

ÉTAT DE L'ART SUR LE BORE

G. BALAVOINE, L. MARSH ET D. TRUONG CANH

Le bore est un élément souvent méconnu du grand public, ce qui est assez étonnant au regard de la pluralité de ses utilisations, aussi bien dans certains domaines spécialisés de la chimie que dans la vie de tous les jours. Le bore présente une radiochimie particulière : il est l'un des absorbeurs de neutrons les plus efficaces, propriété actuellement exploitée par l'industrie nucléaire. Le bore peut former des liaisons atypiques, appelées liaisons « banane », permettant aux chimistes inorganiciens de créer des molécules dont les structures n'ont pour limite que leur imagination. Avec l'aide des chimistes organiciens, ils pourraient développer des structures borées capables d'entrer dans des cellules cancéreuses et d'y absorber des neutrons, générant une énergie suffisante pour faire mourir lesdites cellules. En plus d'être une piste pour les thérapies contre le cancer, la chimie du bore fait émerger des matériaux dont les propriétés sont modulables à souhait.

1. INTRODUCTION

Le mot « bore » est issu de celui du borax (borate de sodium hydraté $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), forme où l'on trouve le bore dans son état naturel. Ce dernier tient son nom du persan *boûraq* à cause des voies d'importation du borax vers l'an 1500.

Les dérivés du bore sont connus et utilisés depuis l'Antiquité par différentes civilisations, mais le bore élémentaire ne fut isolé qu'en 1808. L'élément est présent dans le premier essai de classification périodique, la vis tellurique.¹

De symbole B, le bore est le cinquième élément de la classification périodique. Il appartient au bloc *p* et a pour configuration électronique fondamentale $[\text{He}]2s^2 2p^1$. Il a une valence égale à trois et présente des propriétés acides au sens de Lewis de par sa lacune électronique.

Le bore est relativement peu abondant dans la croûte terrestre, à hauteur de 9 ppm – à comparer par exemple avec le carbone, présent à 0,032 % dans la croûte terrestre.² Le bore ne s'y trouve

pas sous forme de corps simple, mais sous forme de borates (molécules constituées de ponts bore-oxygène-bore) comme le borax ou l'acide borique $\text{B}(\text{OH})_3$. Les ressources mondiales en borates sont principalement concentrées en Turquie qui en détient 72 %, loin devant la Russie (8 %) et les États-Unis (7 %). Les utilisations du bore sont diverses et variées. Ainsi, le prix du borax brut est compris entre 290 € et 580 € la tonne.³

Il existe des liaisons chimiques impliquant du bore extrêmement singulières en ce qui concerne la délocalisation des électrons sur certaines structures borées. Cette liaison dite « banane » est difficilement représentable par le formalisme de Lewis, et une approche quantique est nécessaire pour la comprendre.⁴

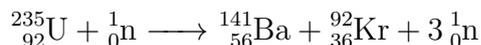
Dans les cas où l'on peut utiliser le formalisme de Lewis, le bore a la particularité de pouvoir ne pas suivre la règle de l'octet, ce qui engendre une lacune électronique. Le bore trivalent présente ainsi des propriétés acides au sens de Lewis. Cette acidité est fréquemment exploitée en

chimie organique pour catalyser des réactions.⁵ De plus, le bore est un élément qui possède des propriétés radiochimiques remarquables en tant qu'absorbeur de neutrons puissant. Cette caractéristique est très couramment exploitée dans les réacteurs nucléaires, ce qui en prévient l'emballement. Ainsi, si le bore est capable d'accélérer certaines réactions chimiques, il peut également permettre de limiter et de contenir certaines réactions nucléaires.⁶

Enfin, dans la chimie des matériaux, l'apport du bore permet d'altérer des composés existants, ce qui peut modifier leurs propriétés en termes de résistance aux chocs, de dureté, de dilatation thermique, etc.⁷ Cela va dans le sens de la demande grandissante pour des matériaux répondant à des cahiers des charges très précis.

2. PROPRIÉTÉS RADIOCHIMIQUES ET APPLICATIONS

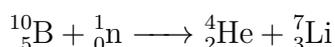
Le principe d'une centrale nucléaire est d'exploiter l'énergie libérée par une réaction en chaîne : la fission de l'uranium, provoquée par l'impact d'un neutron et causant l'émission d'autres neutrons pouvant, à leur tour, assurer la suite de la réaction. L'équation de cette réaction est la suivante :



Afin que la réaction en chaîne ne s'emballe pas, il existe des dispositifs de contrôle du nombre de neutrons, tels que les barres de contrôle décrites ci-après.

L'isotope ${}^{10}\text{B}$ du bore présente une capacité d'absorption de neutrons supérieure à celle de l'isotope ${}^{11}\text{B}$, mais aussi à celle des autres éléments (Figure 1).⁶ Cet isotope ${}^{10}\text{B}$ correspond à environ 20 % du bore présent, et l'isotope ${}^{11}\text{B}$ correspond à peu près aux 80 % restants (Figure 1).⁶

Quand il capture un neutron, l'isotope ${}^{10}\text{B}$ se fissionne en deux noyaux non radioactifs par désintégration alpha :



Le bore est ainsi un des constituants les plus courants des barres de contrôle placées dans le cœur du réacteur nucléaire et servant à y réguler la population de neutrons (Figure 2). En

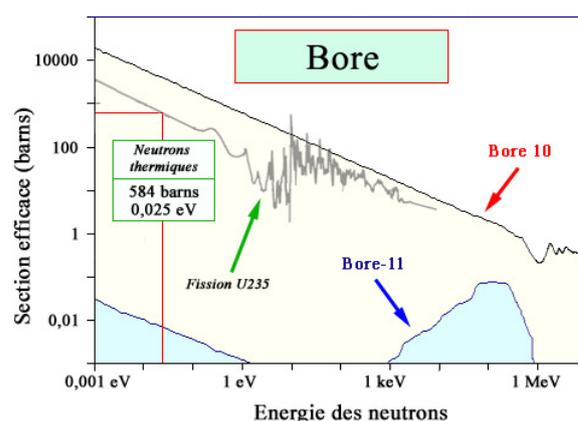


Fig. 1 Section efficace des isotopes du bore en fonction de l'énergie des électrons absorbés. La section efficace d'un noyau donné (ici parmi ${}^{235}\text{U}$, ${}^{10}\text{B}$ et ${}^{11}\text{B}$) est une valeur proportionnelle à sa probabilité d'interaction avec un neutron. On remarque notamment que l'isotope ${}^{10}\text{B}$ présente une probabilité d'absorption de neutrons supérieure à celle de l'isotope ${}^{11}\text{B}$,⁶ mais surtout supérieure à celle de l'uranium ${}^{235}\text{U}$.⁶

cas d'incident, l'enfoncement complet, *i.e.* « la chute », des barres de contrôle au sein du combustible stoppe presque instantanément la réaction en chaîne.⁸

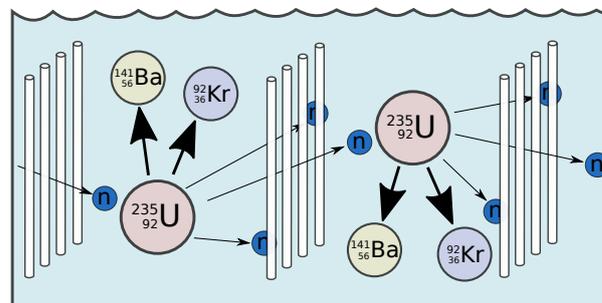


Fig. 2 Barres de contrôle borées (en blanc) absorbent des neutrons (en bleu) au cœur des réacteurs nucléaires. D'après une figure de [9].

