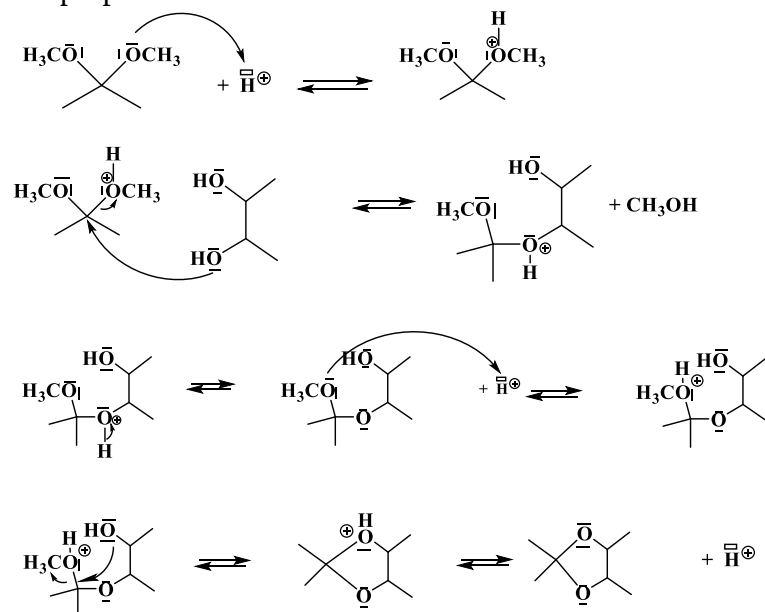


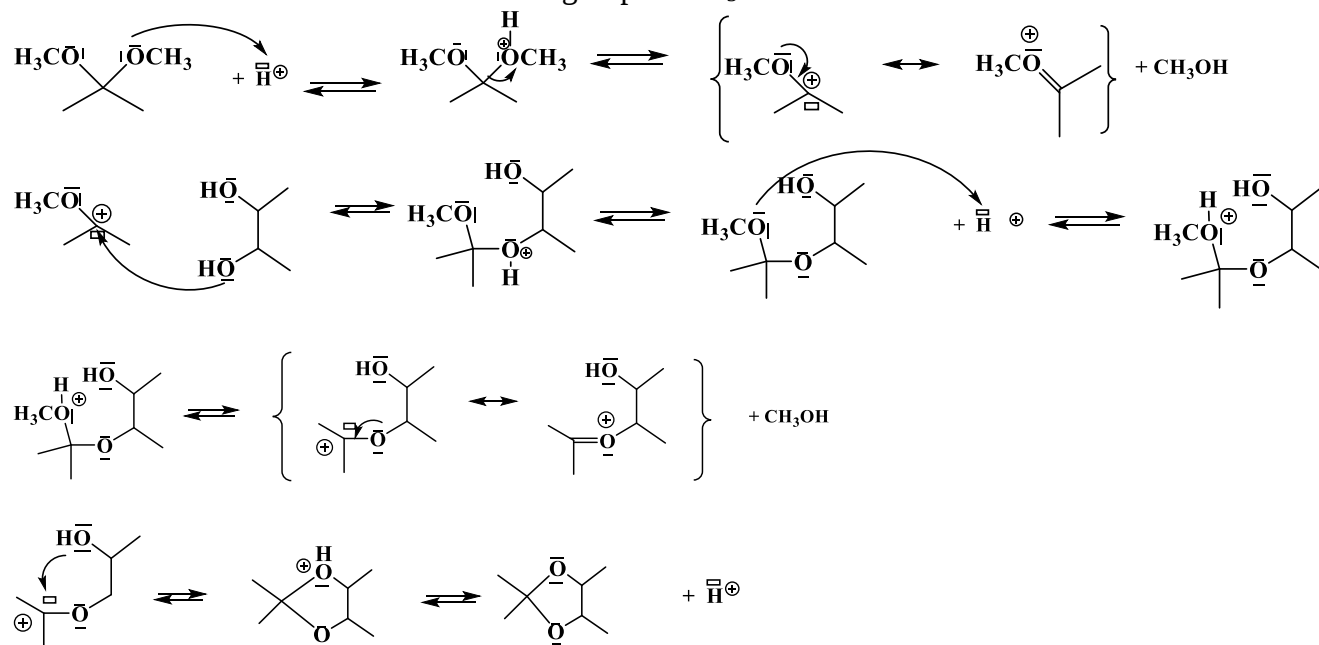
I. Il s'agit d'une **trans acétalisation**

