

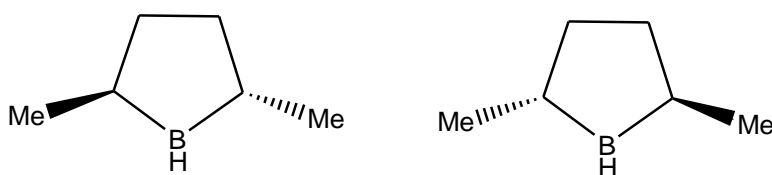
## Chapitre N° :05

### Réactions de réduction de cétones catalysées

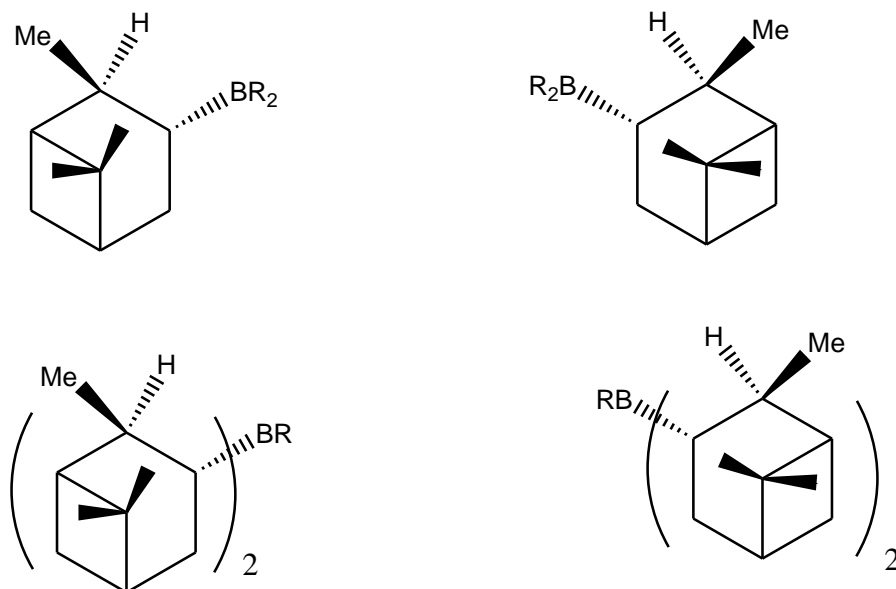
#### 1- Réaction de réduction des cétones par les boranes

Deux types de boranes sont utilisés :

**Type 1** : les réactifs où l'hydrure est transféré et lié au atome de bore.

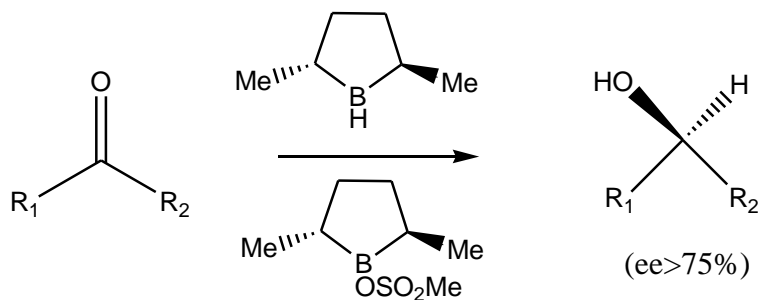


**Type 2** : les réactifs où l'hydrure est transféré est lié à un atome de carbone en position  $\beta$  de l'atome de bore.



- *Les boranes de type 1 :*

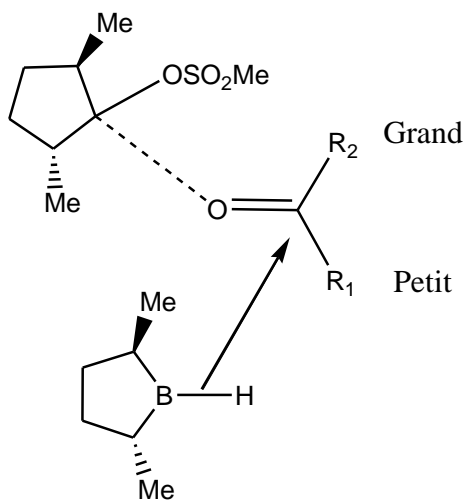
Le 2,5-diméthylborolane est utilisé en présence d'une quantité catalytique de son dérivé sous forme de mésylate.