Le bore peut également être utilisé sous forme d'acide borique $\text{B}(\text{OH})_3$ dilué dans l'eau, toujours comme absorbeur neutronique. Les réserves de sécurité d'eau d'injection en cas d'incident sont fortement boratées. Lors de la catastrophe de Fukushima en 2011, plusieurs centaines de tonnes d'acide borique ont été envoyées au Japon.³

Néanmoins, il n'y a pas que le noyau du bore qui présente des propriétés intéressantes. Le nuage électronique du bore lui permet de s'associer à d'autres atomes de façon assez singulière.

3. SINGULARITÉ DE LIAISONS CHIMIQUES IMPLIQUANT DU BORE

3.1. La liaison « banane »

3.1.1. Généralités

Le bore est un élément pouvant établir des liaisons peu communes et assez atypiques. En effet, si l'on s'intéresse par exemple à la molécule de diborane B_2H_6 , on se rend compte que sa structure est totalement différente de celle de l'éthane C_2H_6 puisqu'il y a deux atomes d'hydrogène pontants entre les atomes de bore. Les douze électrons de valence sont insuffisants pour décrire les huit liaisons qui apparaissent dans la structure de Lewis : deux des atomes d'hydrogène ont deux liaisons chacun avec les deux atomes de bore, ce qui entre en contradiction avec la théorie de Lewis (Figure 3).⁴

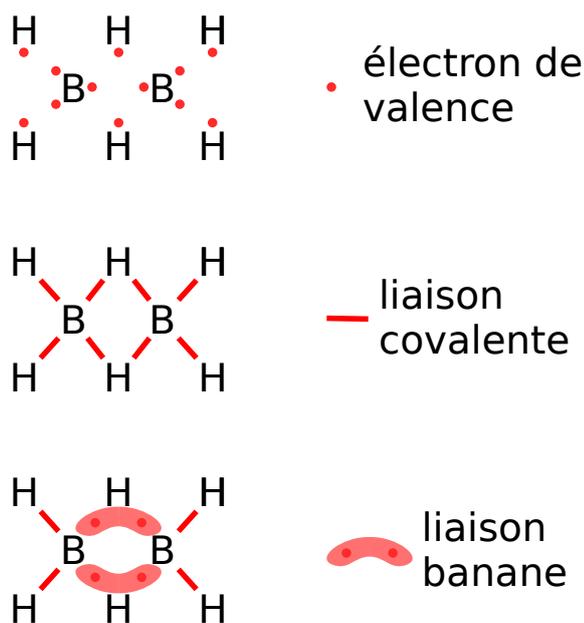


Fig. 3 Représentation schématique des liaisons « banane » dans le diborane B_2H_6 .

Ces observations surprenantes ne sont expliquables qu'avec la théorie des orbitales moléculaires, qui montre une répartition de deux électrons sur trois centres atomiques que l'on appelle liaison « banane » (Figure 4).

Cette liaison diffère des autres liaisons connues comme la liaison covalente (2 électrons répartis sur 2 atomes) ou la liaison hydrogène (4 électrons répartis sur 3 atomes) (Figure 5).

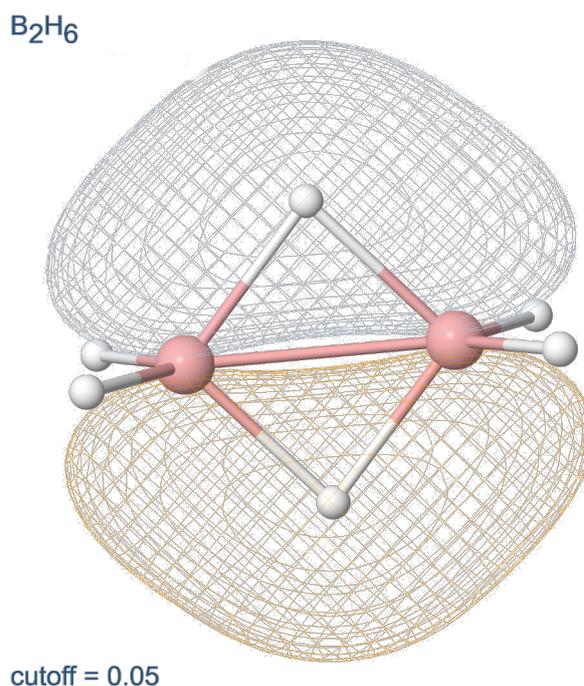


Fig. 4 Représentation numérique des liaisons « banane » dans le diborane, via une orbitale d'énergie $-13,27$ eV. Rose : B ; blanc : H. Orbitales moléculaires illustrées par OrbiMol.¹⁰

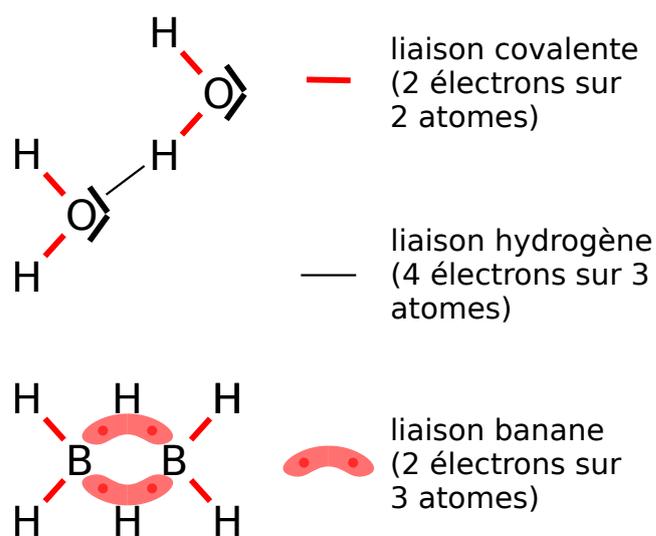


Fig. 5 Comparaison des liaisons covalente, hydrogène et « banane ».