En se limitant aux parties réactives du diol 1 :

1^{ère} proposition :



2^{ème} proposition : on trouve également un mécanisme passant par des carbocations, ce qui se justifie par leur stabilisation liée à l'effet +M du deuxième groupe OCH_3



II. Extrait Centrale PC 2023

IIA- Etude de la réaction d'hydroboration des alcènes

Q25. Pour BH_3 , on compte $3 + 3 \times 1 = 6$ électrons de valence, soit 3 doublets à répartir de façon à respecter les règles de stabilité, ce qui conduit à la structure de Lewis :

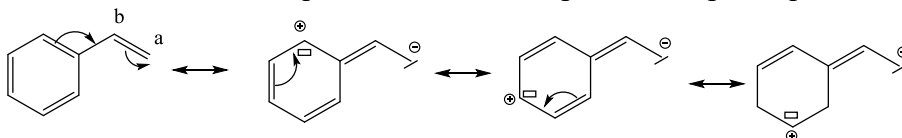


Le bore est caractérisé par une structure VSEPR AX_3 , d'où une **géométrie plane triangulaire autour du bore**.

Q26. Les expériences 1 et 2 montrent que la réaction est régiosélective : B se fixe préférentiellement sur l'atome de carbone le moins substitué. L'expérience 3 montre que si le degré de substitution des deux atomes de carbone est le même, il n'y a plus de régiosélectivité.

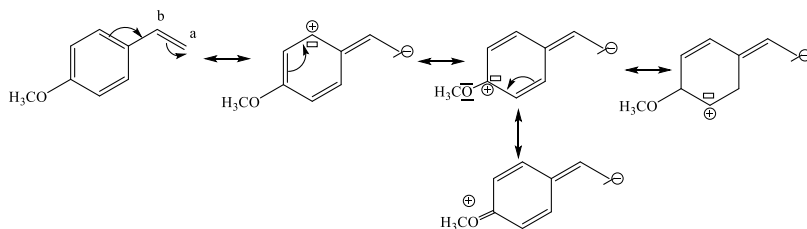
Q27. Les expériences 4,5 et 6 illustrent l'influence des effets électroniques : CF_3 est un groupe à effet -I fort et $-\text{OCH}_3$ est groupe à effet + M.

L'écriture des formes mésomères montre que le carbone a est plus nucléophile que le carbone b



Ce caractère nucléophile sera plus marqué si les sites porteurs de la charge + (cad le sites en ortho et para de $\text{C}=\text{C}$) sont stabilisés, en d'autres termes s'ils sont substitués eux-mêmes par des groupes à effet donneur.

Substituant OCH_3 en para : groupe à effet + M, il a un effet stabilisateur et alors le caractère nucléophile du carbone a augmente.



On observe alors que la régiosélectivité (fixation sur a majoritaire) augmente (93/7 au lieu de 81/19)

Substituant CF_3 en para : effet -I, il a un effet déstabilisant, ce qui revient à diminuer la contribution de la forme mésomère avec la lacune en para et donc à diminuer le caractère nucléophile du carbone a et défavorise la fixation du bore sur ce carbone (66/34 au lieu de 81/19).

En conclusion, la réaction est sensible aux effets électroniques et le bore se fixe sur le carbone le plus nucléophile.

Q28. Les expériences 7 et 8 montrent que la régiosélectivité est également renforcée si le borane est lui-même encombré.

Q29. Compte tenu du caractère électrophile de BH_3 et des remarques précédentes, l'alcène intervient en tant que nucléophile : on considère sa **HO**.

Q30. Dans le cadre d'un contrôle frontalier, l'interaction à considérer est $\text{HO}(\text{alcène}) - \text{BV}(\text{BH}_3)$. La recherche du recouvrement maximal conduit à la fixation préférentielle du bore sur le carbone associé au plus gros coefficient dans la HO.

En se basant sur le tableau 4, le bore devrait se fixer sur le carbone a pour les expériences 1,2,4,5,6 et 7. Pour l'expérience 3, les valeurs relativement proches des coefficients laisse prévoir que le bore se fixera indifféremment sur les carbone a ou b.

Ainsi , les prévisions d'un contrôle frontalier sont compatibles avec les résultats expérimentaux .