$R_1$  : Me,  $C_5H_{11}$ ,  $C_6H_{13}$

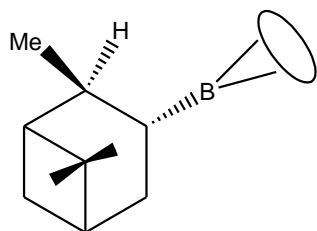
$R_2$  :  $PhCH_2$ ,  $tBuCH_2$ , isopr, i-Bu

L'attaque de borane s'effectue après activation de la cétone par le catalyseur.

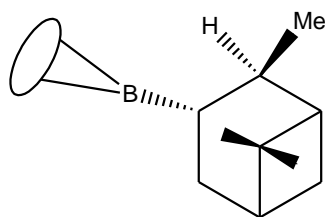


• *Les boranes de type 2 :*

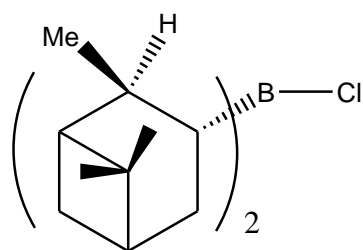
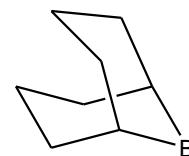
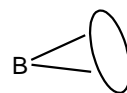
Les réactifs utilisés sont : Alpine borane et DIP-Cl.



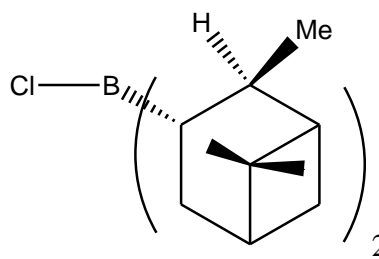
(R)-Alpine borane



(S)-Alpine borane

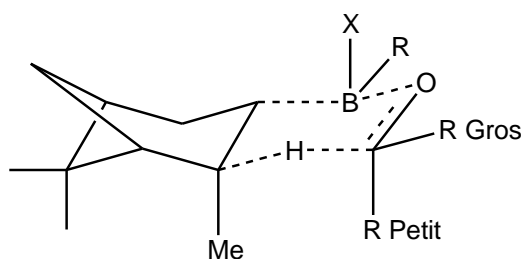


(R)-DIP-Cl

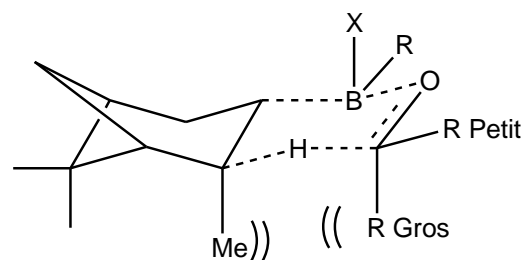


(S)-DIP-Cl

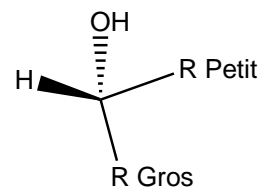
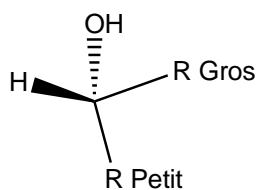
*Mécanisme de stéréosélectivité :*