3.1.2. Diagramme d'orbitales moléculaires du diborane

En construisant le diagramme d'orbitales moléculaires du diborane à partir des fragments $(\text{BH}_2)_2$ et H_2 (*cf.* annexe), il est possible d'effectuer le remplissage des orbitales et de comprendre comment cette liaison « banane » peut être stable (Figure 6).

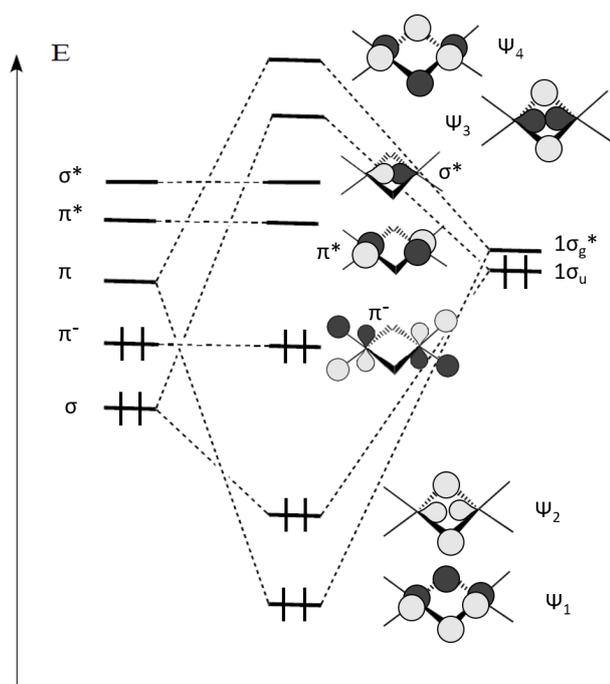
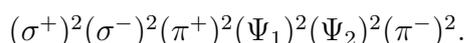


Fig. 6 Diagramme des orbitales moléculaires de valence du diborane.

D'après cette étude, on se rend compte que les fragments BH_2 (partie « plane » de la représentation de Cram) et H_2 apportent chacun deux électrons de valence, le premier par son orbitale σ et le second par l'orbitale $1\sigma_g$. Les deux orbitales remplies par ces 4 électrons sont liantes entre les fragments, d'où la stabilité de cette interaction. La configuration électronique fondamentale du diborane est ainsi :



On remarque alors qu'il y a 4 électrons liants pour décrire la partie cyclique B_2H_2 de la molécule, soit 2 électrons sur chaque pont reliant 3 atomes (B-H-B). De plus, l'orbitale Ψ_1 possède la forme caractéristique de la liaison. Le voile a été levé sur le mystère de la liaison « banane » grâce à la théorie des orbitales moléculaires !

3.1.3. Analogie avec l'aromaticité

La délocalisation des électrons engagés dans une liaison « banane » peut conduire à des structures ayant des systèmes électroniques entièrement conjugués comme les structures aromatiques que peut établir le carbone¹¹ (Figure 7). Pour les composés borés, on peut alors parler de pseudo-aromaticité.⁴

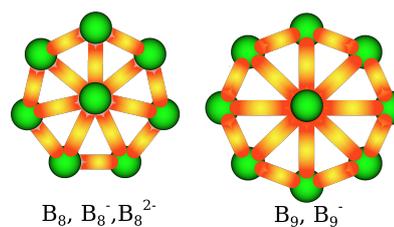


Fig. 7 Exemples de composés pseudo-aromatiques de bore. Les atomes de bore sont représentés en vert, et les liaisons « banane » en orange. Les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés.¹¹

De plus, nous savons que deux cycles aromatiques carbonés peuvent établir des structures « sandwich » avec un métal grâce à l'interaction du système π avec les orbitales d du métal. Par analogie, existe-t-il de tels composés avec le bore ? En réalité comme la liaison B-B est très forte ($293 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), les deux cycles ont tendance à se regrouper : de telles structures ne seraient pas stables. En revanche, on peut noter l'existence de composés « sandwich inversé » pour le bore où un cycle de bore interagit avec deux atomes d'un élément du bloc d ou f comme dans La_2B_7^- , où « La » désigne un lanthane. Les clusters ainsi formés sont très stables⁴ (Figure 8).

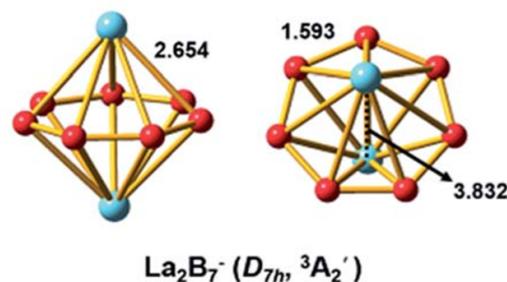


Fig. 8 Structure et longueurs de liaison (en Å) de La_2B_7^- , où La désigne un atome de lanthane.¹² Rouge : B ; bleu : La.

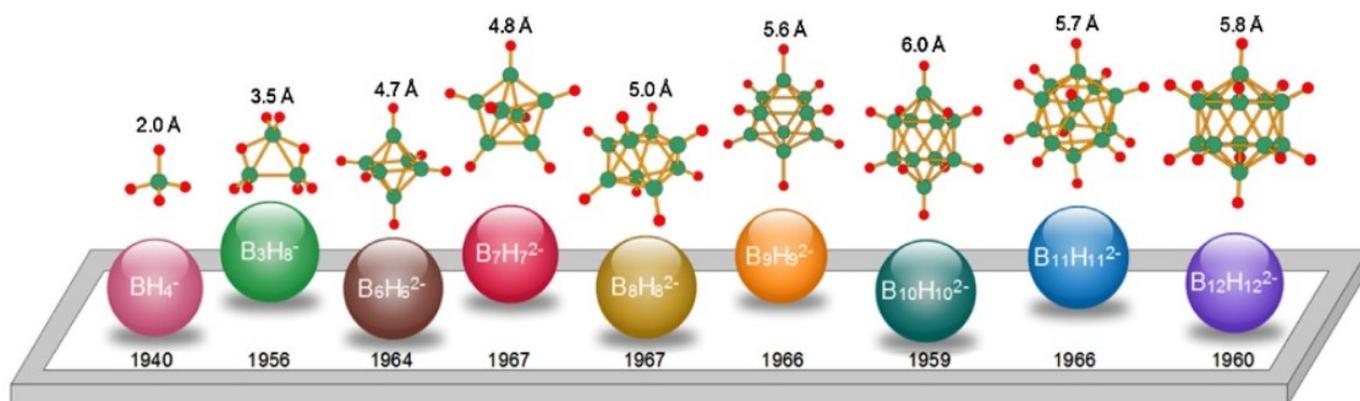
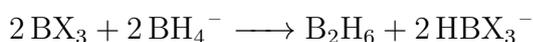


Fig. 9 Énumération de boranes synthétisées, contenant de plus en plus d'atomes de bore (en vert). La distance maximale entre deux atomes d'hydrogène (en rouge) terminaux est indiquée au-dessus des structures.¹³

3.2. Les boranes

La liaison « banane » est à l'origine de la grande diversité des boranes, qui sont des composés de formule générale $B_xH_y^{z-}$. Les boranes forment des structures diverses, qui sont de plus en plus élaborées au fur et à mesure des travaux de synthèse effectués, avec un haut niveau de symétrie (Figure 9).

