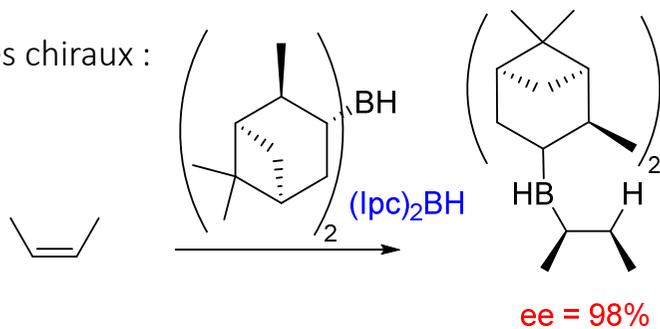


IpcBH₂ (= monoisopinocamphéylborane) est utilisé pour des alcène **1,2-disubstitués trans** ou trisubstitués

2.1. Formation des organoboranes

2.1.1.2. Hydroboration asymétrique

- Boranes chiraux :

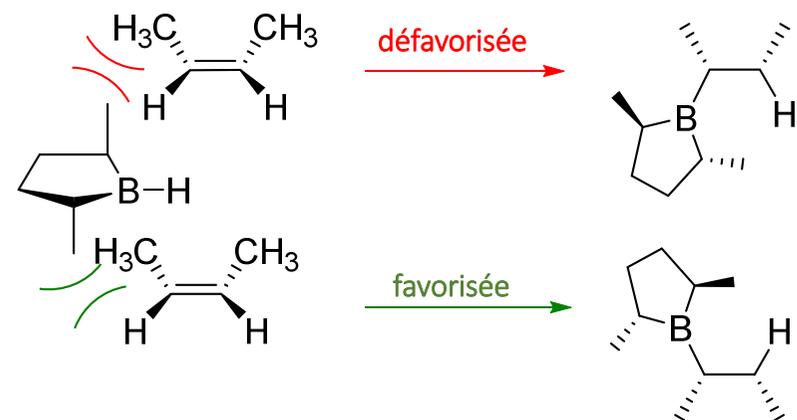
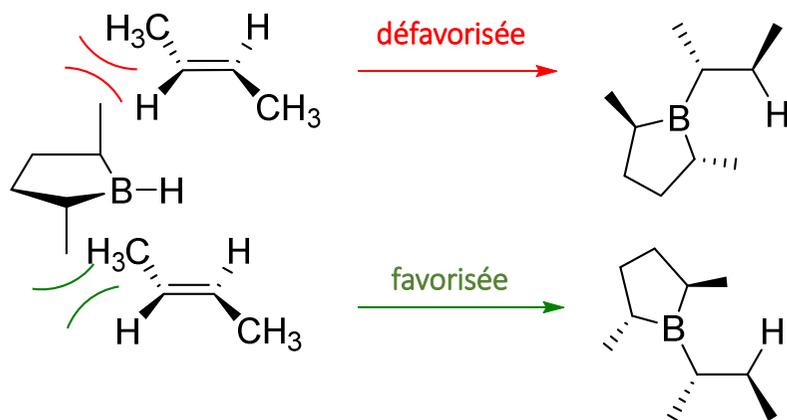
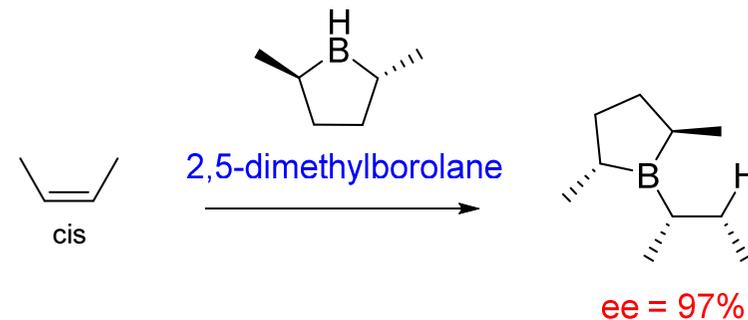
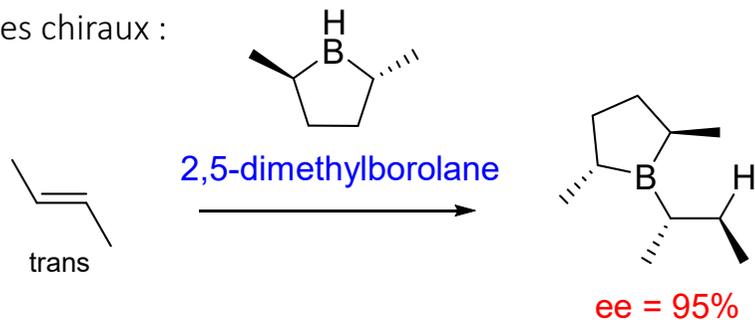