Cependant , le rapport a/ b n'évolue pas parallèlement au rapport des valeurs des coefficients .

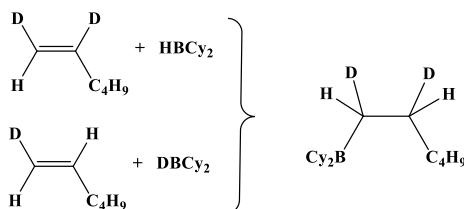
Ainsi on peut conclure que le contrôle frontalier peut être validé mais qu'il n'est pas suffisant ; il faut aussi prendre en compte le contrôle stérique .

II.A.2) Stéréosélectivité de la réaction d'hydroboration des alcènes

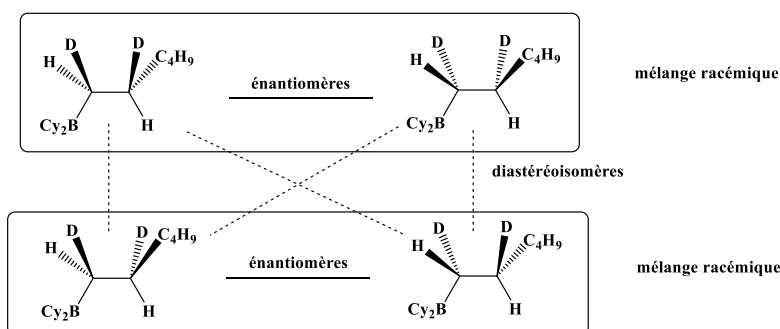
Q31 . Les alcènes engagés dans les expériences réalisées sont représentés ci-dessous :

1,2-didéutérohex-1-ène		1-déutérohex-1-ène	
E - 1	Z - 1	E-2	Z-2

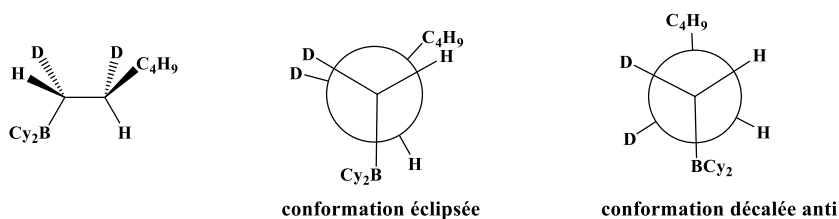
Sans se soucier de leur configuration Z/E , les deux alcènes conduisent régiosélectivement après hydroboration aux même borane :



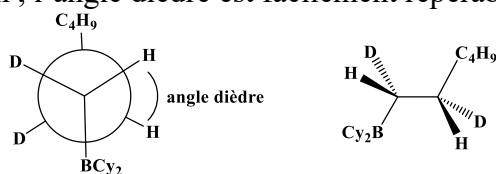
On observe 2 atomes de carbone asymétriques d'où la possibilité de 4 stéréoisomères représentés ci-dessous et correspondant bien à 2 mélanges racémiques .



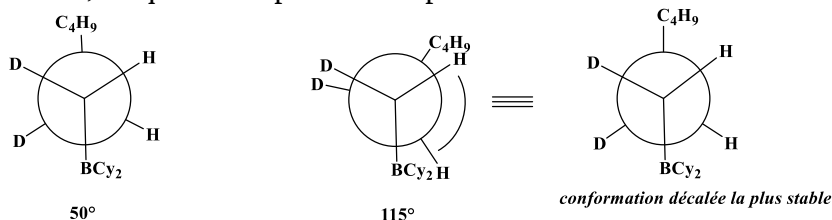
Q32. La conformation la plus stable pour les différents stéréoisomères est la conformation **décalée anti** .



Q33. Sur la représentation de Cram, l'angle dièdre est facilement repérable :



En se reportant sur la courbe de Karplus, la constante de couplage de 3,6 Hz correspond à un angle dièdre de l'ordre 50° ou de 115° , ce qui correspond aux représentations de Newmann suivantes :



La constante de couplage 12,4 Hz ne se retrouve pas sur la courbeon ne peut pas identifier le mélange racémique 4 par le biais de la courbe

On en peut que regretter que la courbe de Karplus fournie ne soit pas correcte ...