On peut former les boranes en faisant réagir un composé boré en tant qu'acide de Lewis et un autre en tant que donneur d'hydrures :



Les règles de Wade^{14,15} permettent de caractériser et nommer les différents boranes de la forme $B_nH_n^{x-}$:

- $B_nH_n^{2-}$, *closo* : il se forme un polyèdre régulier le plus complet possible, où les atomes de bore sont les sommets, qui se répartissent le plus symétriquement possible sur une sphère. Les atomes d'hydrogène se placent « à l'extérieur » de ce polyèdre, liés à un bore chacun. $(n+1)$ orbitales liantes sont doublement occupées ;
- $B_nH_n^{4-}$, *nido* : même structure que *closo* en enlevant un des sommets. $(n+2)$ orbitales liantes sont doublement occupées ;
- $B_nH_n^{6-}$, *arachno* : un deuxième sommet est enlevé. $(n+3)$ orbitales liantes sont doublement occupées ;
- $B_nH_n^{8-}$, *hypho* : un troisième sommet est enlevé. $(n+4)$ orbitales liantes sont doublement occupées.

La structure *closo* est la plus stable grâce à une plus grande délocalisation de ses électrons que pour les autres structures (cages non fermées).

Les boranes sont généralement toxiques et ont été pendant longtemps des curiosités académiques. Aujourd'hui, on leur trouve de nombreuses applications notamment concernant les métallo-boranes. On s'intéresse aux boranes *closo* complexés par un agent métallique grâce à de nombreuses voies de synthèse.¹⁶ On peut envisager de les fonctionnaliser en remplaçant totalement ou partiellement les atomes d'hydrogène par d'autres groupes fonctionnels comme des halogènes ou des groupes hydroxyle. Ces fonctionnalisations peuvent permettre de moduler les propriétés physico-chimiques des boranes. Ainsi les dodécarborates *closo* $B_{12}X_{12}^{2-}$ halogénés préfèrent se lier à un solvant plutôt qu'à un cation.⁴

3.3. Les carboranes

Les carboranes reprennent la structure des boranes en substituant un ou plusieurs atomes de bore par des atomes de carbone (Figure 10).

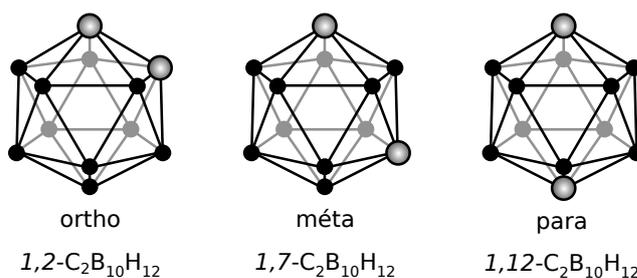
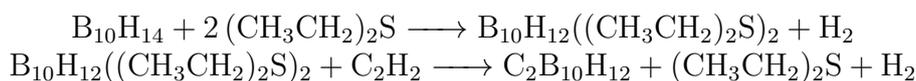


Fig. 10 Différents isomères de position d'un carborane.¹⁷ Atomes représentés en plein : B ; atomes représentés en dégradé : C.



Equation 1

Les carboranes sont très intéressants car ils permettent d'allier les propriétés géométriques des boranes et la chimie de coordination du carbone. Ils peuvent être obtenus directement à partir des boranes.¹⁷ Par exemple, le carborane de formule brute $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$ est obtenu selon les réactions de l'Equation 1.

Un des principaux intérêts de ces carboranes se trouve en médecine et plus particulièrement dans le domaine de la recherche de thérapies contre le cancer. En effet, les boranes peuvent être utilisés en tant que capteurs de neutrons selon la réaction déjà évoquée précédemment⁶ :



La désintégration du bore libère suffisamment d'énergie pour tuer les cellules cancéreuses sur une petite échelle, on peut donc tuer les cellules malades sans endommager les cellules saines. Un des défis pour une thérapie utilisant ces propriétés est de fixer suffisamment de bore à l'intérieur des cellules cancéreuses. Les boranes permettent de regrouper efficacement une forte concentration de bore mais il peut être difficile de les adapter pour qu'ils puissent bien rentrer dans les cellules malades. Ainsi les carboranes sont d'une grande aide : il devient possible d'utiliser des techniques de chimie organique connues pour concevoir de tels transporteurs de bore.¹⁸ En effet, on peut attacher sur les atomes de carbone du carborane des groupes organiques que la cellule sait reconnaître et absorber. Par exemple, on peut greffer un sucre (Figure 11) : comme les cellules cancéreuses se répliquent beaucoup plus vite que les cellules saines, elles ont besoin de beaucoup plus de nutriments et seront plus à même d'absorber une telle structure. Il existe une très grande variété de transporteurs de bore, certains pouvant même cibler sélectivement les cellules cancéreuses sans endommager les cellules saines.¹⁸

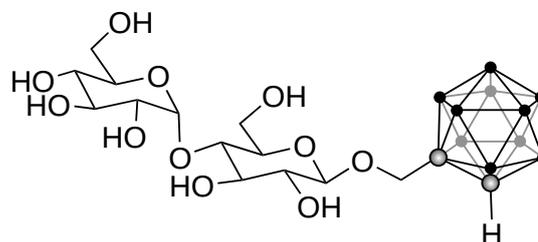


Fig. 11 Agent de transport du bore dans la cellule cancéreuse, contenant des sucres que la cellule va pouvoir absorber.¹⁸

4. APPLICATIONS EN CHIMIE ORGANIQUE

4.1. Composés réducteurs donneurs d'hydrures

Les boranes sont utilisés comme réducteurs en chimie organique. En effet, le tétrahydroborate de sodium NaBH_4 et le tétrahydroborate de lithium LiBH_4 permettent de réduire sélectivement les groupes carbonyles et/ou esters (Figure 12).

Il faut noter que ces composés sont appelés « borates » à cause de leur charge. Ils sont plus similaires aux boranes qu'à d'autres structures appelées borates (Section 5.1).

