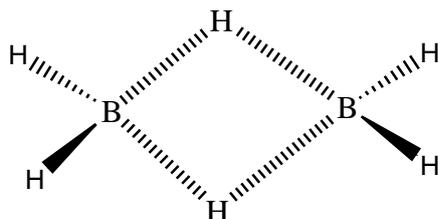


Chapitre 4

Réactions énantiosélectives

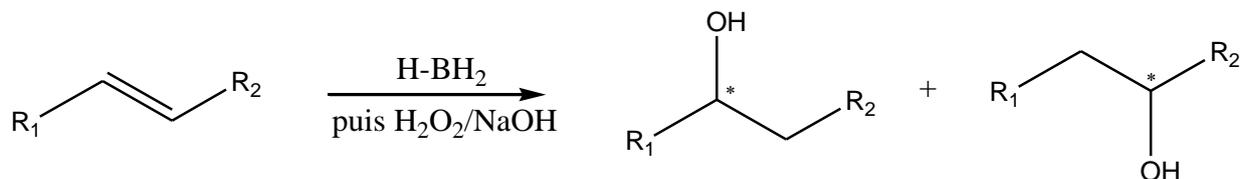
1- Hydroboration des alcènes

Le borane BH_3 est un acide de Lewis existe sous la forme d'un dimère B_2H_6 .

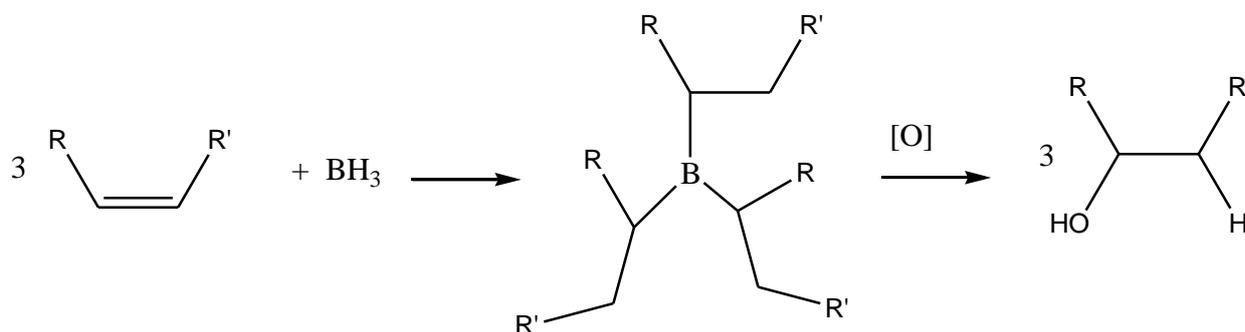


La réaction d'hydroboration suivie une réaction d'oxydation correspond à l'addition d'une molécule d'eau sur un alcène.

Exemple :



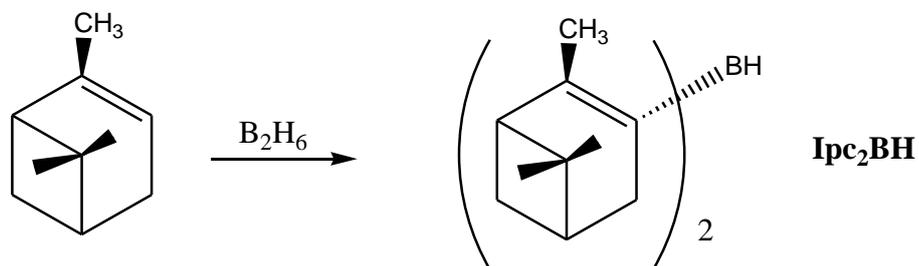
La réaction d'hydroboration est réaction d'addition de type syn. Cette réaction est stéréosélective. Cette réaction peut donner un trialkylborane.