En conclusion le mélange racémique 3 caractérisé par la constante de couplage correspond à



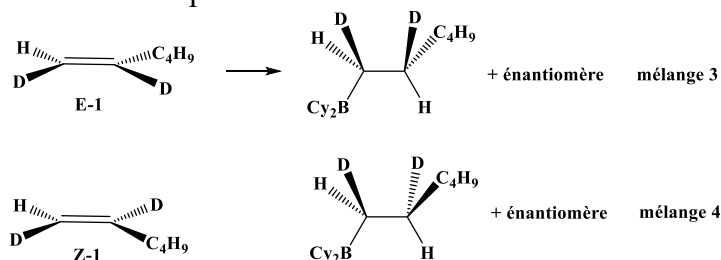
Et par élimination le mélange 4 correspond à l'autre .

Q34. L'obtention majoritaire d'un mélange racémique permet de dire que la réaction est stéréosélective .

Pour un alcène, le mélange racémique majoritairement obtenu étant différent selon sa stéréochimie Z ou E, on peut dire que la réaction est stéréospécifique .

Addition syn ou anti ?

Le caractère syn de l'addition se traduit par

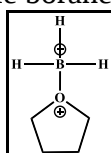


Si l'addition était ANTI, on aurait E-1 $\rightarrow$ mélange 4 et Z-1 $\rightarrow$ mélange 3

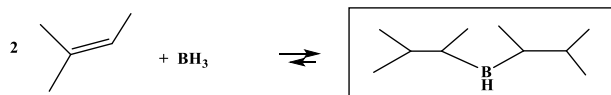
En conclusion on retrouve le résultat du cours : **l'hydroboration est une addition SYN.**

II.A.3) Etude cinétique d'une réaction d'hydroboration

Q35. Le THF est une base de Lewis qui stabilise le borane ; il se produit une réaction acide-base de Lewis :

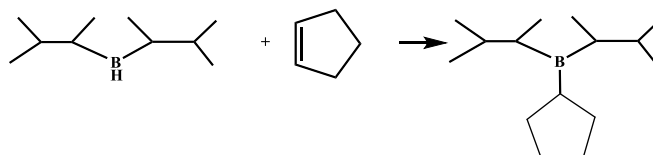


Q36. Sans difficulté :



Q37. Le 1-décène joue le rôle d'**inhibiteur** : en réagissant préférentiellement sur le borane , il bloque la réaction entre le borane et le cyclopentène.

Q38 . la réaction entre le cyclopentène et le disiamylborane admet pour équation bilan :



Le calcul des quantités d matière des réactifs introduits conduit à

$$n(\text{cyclopentène}) = 20 \times 3 = 60 \text{ mmole}$$

$$n(\text{HB(sia)}_2) = 0,99 \times 20 \times 6 \times 0,5 = 59,4 \text{ mmole}$$

On peut alors considérer-aux arrondis pres - que les réactifs sont introduits en proportions stoechiométriques .

Si on suppose que la réaction admet un ordre par rapport à chacun des réactifs , la loi de vitesse s'écrit :

$$v = k [\text{Cyclopentène}]^a [\text{HB(sia)}_2]^b$$

Les réactifs étant introduits en proportions stoechiométriques : $v = k [\text{Cyclopentène}]^{a+b}$, d'où la détermination possible de l'ordre global $a+b$

Q39. Si on fait l'hypothèse d'un ordre global égal à 2 , on a $v = k [\text{Cyclopentène}]^2$.

Or par définition $v = - \frac{d[\text{cyclopentène}]}{dt}$

Ainsi on obtient l'équation différentielle $-\frac{d[\text{cyclopentène}]}{dt} = k [\text{cyclopentène}]^2$

La résolution conduit à $\frac{1}{[\text{cyclopentène}]} = \frac{1}{[\text{cyclopentène}]_0} + kt$

On trace les variations de $1 / [\text{cyclopentène}]$ en fonction de t *

La droite observée permet de confirmer l'ordre 2 et $k = 1,4810^{-3} \text{ mol}^{-1}\text{s}^{-1}$

Q40 . Cf equation bilan écrite ci-dessus

Q41 . La réaction est d'autant plus rapide que la double liaison est moins encombrée ou « plus dégagée » .Le cas le moins favorable est celui du cyclohexène , ce qui est compatible avec la constante de vitesse la plus faible .

Q42. L'hydroboration peut être décrite comme un acte élémentaire consistant en une addition concertée de BH_3 .