$(\text{Ipc})_2\text{BH}$ (= diisopinocampéylborane) est utilisé pour des alcène 1,2-disubstitués cis

2.1. Formation des organoboranes

2.1.1.2. Hydroboration asymétrique

- Boranes chiraux :

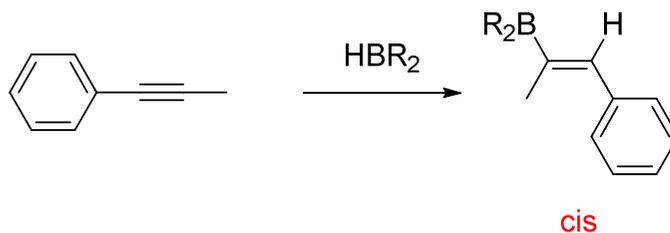


Le réactif de Masamune est utilisé pour des alcène 1,2-disubstitués

2.1. Formation des organoboranes

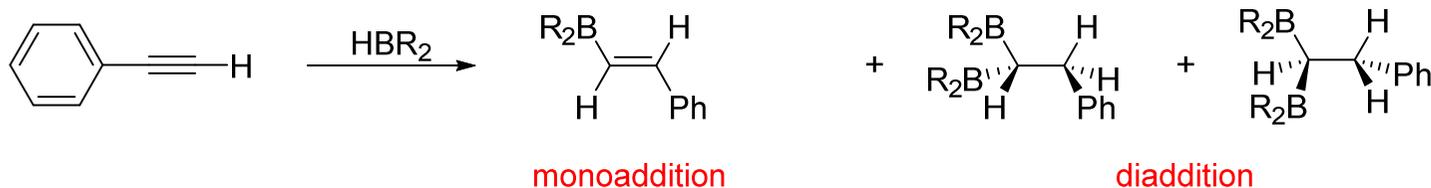
2.1.2. Hydroboration des alcynes

- Alcynes disubstitués :



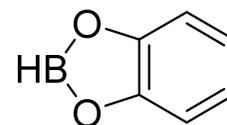
Vinylborane de configuration Z

- Alcynes vrais :



Pour favoriser la mono-addition :

- Utiliser des boranes encombrés
- Utiliser des boranes désactivés tel que le catécholborane



2.2. Réactivité des organoboranes

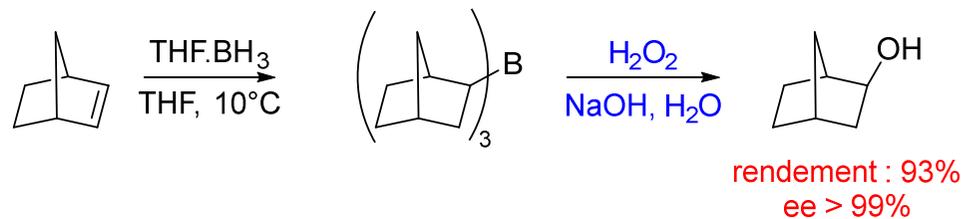
2.2.1. Formation d'un borate, puis migration

- Mécanisme général :

2.2. Réactivité des organoboranes

2.2.1. Formation d'un borate, puis migration

- Exemple : Oxydation du borane par le peroxyde d'hydrogène



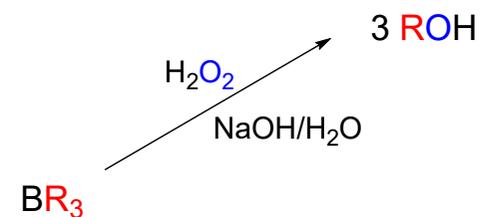
Mécanisme de la 2^{ème} étape :