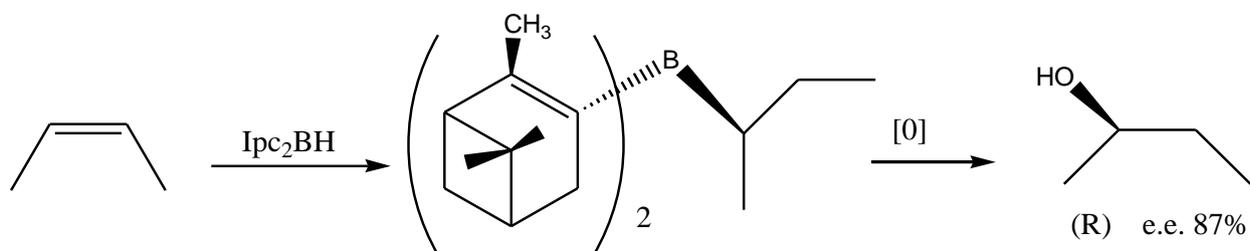
Plusieurs alkylboranes optiquement actif (chiral) sont utilisés dans l'induction asymétrique.

1.1. Diisopinocampheylborane " Ipc_2BH "

Ce réactif est formé à partir d'une réaction de α -pinène et diborane, il utilisé pour l'hydroboration des oléfines Z-1,2-disubstitués.



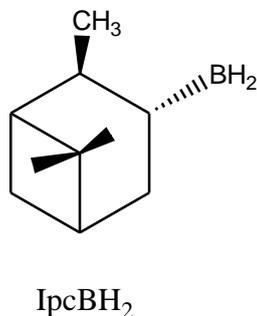
Exemple : Hydroboration de Cis-but-2-ène



Le mécanisme de diastéréosélectivité de la réaction de hydroboration des oléfines par Ipc_2BH peut être représenté selon le schéma suivant :

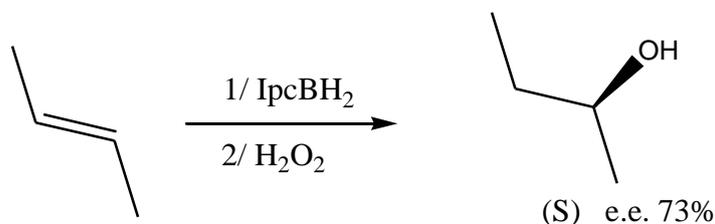
1.2. Monoisopinocampheylborane IpcBH₂

Ce réactif chiral est utilisé pour l'hydroboration des oléfines E-1,2-disubstitués ou trisubstitués.

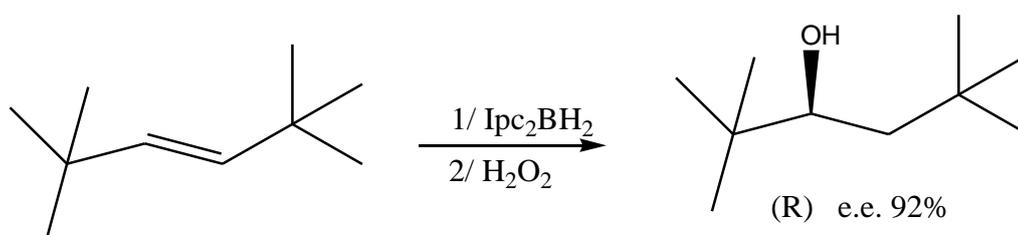


Exemples :