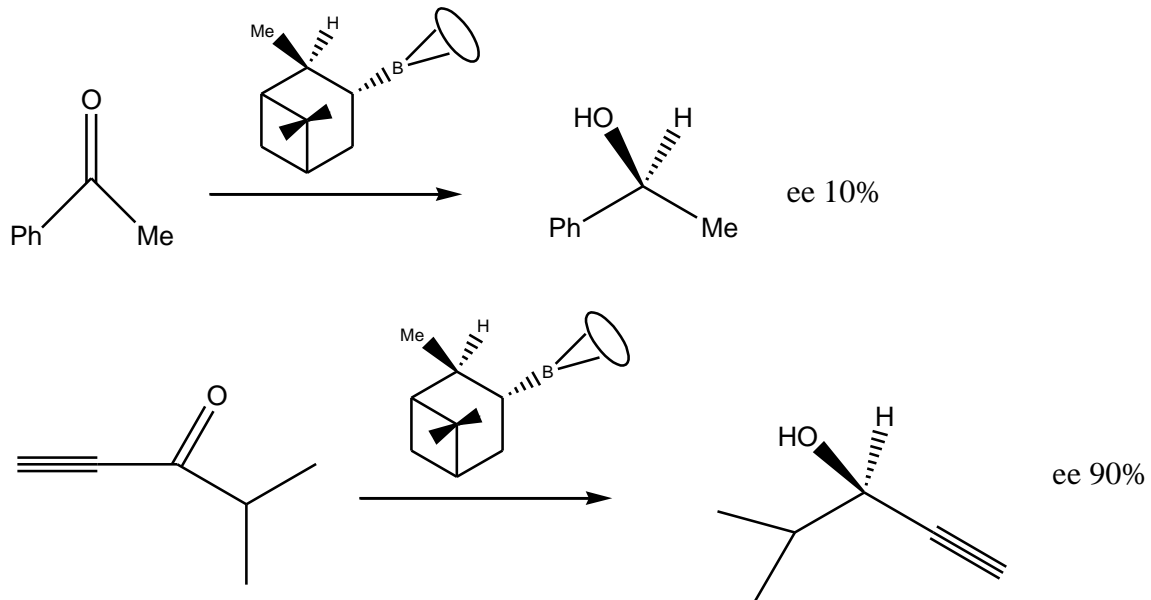
Plus stable



Gène stérique



**Exemple**

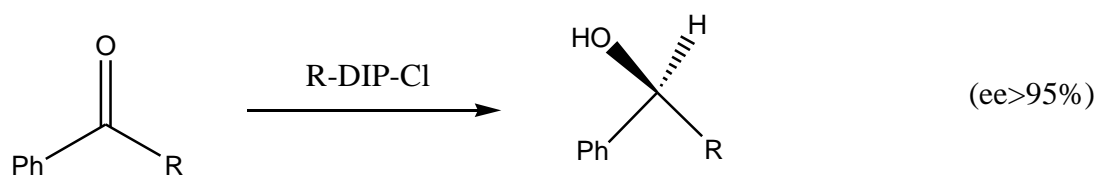
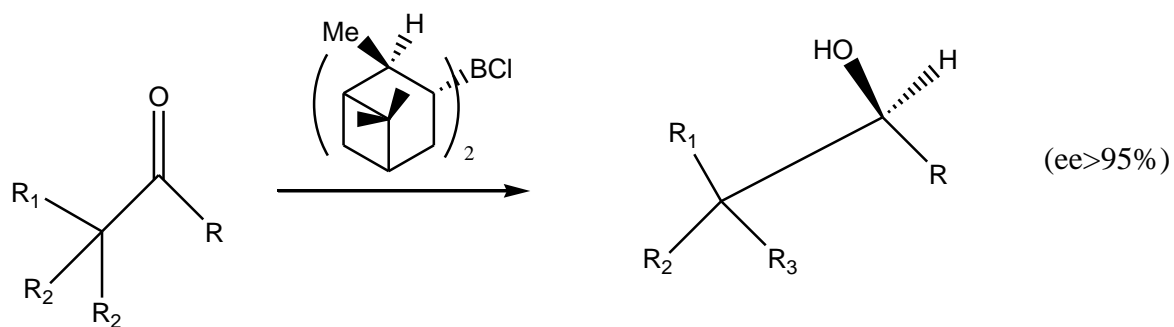


L'alpine est utilisé pour la réduction des  $\alpha,\beta$ -acétyléniques cétone,  $\alpha$ -cétoster et  $\alpha$ -halogénocétone avec un excellent excès énantiomérique. Les dialkylcétones prochirales sont des mauvais substrats.

Dans le cas de DIP-Cl, la présence de Cl porter par le bore augmente le pouvoir réducteur de l'espèce.