2.2. Réactivité des organoboranes

2.2.1. Formation d'un borate, puis migration

- Exemples : Hydroboration oxydante

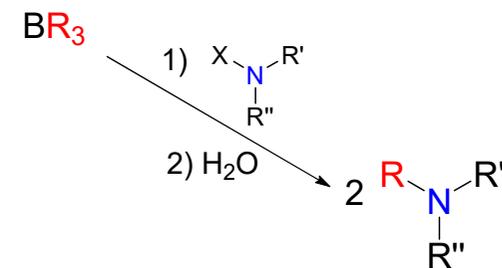
- **Rétention de la configuration** absolue du carbone migrant => réaction stéréospécifique
- Si le réactif est un trialkylborane : 3 équivalents d'alcool sont formés



2.2. Réactivité des organoboranes

2.2.1. Formation d'un borate, puis migration

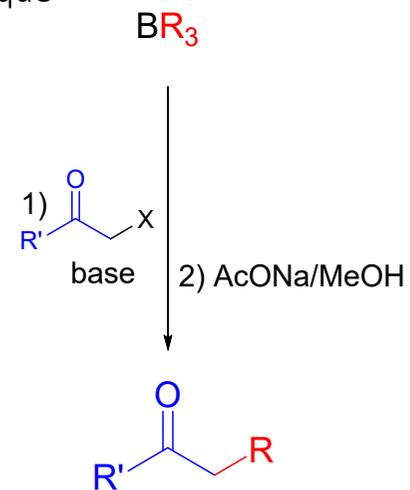
- Exemples : Amination
 - X = nucléofuge (Cl, OSO₃H)
 - **Rétention de la configuration** absolue du carbone migrant => réaction stéréospécifique
 - Si le réactif est un trialkylborane : seulement 2 équivalents d'amine sont formés



2.2. Réactivité des organoboranes

2.2.1. Formation d'un borate, puis migration

- Exemples : Substitution
- Utilisation d'une base pour générer l'énolate (= nucléophile)
- X = nucléofuge
- **Rétention de la configuration** absolue du carbone migrant => réaction stéréospécifique
- **Uniquement un alkyle R** réagit



2.2. Réactivité des organoboranes

2.2.1. Formation d'un borate, puis migration

- Exemples : Halogénéation

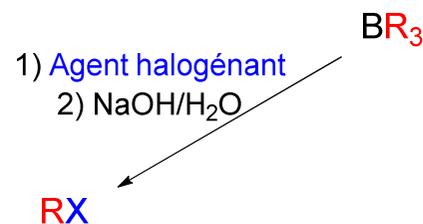
- Chloration avec Dichloramine-T :
Les 3 groupes alkyles réagissent
Rétention de configuration

- Bromation avec du dibrome en l'absence de lumière:

Sans base : Rétention de configuration

Avec base : Pas stéréosélective

Alkyles primaires et secondaires => 3 équivalents d'halogènes

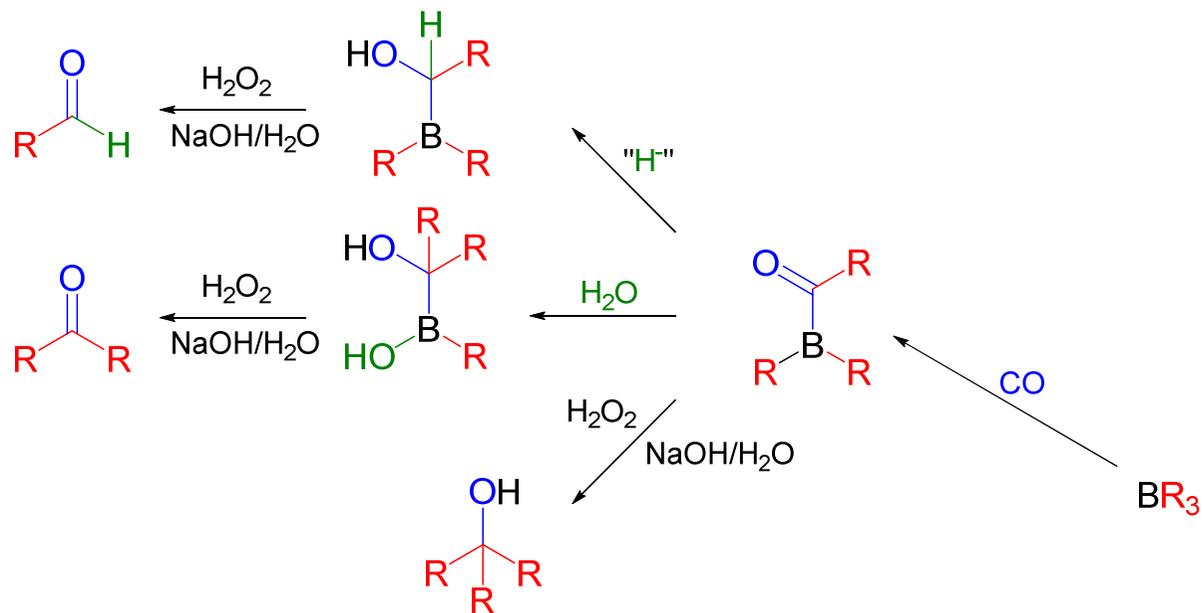


- Iodation avec du diiode :
Avec base : pas stéréosélective
Alkyles primaires => 3 équivalents d'halogènes
Alkyles secondaires => 2 équivalents d'halogènes