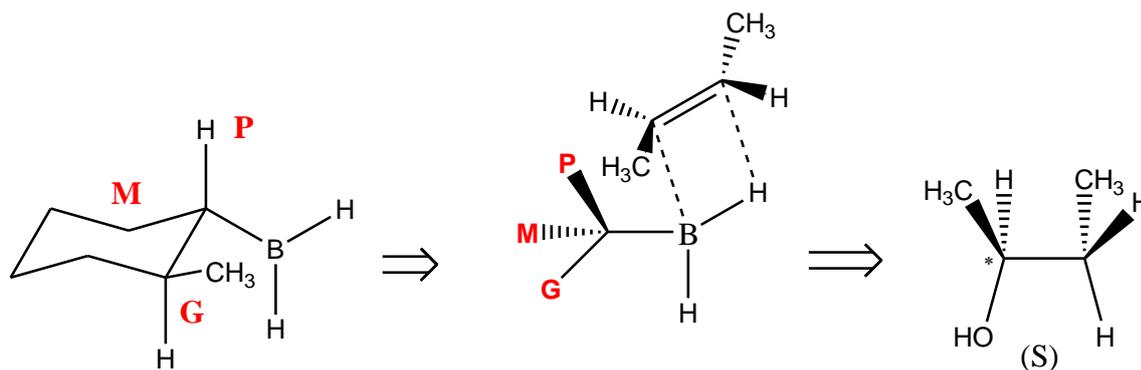
1/



2/ Hydroboration de Trans-2,2,5,5-tetraméthyl-3-hex-3-ène



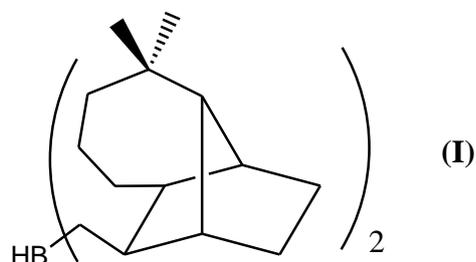
Le mécanisme de diastéréosélectivité de la réaction de hydroboration des oléfines par Ipc₂BH₂ dans l'exemple 1 peut être représenté selon le schéma suivant :



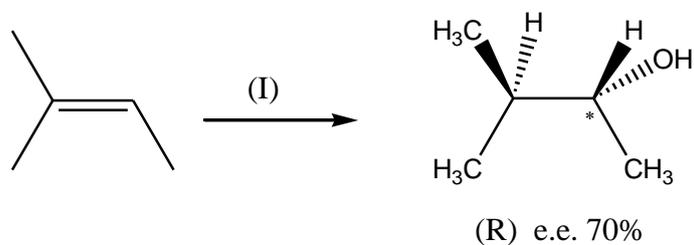
1.3. Dilongifolylborane

Ce réactif chiral est utilisé pour l'hydroboration des alcènes Z-1,2-disubstitués ou trisubstitués.

Le bore attaque sur la face la moins encombrée de l'alcène.

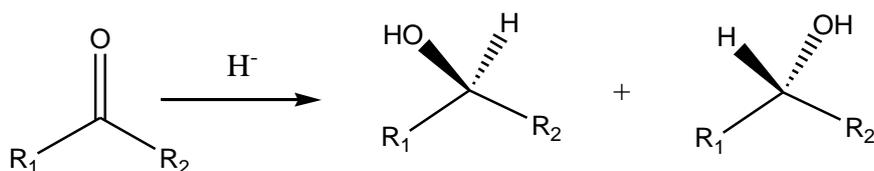


Exemple



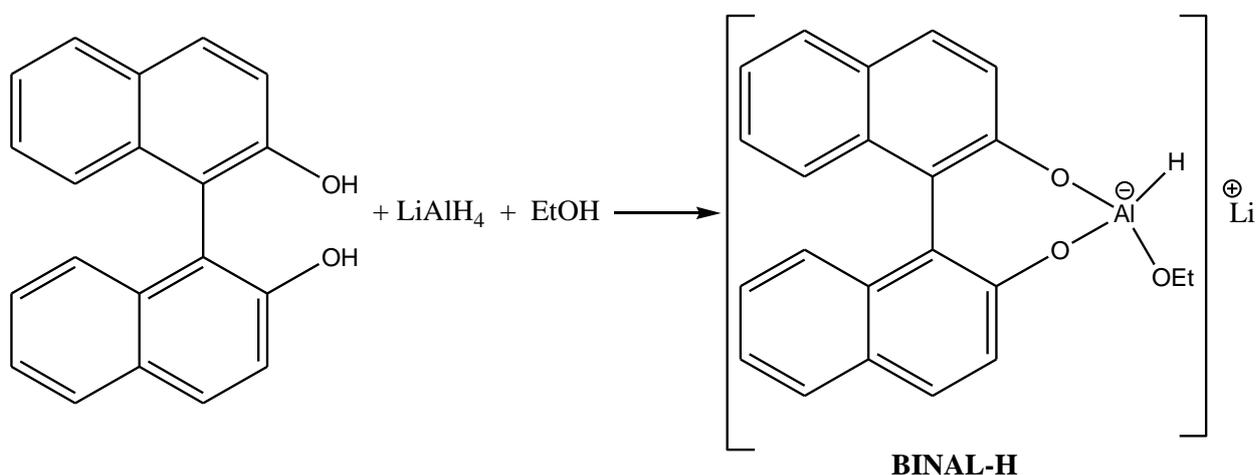
2. Réduction asymétrique des cétones

L'utilisation des agents de réduction chiraux augmente la stéréosélectivité de réaction de réduction. Parmi ces agents on trouve le BINAL.H et les boranes.