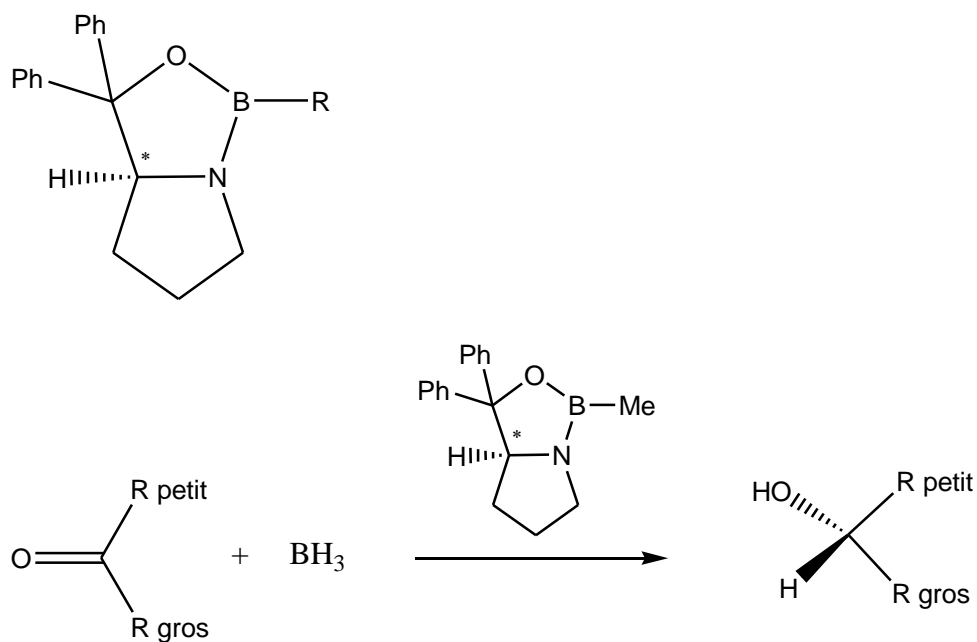
Le DIP-Cl est plus réactif que l'Alpine borane et devient le choix pour la réduction des dialkylcétones.