2.2. Réactivité des organoboranes

2.2.1. Formation d'un borate, puis migration

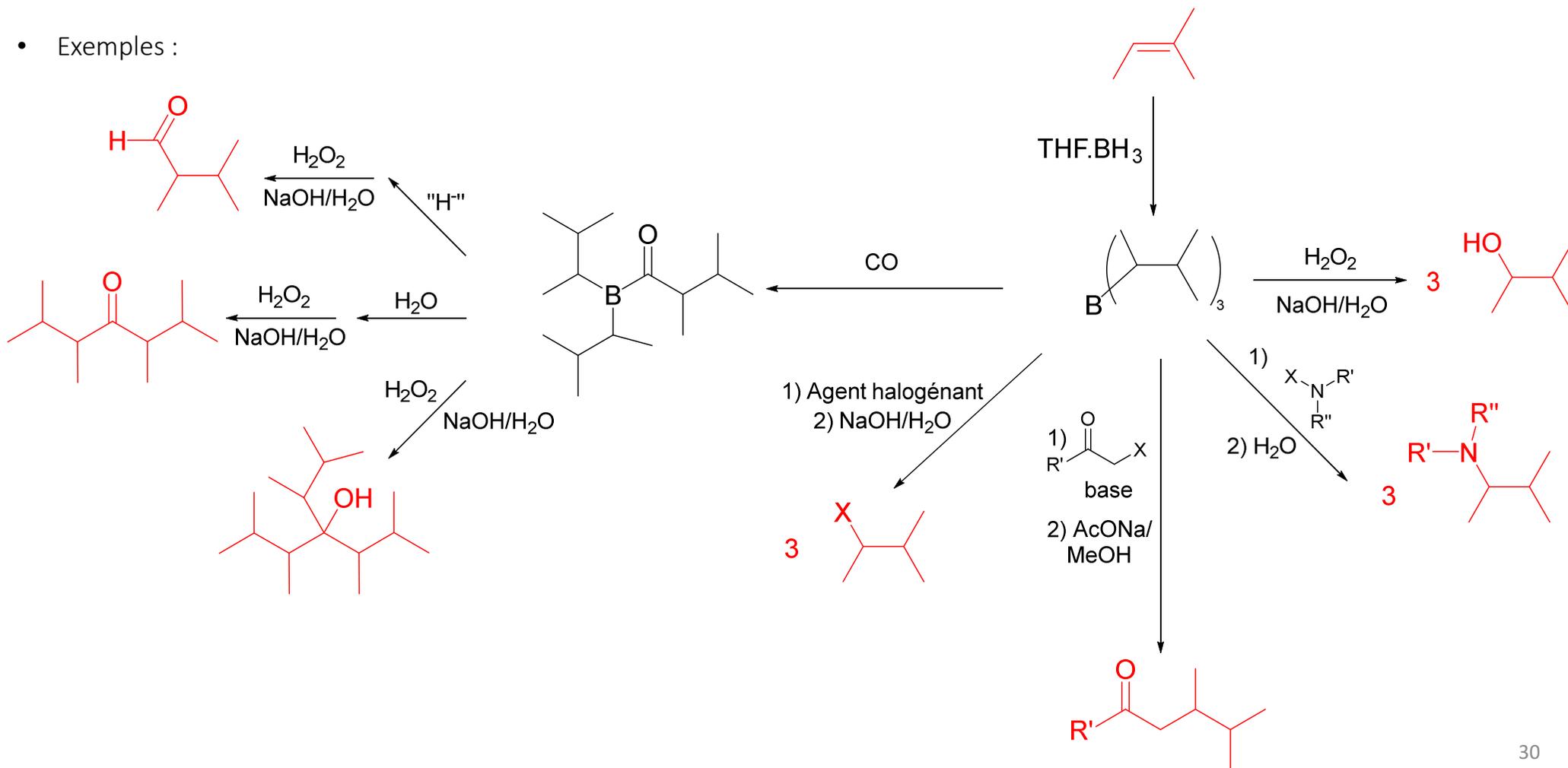
- Exemples :
Carbonylation



2.2. Réactivité des organoboranes

2.2.1. Formation d'un borate, puis migration

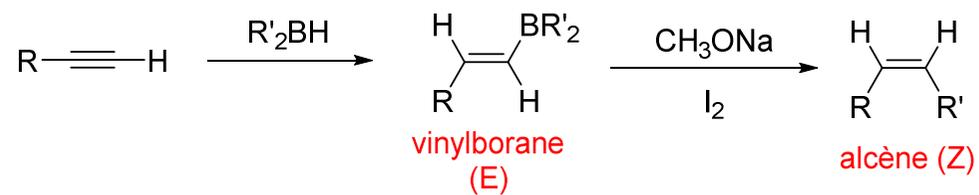
- Exemples :



2.2. Réactivité des organoboranes

2.2.2. Réactions spécifiques aux vinylboranes :

- Formation d'alcène à partir d'alcyne :



Mécanisme :

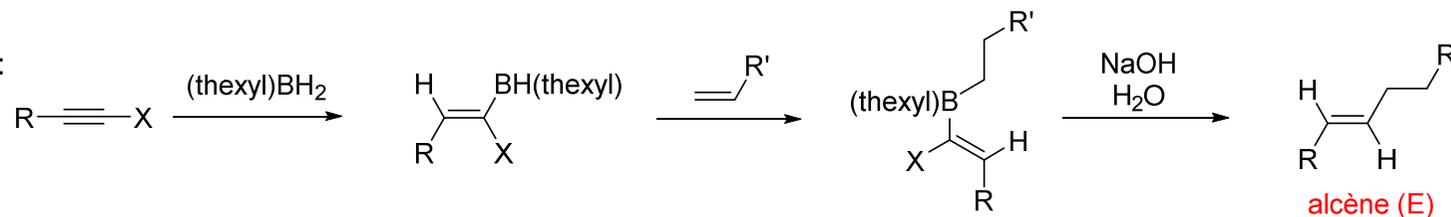
Sélectivités :

- Addition du bore sur le carbone le moins encombré => réaction **régiosélective**
- Syn-addition concertée de la liaison B-H sur la liaison C=C + migration de R en anti du pont iodonium => réaction **stéréosélective**

2.2. Réactivité des organoboranes

2.2.2. Réactions spécifiques aux vinylboranes :

- Formation d'alcène à partir d'alcyne :



Mécanisme :

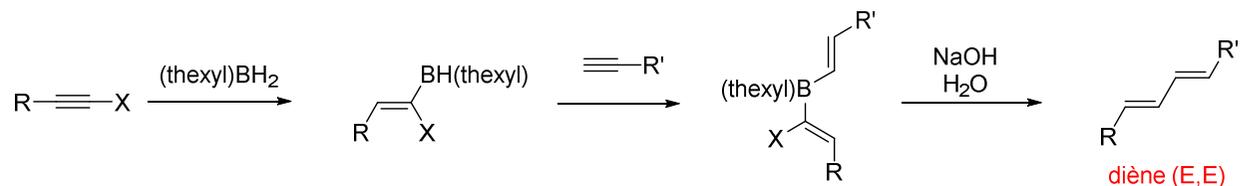
Sélectivités :

- Addition du bore sur les carbones les moins encombrés => réaction **régiosélective**
- Syn-addition concertée de la liaison B-H sur la liaison C=C + rétention de configuration par migration => réaction **stéréosélective**

2.2. Réactivité des organoboranes

2.2.2. Réactions spécifiques aux vinylboranes :

- Formation de diène à partir d'alcyne :



Mécanisme :

Sélectivités :

- Addition du bore sur les carbonnes les moins encombrés => réaction **régiosélective**
- Syn-addition concertée de la liaison B-H sur la liaison C=C + rétention de configuration par migration => réaction **stéréosélective**