NaBH_4 réduit sélectivement les groupements carbonyles, tandis que LiBH_4 est un réducteur plus fort qui peut en plus réagir avec les esters.¹⁹ Ces composés agissent comme donneurs d'hydrures car le bore est moins électronégatif que l'hydrogène d'après l'échelle de Pauling ($\chi(\text{B}) = 2,04 < \chi(\text{H}) = 2,2$).

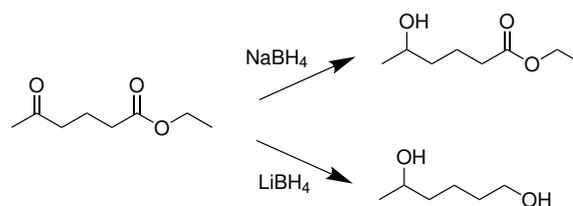


Fig. 12 Exemple de réaction de réduction par le tétrahydroborate de sodium NaBH_4 et le tétrahydroborate de lithium LiBH_4 .

4.2. Hydroboration

Lors de l'addition d'eau sur des alcènes en milieu acide, un des composés intermédiaires est un carbocation. Lorsque plusieurs produits sont possibles, la règle de Markovnikov stipule que le produit majoritaire est issu du carbocation le plus stable. Ainsi, le produit majoritaire possède le groupement hydroxyle le plus substitué.

Le borane BH_3 (ou son dimère équivalent B_2H_6) s'avère très utile lorsque l'on veut obtenir un alcool peu substitué à partir d'un alcène (Figure 13). En effet, l'hydroboration de l'alcène suivie d'une hydrolyse oxydante donne le résultat inverse de la règle de Markovnikov.⁵

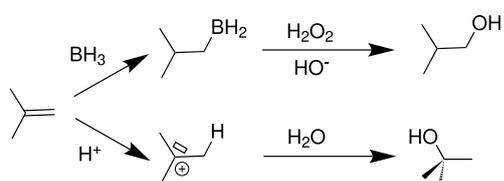


Fig. 13 Obtention d'un alcool à partir d'un alcène selon deux voies de synthèse. En haut : hydroboration puis oxydation. En bas : hydrolyse acide.

4.3. Catalyse acide

Le trifluorure de bore BF_3 (Figure 14) est couramment employé en tant qu'acide de Lewis comme catalyseur de réactions en chimie organique. Il a la particularité d'être stable à l'air, contrairement au trichlorure d'aluminium AlCl_3 , un solide qui a une réactivité similaire mais qui a tendance à s'hydrolyser avec l'eau atmosphérique pour dégager de l'acide chlorhydrique gazeux.⁵

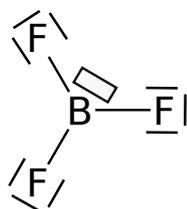


Fig. 14 Schéma de Lewis de BF_3 .

Le borane et le trifluorure de bore ont pour point commun d'utiliser du bore non chargé, trivalent. Il ne respecte alors pas la règle de l'octet et présente une lacune. Cette lacune se traduit dans la réactivité des composés par une acidité de Lewis : le bore reçoit facilement des doublets d'électrons et agit la plupart du temps en site électrophile.⁵

5. AUTRES STRUCTURES CONTENANT DU BORE

5.1. Les borates

Comme le silicium, le bore est capable de former facilement des ponts bore-oxygène-bore B-O-B . Contrairement au silicium, ces ponts ne peuvent pas toujours s'enchaîner *ad infinitum* comme dans la silice (on note l'exception du sesquioxyde de bore B_2O_3). Une partie des composés de bore naturels, les borates ($\text{B}_x\text{O}_y\text{H}_z^{w-}$), sont d'ailleurs des structures composées de ces ponts B-O-B avec des terminaisons B-OH ou B-O^- . C'est le cas du borax (Figure 15), qui est la forme sous laquelle on retrouve le plus souvent le bore dans la nature. Les atomes de bore des borates sont soit trivalents et neutres, soit tétravalents et chargés négativement, ce qui permet une chimie beaucoup plus ionique qu'avec la silice dont les atomes de silicium sont toujours tétravalents et neutres.²⁰

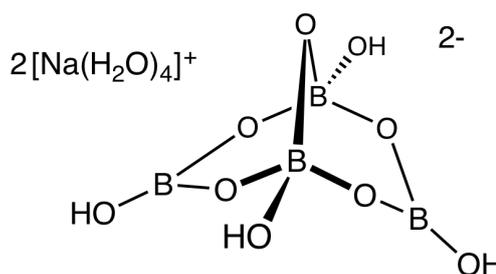


Fig. 15 Structure du borax.²¹

Le plus simple des borates est l'acide borique, montré Figure 16, qui possède des applications diverses.

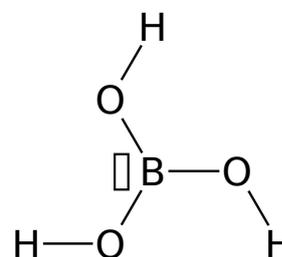


Fig. 16 L'acide borique.

Il peut par exemple être utilisé comme engrais à de faibles concentrations. Cette nocivité est par ailleurs exploitée lorsqu'il sert de désinfectant, voire d'herbicide et de raticide (ce dernier étant autorisé par la norme américaine d'agriculture

biologique). La plupart des borates ont également des propriétés tératogènes et reprotoxiques à plus forte dose.^{22,23}

L'acidité de l'acide borique n'est pas lié à la perte d'un proton comme pour les acides de Brønsted. Elle est due à la formation d'un adduit de Lewis par réaction de la base de Lewis HO^- (présentant des doublets non liants) sur l'acide de Lewis $\text{B}(\text{OH})_3$ (présentant une lacune électronique). On peut dire que l'acide borique acidifie le milieu par rebond.

5.2. Les matériaux borés

5.2.1. Nitrure de bore

Le nitrure de bore est un matériau aux utilisations aussi diverses que ses variétés allotropiques.

Le nitrure de bore hexagonal (hBN), appelé « graphite blanc » du fait de sa similarité structurale avec le graphite (Figure 17), est un matériau facilement mis en forme, très résistant à la température et à l'humidité.²⁴ Une utilisation notable de ce matériau est la fabrication de creusets utilisés en métallurgie. Cette similarité entre un feuillet de nitrure de bore et un feuillet de graphène vient du fait qu'ils sont isoélectroniques. De plus, la masse par maille est semblable pour les deux structures, tout simplement car le bore et l'azote sont les voisins respectivement à gauche et à droite du carbone dans le tableau périodique des éléments.

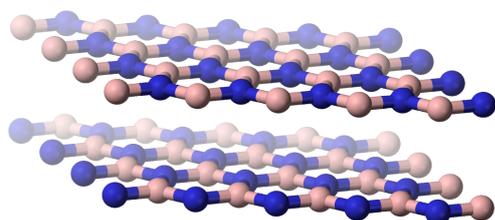


Fig. 17 Structure du nitrure de bore hexagonal hBN (structure des feuillets individuels et agencement de ces feuillets les uns par rapport aux autres).²⁵ Atomes représentés en beige : B ; atomes représentés en bleu : N.