Exemple

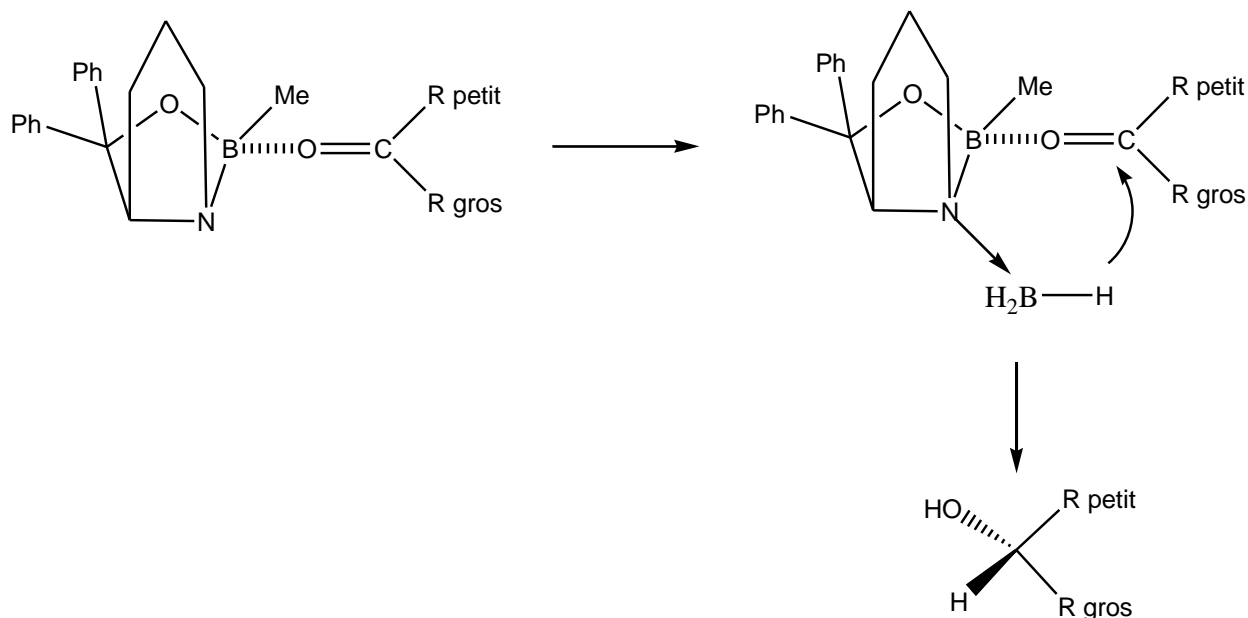


## 2. Réaction de Corey-Itsuno (CBS) « Corey-Bakshi-Shibata »

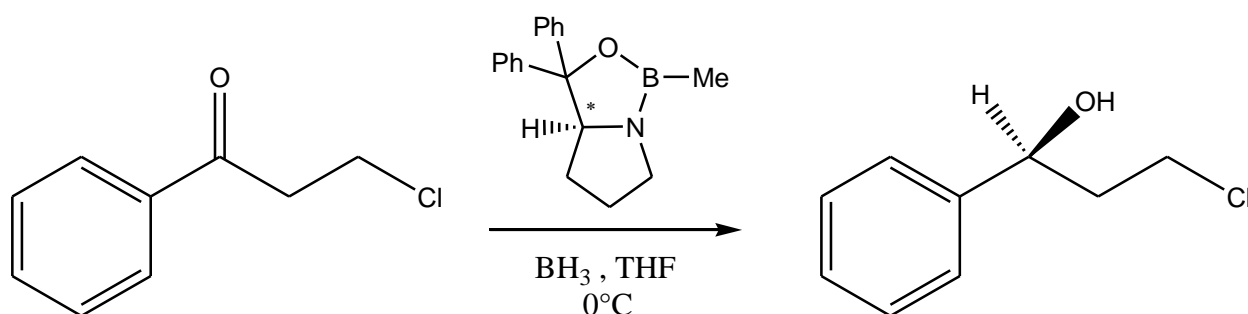
Cette réaction basée sur l'utilisation d'un agent de réduction achirale et un catalyseur chirale énantiomériquement pure (oxazaborolidine).



*Mécanisme :*



Exemple

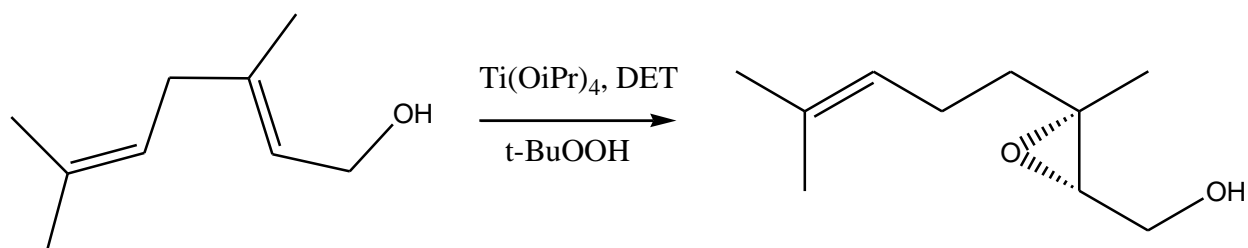


### 3- Epoxydation asymétrique des alcools allyliques « Epoxydation de Sharpless »

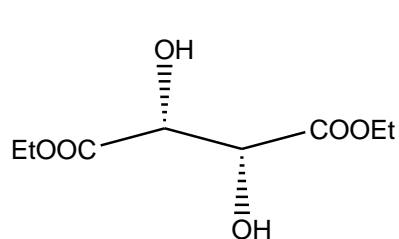
L'époxydation de Sharpless est une réaction énétiosélective qui permet de préparer des 2,3-époxyalcools à partir des alcools allyliques primaire ou secondaire.

Cette réaction s'effectue à basse température. L'énantiosélectivité de cette réaction est assurée par un catalyseur à base de tétraisopropoxyde de titane  $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$  en présence d'un agent chirale DET « tartrate de diéthyle (+) ou (-) » et avec tert-butylhydroperoxyde (t-BuOOH).

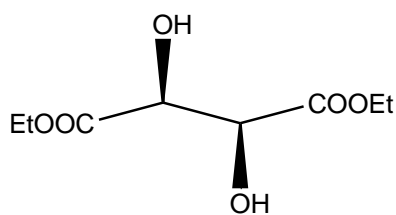
Les Z oléfines disubstitués sont moins réactifs et sélectifs.



l-(+)-tartrate donne une époxydation en bas de face d'oléfine et d-(-)-tartrate se fait dans le sens opposé.



l-(+)-diéthyltartrate



d-(-)-diéthyltartrate

