

Exercice : Induction asymétrique par hydroboration (D'après e3a et ENS)

1. Les alkylboranes issus de l'action de l'hydrure de bore (ou borane) sur un alcène peuvent être isolés. Dans le cas d'un alcène encombré, on peut facilement s'arrêter au dialkylborane qui peut ensuite être utilisé comme réactif d'hydroboration d'un alcène.

1.a. Donner la structure du dialkylborane obtenu par réaction de l'hydrure de bore sur le 2-méthylbut-2-ène.

1.b. Quel est l'intérêt de ces dialkylboranes dans une hydroboration, par rapport au borane ?

2. Un des défis de la synthèse organique est de favoriser l'obtention d'un énantiomère (et non d'un mélange racémique) à partir d'un substrat achiral. On dit alors qu'il y a « induction asymétrique ».

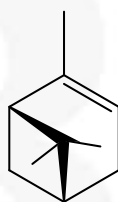
2.a. Pour un mélange contenant deux énantiomères aux concentrations respectives notées $[+]$ pour le composé dextrogyre et $[-]$ pour le composé lévogyre, l'excès énantiomérique ee , qui s'exprime en pourcentage, est défini par :

$$ee = \frac{[+] - [-]}{[+] + [-]} \times 100$$

Calculer ee pour un mélange racémique, pour un énantiomère pur, puis pour un mélange 90/10.

2.b. En vous appuyant sur l'exemple du 2-méthylbut-2-ène, expliquer pourquoi une hydroboration « normale » donne un mélange racémique.

3. L' α -pinène (structure indiquée ci-dessous), un des principaux composés de l'essence de térébenthine, fait partie du « pool chiral » (composés naturels optiquement actifs et peu onéreux).



α -pinène

3.a. Combien d'atomes de carbone asymétriques possède l' α -pinène ? Combien existe-t-il de stéréoisomères de configuration ?

3.b. Sans s'intéresser à la stéréochimie, donner la formule semi-développée du dialkylborane **A** obtenu par action du borane sur l' α -pinène.

3.c. L'action de l'eau oxygénée en milieu basique sur **A** conduit à un alcool **B**. L'hydroboration de l' α -pinène est stéréosélective à plus de 99 %. Dessiner le stéréoisomère de configuration majoritairement obtenu et justifier.

4. Le dialkylborane **A** est un des réactifs les plus efficaces pour l'induction asymétrique. Ce dernier réagit avec le 2-méthylbut-1-ène, pour donner, après hydroboration, un alcool possédant un excès énantiomérique de 21 % en stéréoisomère (R). Dessiner ce stéréoisomère en projection de Cram et calculer les pourcentages de chaque énantiomère.

[Correction en vidéo](#)