Le nitrure de bore cubique (cBN), aussi connu sous le nom de BorazonTM,²⁴ est un cristal de dureté de Knoop de $4700 \text{ N} \cdot \text{mm}^{-2}$, qui n'est dépassée presque que par que le diamant

($7000 \text{ N} \cdot \text{mm}^{-2}$). Il présente par ailleurs une similarité structurale avec le diamant, encore une fois car il est isoélectronique de ce dernier, et car ils possèdent une masse par maille proche (Figure 18).

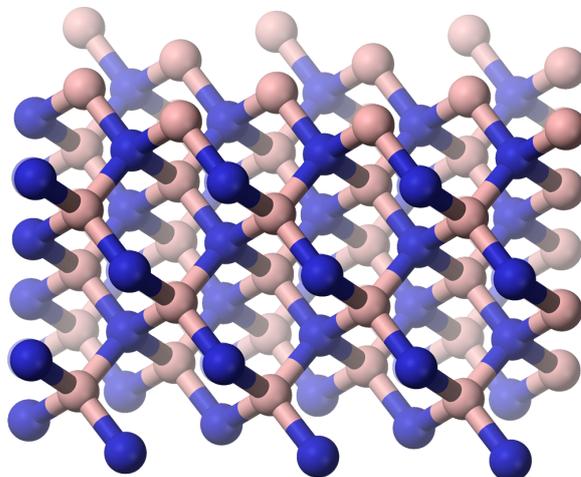


Fig. 18 Structure du nitrure de bore cubique (cBN).²⁶

Pour des conversions directes à partir de nitrure de bore hexagonal, on utilise des pressions entre 5 GPa et 18 GPa et des températures entre 1730°C et 3230°C , de façon similaire à la production de diamant à partir de graphite. Cependant, d'autres méthodes plus rentables existent, comme par exemple à 4,5 GPa et 1500°C , avec des nitrures d'alcalins et d'alcalinoterreux comme catalyseurs.²⁷ Il est principalement utilisé dans les machines pour couper de l'acier à échelle industrielle.

5.2.2. Carbure de bore

Le carbure de bore est une céramique résistante à l'usure et dans laquelle les fissures se propagent difficilement. Cela en fait un candidat idéal pour les blindages, mais aussi les gilets pare-balles et les chars d'assaut.⁷ Les carbures de bore forment des structures complexes (Figure 19) : la maille élémentaire comprend un icosaèdre de 11 atomes de bore et d'un atome de carbone, et une chaîne à 3 atomes dans une unité rhomboédrique. On peut donner la formule brute $\text{B}_{11}\text{C} \cdot \text{CBC}$ qui permet de mieux rendre compte de la structure cristalline du carbure de bore.²⁸ La structure a une densité de $2,5 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, et possède une dureté et une stabilité thermique élevée. Les poudres de carbures de bore

sont généralement produites à partir de la réduction de B_2O_3 par du magnésium dans un creuset en graphite selon la réaction :



où B_4C est la formule brute compact de $B_{11}C \cdot CBC$. De plus, on accède à un large panel de propriétés mécaniques et thermiques en modifiant le rapport bore/carbone.²⁸

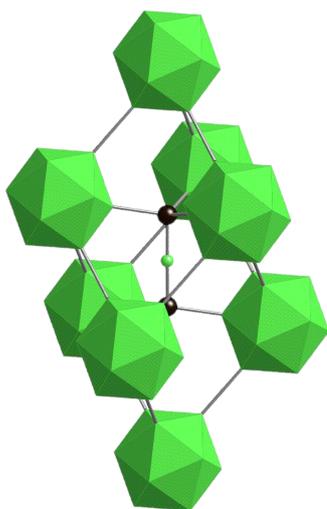


Fig. 19 Structure du carbure de bore $B_{11}C \cdot CBC$. Sphères noires : atomes de carbone ; sphère verte : atome de bore ; icosaèdre vert : contient un atome de carbone et onze atomes de bore.²⁹

5.2.3. Acier boré

On ajoute parfois du bore (de 0,1 à 0,3 %³⁰) au carbone et au fer de l'acier, notamment en renforcement dans les châssis de voiture ou les cadres de vélo. Il agit alors comme un puissant agent de renforcement.³¹

5.2.4. Pyrex[®]

Combiné à de la silice, le sesquioxyde de bore (B_2O_3) sert à la fabrication de verres très résistants aux chocs et aux changements de température : le Pyrex[®]. Il est utilisé pour les plats de cuisine et pour la verrerie de laboratoire.

Selon le brevet de 1919, le Pyrex[®] de type B est synthétisé à partir de 80,6 % de silice, 13 % de B_2O_3 , 4,4 % d'oxyde de sodium (Na_2O) et 2 % d'oxyde d'aluminium (Al_2O_3).³²

La structure du Pyrex[®] est semblable à celle du verre plus standard : il s'agit de silice dont

certains atomes de silicium ont été remplacés par des atomes de bores. Cependant, les ions Al^{3+} et Na^+ ont également un rôle important à jouer dans l'agencement du matériau³³ car ils permettent de contrebalancer la perte de charge positive due au remplacement un ion Si^{4+} par un ion B^{3+} .

6. CONCLUSION

Le bore est un élément dont on tire profit depuis des millénaires, néanmoins nous sommes bien loin d'avoir fini d'en entendre parler !

*Du domaine de l'énergie jusqu'en médecine,
Pour nos déplacements sur les routes jusque
dans nos cuisines,
Dans nos laboratoires de chimie jusque dans les
outils d'usines,
Dans les champs jusqu'aux potagers que l'on
jardine,*

le bore nous étonne par la polyvalence de ses applications. Bien au contraire, sa trivalence, conséquence directe de sa place dans le tableau périodique des éléments, lui permet de créer des liaisons atypiques à l'origine de structures aussi complexes que prometteuses. L'existence de tel systèmes n'est justifiable que par une approche orbitale, et montre une autre limite du formalisme de Lewis. Alliée avec les connaissances de la chimie organique, la chimie du bore pourrait mener demain à la découverte d'un remède contre le cancer.

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé lors du cours de Chimie Inorganique de Licence 3 parcours Science de la Matière de l'année 2018-2019.

Nous tenions tout d'abord à adresser nos sincères remerciements à nos encadrants Belén Albela et Laurent Bonneviot. Merci de nous avoir soutenus avec bienveillance et pédagogie durant toute la confection de notre projet, du poster à la présentation orale, en passant par le rapport écrit. Nous leur exprimons toute notre gratitude pour nous avoir également encouragés à publier cet article dans le Journal de Physique et Chimie des Étudiants, d'autant plus que nous sommes conscients que cela représente pour eux un travail supplémentaire et chronophage de relecture.