BINAL-H

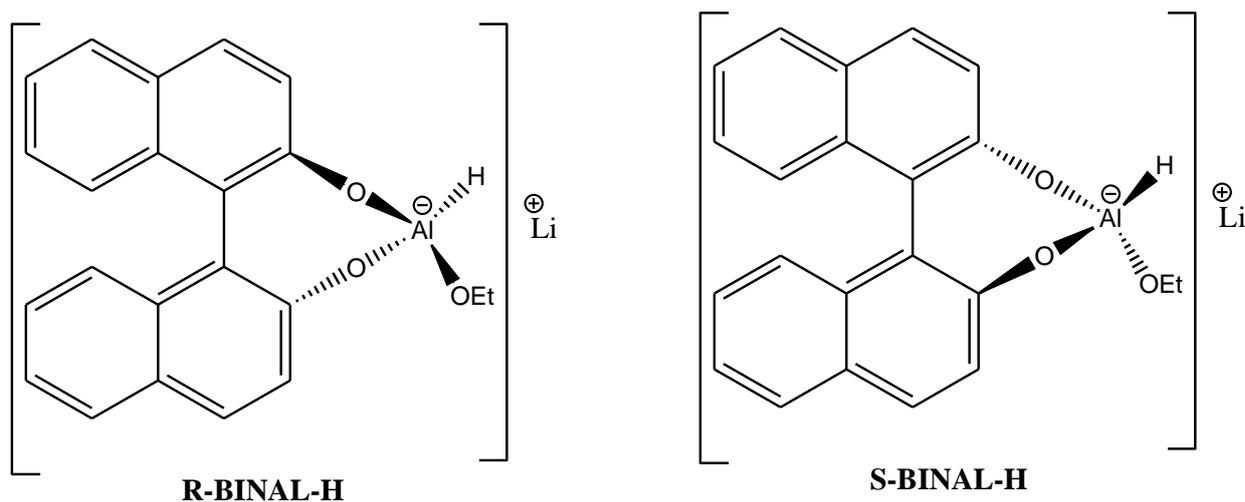
Est un réactif chiral utilisé dans la réduction des dérivés carbonyles. Il est préparé à partir de l'addition de LiAlH_4 sur le (R) ou (S)-binaphtol et l'éthanol.



On peut distinguer deux types de ce réactif chiral :

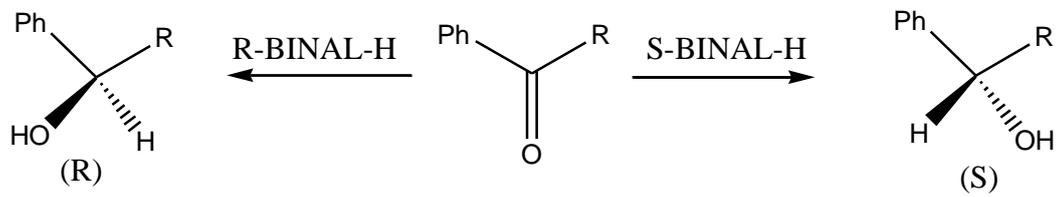
R-BINAL-H qui donne un centre asymétrique de configuration absolue R.

S-BINAL-H qui donne un centre asymétrique de configuration absolue S.

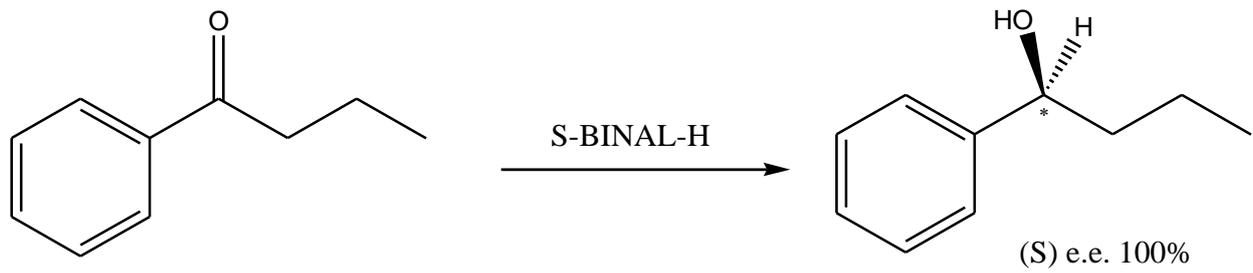


Exemples

1/



2/



3/

