

LC 9 : Alcynes

Éléments imposés : hydroboration, réaction de couplage

Niveau : fin L2, début L3

Prérequis :

Bibliographie : Rabasso I, ICO, synarchive, Rabasso II, Clayden

Introduction pédagogique :

Difficultés : réactivité particulière des alcynes, ne pas confondre avec alcènes

Introduction

I. Généralité sur les alcynes

A. Réactivité

cf Rabasso tome I p.121

Acidité d'un alcyne vrai, pKa associé environ 25.

Structure tridimensionnelle linéaire.

Origine de réactivité : électronégativité supérieure à celle des carbones sp², ICO p.263

B. Formation des alcynes

En laboratoire : double élimination de dihalogène. Ecrire mécanisme avec 2 éliminations E2.

Besoin de 2 équivalents de base. Clayden p.398

II. Réactions de couplage

déf Wiki : association de 2 radicaux hydrocarbures

A. Alkylation d'un ion alcynyle

Exploitation de l'acidité du proton de l'alcyne terminale, ICO p.278

B. Couplage de Sonogashira

Couplage entre alcyne terminal et dérivé halogéné, catalysée par Pd

Principe Rabasso II p.434, exemples synarchive, Clayden p.1087

(Autres couplages possible Glaser et Eglinton, radicalaires, ICO p.279)

III. Aménagement fonctionnel sur un alcyne

A. Addition électrophile

Comme les alcènes : mêmes réactions mais possibilité d'addition multiples.

Hydroboration, anti Markov-Nikov, obtient énol qui devient cétone, ICO p.268 (borane encombré permet de ne réaliser qu'une addition)

B. Réduction

- Hydrogénation catalytique, principe Rabasso II p.247, ICO p.264, totale si catalyseur Pt, Pd/C... partielle si catalyseur de Lindlar → chimiosélectivité et stéréosélectivité syn

ou

- Réduction par les métaux dissous, exemples ICO p.276, mécanisme Rabasso I p.232 → stéréosélectivité anti

Ouverture sur un couplage pas abordé