Nous sommes aussi reconnaissants envers Mei Sénagas pour ses conseils et pour l'aide qu'elle nous a apportée lorsque nous en avons besoin.

Nous remercions également Coline Boulanger qui a pu relire et améliorer cet article.

Nos remerciements vont tout autant à l'ensemble de nos camarades de classe avec qui nous avons eu des échanges intéressants et stimulants sur nos projets respectifs.

Enfin, et par dessus-tout peut-être, nous vous remercions pour les pauses gâteaux et thé partagées avec vous tous!

ANNEXE

Construction du diagramme d'orbitales du diborane

Afin d'obtenir le diagramme orbitalaire de la molécule de diborane, nous allons utiliser la méthode des fragments, à partir des fragments $(\text{BH}_2)_2$ et H_2 (Figure 20).

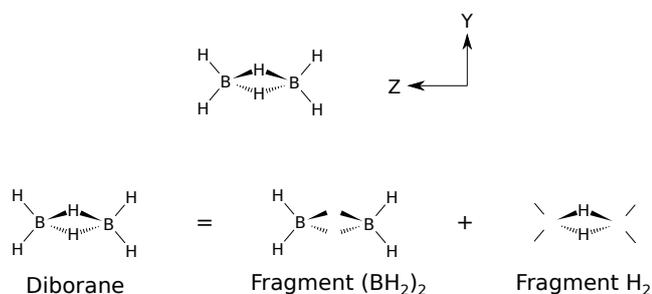


Fig. 20 Choix du référentiel et des fragments pour la construction du diagramme d'orbitales moléculaires du diborane.

Le diagramme d'orbitales du fragment H_2 est obtenu par interaction des orbitales $1s$ des atomes d'hydrogène et est donné en Figure 21.

Le fragment $(\text{BH}_2)_2$ est lui-même construit à partir de l'interaction de deux sous-fragments BH_2 . Les orbitales du sous-fragment BH_2 sont construites comme combinaisons linéaires d'orbitales atomiques : $1s$ pour les deux atomes d'hydrogène et $2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$ pour l'atome de bore. En ne tenant compte que des orbitales de

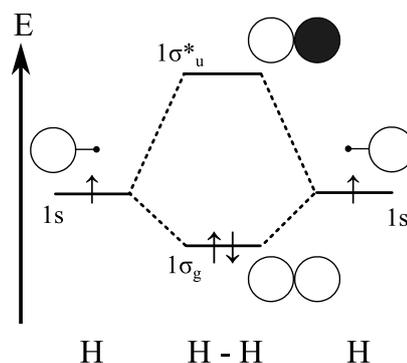


Fig. 21 Diagramme d'orbitales du fragment H_2 .³⁴

valence, on obtient le diagramme d'orbitales du fragment $(\text{BH}_2)_2$ représenté en Figure 22.⁴

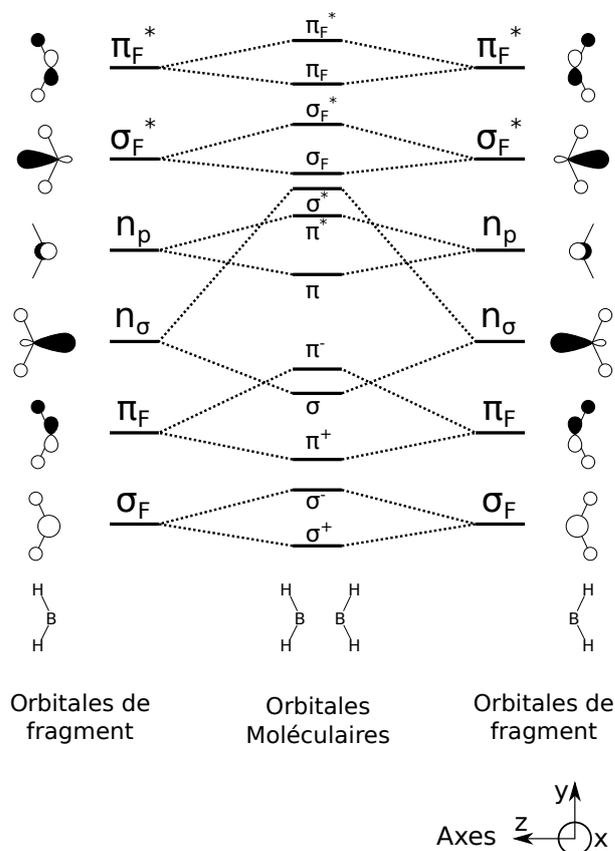


Fig. 22 Construction du diagramme d'orbitales du fragment $(\text{BH}_2)_2$ à partir des orbitales de deux sous-fragments BH_2 .

Le fragment $(\text{BH}_2)_2$ possède 10 électrons de valence : 6 apportés par les deux atomes de bore et 4 apportés par les quatre atomes d'hydrogène. La configuration électronique fondamentale du fragment $(\text{BH}_2)_2$ est ainsi :

$$(\sigma^+)^2(\sigma^-)^2(\pi^+)^2(\sigma)^2(\pi^-)^2.$$

Dans la suite, nous n'aurons besoin que des orbitales issues des n_σ et n_π des sous-fragments

BH_2 , c'est-à-dire les orbitales σ , π , π^* et σ^* (Figure 23). En effet, ce seront les orbitales engagées dans les liaisons entre les atomes de bore et les atomes d'hydrogène pontants, celles que nous cherchons à expliquer dans cette étude. Les autres orbitales du fragment $(\text{BH}_2)_2$ ne font que décrire les liaisons covalentes B-H.⁴

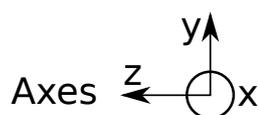
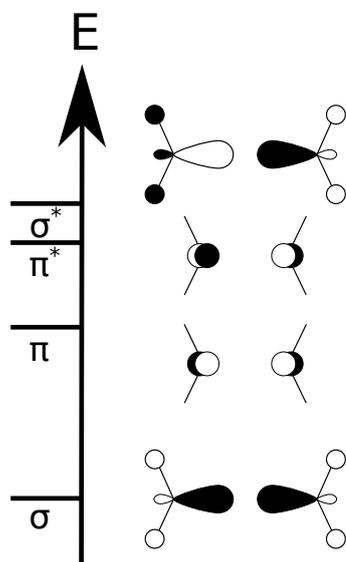


Fig. 23 Représentation schématique des orbitales intéressantes obtenues en construisant le fragment $(\text{BH}_2)_2$.

Analysons la symétrie des 7 orbitales moléculaires de fragments par rapport aux plans (xOy) et (yOz) (Tab. 1).

Plan	σ	π^-	π	π^*	σ^*	$1\sigma_g$	$1\sigma_u^*$
(xOy)	S	AS	S	AS	AS	S	S
(yOz)	S	S	AS	AS	S	S	AS

Tab. 1 Symétries des orbitales de fragments. « S » : symétrique ; « AS » : antisymétrique.

Les orbitales σ et $1\sigma_g$ ayant les mêmes symétries, elles vont interagir entre elles. De même pour π et $1\sigma_u^*$. En revanche, les orbitales π^* et σ^* n'interagiront avec aucune orbitale.

Nous pouvons en déduire le diagramme d'orbitales moléculaires de B_2H_6 , donné dans la sous-partie 3.1, et répété en Figure 24.

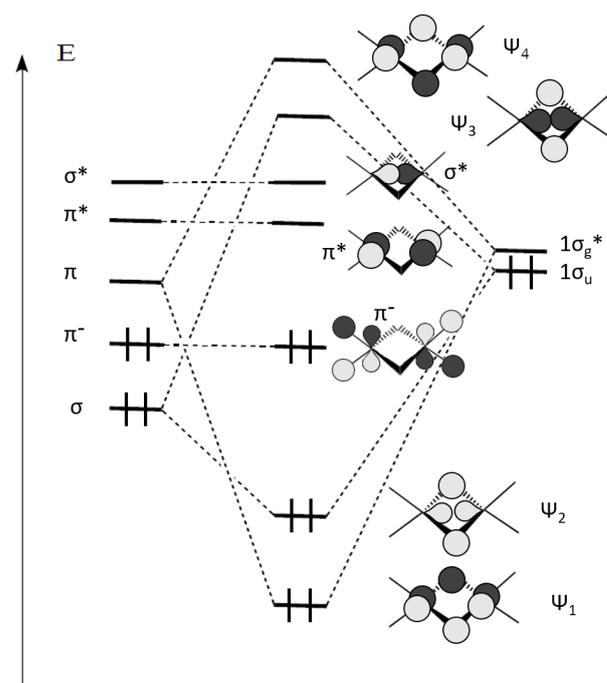


Fig. 24 Diagramme des orbitales moléculaires de valence du diborane.

RÉFÉRENCES

- (1) CUEILLERON, J. Le bore - Encyclopædia Universalis, <https://www.universalis.fr/encyclopedie/bore/>.
- (2) Carbone - Société Chimique de France, <http://www.societechimiquedefrance.fr/carbone.html>.
- (3) Bore - Société Chimique de France, <http://www.societechimiquedefrance.fr/bore.html>.
- (4) HNYK, D.; MCKEE, M. L., *Boron : The Fifth Element*; Springer International Publishing : 2015.
- (5) SYKES, P., *Guidebook to Mechanism in Organic Chemistry*, 6th edition; Prentice Hall : 1986.
- (6) Radioactivité : Absorbours de neutrons, http://www.laradioactivite.com/site/pages/Absorbours_Neutrons.htm.
- (7) BALAKRISHNARAJAN, M. M.; PANCHARATNA, P. D.; HOFFMANN, R. *New J. Chem.* **2007**, *31* (4), 473-485.

- (8) Le fonctionnement d'un réacteur nucléaire électrogène, 2015, <http://www.cea.fr/comprendre/Pages/energies/nucleaire/essentiel-sur-fonctionnement-reacteur-nucleaire-electrogene.aspx>.
- (9) WHIZKIDS, W. How a nuclear reactor makes electricity?, 2014, <http://wonderwhizkid.blogspot.com/2014/10/how-nuclear-reactor-makes-electricity.html>.
- (10) CHAQUIN, P.; FUSTER, F. OrbiMol, Sorbonne Université, CNRS, Laboratoire de Chimie Théorique, LCT, F. 75005 Paris, France.
- (11) ALEXANDROVA, A. N.; BIRCH, K. A.; BOLDYREV, A. I. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125* (36), 10786-10787.
- (12) CHEN, T.; LI, W.; LI, J.; WANG, L. *Chem. Sci.* **2019**, *10* (8), 2534-2542.
- (13) HANSEN, B. R. S.; PASKEVICIUS, M.; LI, H.-W.; AKIBA, E.; JENSEN, T. R. *Coord. Chem. Rev.* **2016**, *323*, 60-70.
- (14) WADE, K. *J. Chem. Soc. D* **1971**, *15*, 792-793.
- (15) WADE, K. in ; *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*, t. 18; Academic Press : 1976, p. 1-66.
- (16) GRIMES, R. N., *Metal Interactions with Boron Clusters*; Springer Science & Business Media : 2013.
- (17) SIBAKOTI, T.; HOSMANE, N. Synthesis and characterization of carborane-appended biomolécules. Thèse de doct., 2015.
- (18) BARTH, R. F. *Clin. Cancer Res.* **2005**, *11* (11), 3987-4002.
- (19) SOAI, K.; OOKAWA, A. *J. Org. Chem.* **1986**, *51* (21), 4000-4005.
- (20) HOUSECROFT, C., *Inorganic Chemistry*, 5th edition; Pearson : 2018; 1251 p.
- (21) SMOKEFOOT BoraxChem, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=76112509>.
- (22) Tétraborate de disodium - fiche de sécurité https://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX_287.
- (23) Acide Borique - fiche de sécurité https://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX_138.
- (24) BROOK, R., *Concise Encyclopedia of Advanced Ceramic Materials*; Elsevier : 1991.
- (25) BENJAH-BMM27 Boron-nitride-(hexagonal)-side-3D-balls, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=2129062>.
- (26) BENJAH-BMM27 Boron-nitride-(sphalerite)-3D-balls, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=2129084>.
- (27) WENTORF, R. H. *J. Chem. Phys.* **1961**, *34* (3), 809-812.
- (28) CHENG, C.; REDDY, K. M.; HIRATA, A.; FUJITA, T.; CHEN, M. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2017**, *37* (15), 4514-4523.
- (29) MATERIALSCIENTIST Borfig11a, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=11276183>.
- (30) DEGARMO, E. P.; BLACK, J.; KOHSER, R. A., *Materials and Processes in Manufacturing*, 10th edition; Wiley : 2007.
- (31) *Handbook of comparative world steel standards*, 2nd; ASTM : 2002.
- (32) SULLIVAN, E. C. Pyrex Patent brev., 1304623, <https://pyrex.cmog.org/content/pyrex-patent>.
- (33) HUBERT, M.; FABER, A. *Phys. Chem. Glasses B* **2014**, *55*, 136-158.
- (34) LOQUAIS, Y. Diagramme H2, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=17618274>.