

Homocouplage oxydant du phénylacétylène*

.....

A propos de la réaction

Plusieurs produits naturels contiennent des polyynes conjugués comme par exemple les antifongiques. Ils sont aussi utilisés comme intermédiaires de synthèse ou dans des matériaux électroniques ou optique.

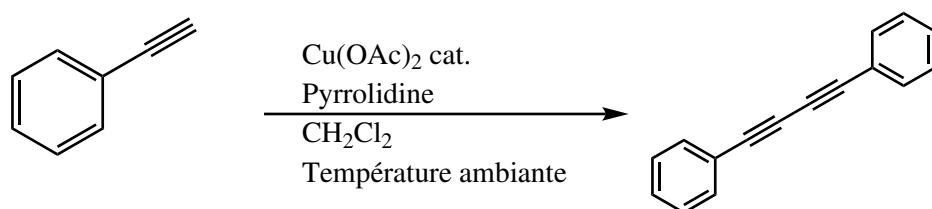
Intérêts :

- Ne pas utilisé du palladium, plus cher que les sels de cuivre
- Pas de nécessité d'utiliser un excès d'oxydant
- Conditions de températures raisonnable (réaction décrite 3h à température ambiante)

Inconvénients :

- Les catalyseurs au cuivre ont un faible turnover number

Equation de la réaction



Le 1,4-diphénylbutadiyne est un solide blanc qui cristallise sous forme de paillettes.

Données

Réactifs/Produits	Masse molaire (g/mol)	$m_{pesée}/V$	n	T_{fus}
Phénylacétylène	102.1	439 μ L	4 mmol	-45 °C
Pyrrolidine	71.1	328 μ L	4 mmol	-63 °C
Acétate de cuivre (II) monohydraté	182	73 mg	0.4 mmol	
Dichlorométhane	84.9	10 mL	-	
1,4-diphénylbutadiyne	202			85-86 °C

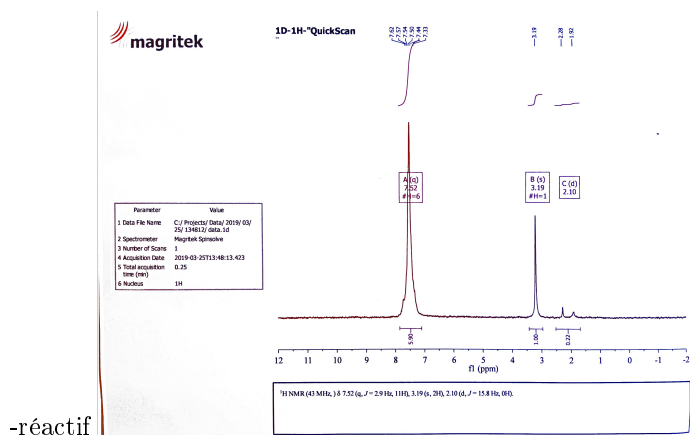
*Efficient Copper (II) Acetate Catalyzed Homo- and Heterocoupling of Terminal Alkynes at Ambient Conditions, *Synthesis* 2010 No.20, 3461-3466

Protocole

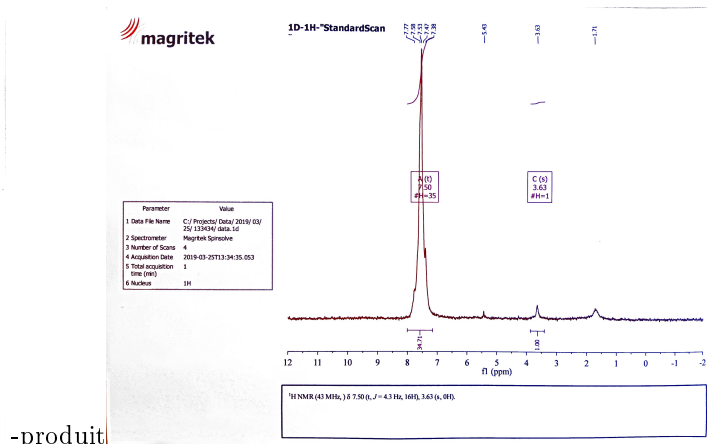
- Dans un ballon de 50 mL :
 - Acétate de cuivre
 - Dichlorométhane
 - Pyrrolidine ¹
 - Phénylacétylène
- Agiter 1h à température ambiante ²
- CCM
- Passer le brut réactionnel à l'évaporateur rotatif
- Filtration sur colonne de silice³ (pas plus de 4 cm suffisent) : cyclohexane
- Contrôler la présence du produit en sortie de colonne⁴ puis réunir les fractions dans un ballon.
- Évaporer le filtrat à l'évaporateur rotatif.
- Laver ou recristaliser au méthanol froid.
- Récupérer le solide et le passer à l'étuve.

Notes expérimentales

- CCM testée avec éluant 100% cyclohexane
- Banc Kofler : $T_{fus} = 86^{\circ}\text{C}$ (86-87°C lit.)
- RMN :



-réactif



-produit

- IR produit symétrique avec moment dipolaire nul
- Aspect : aiguilles blanches
- Rendement : environ 20%

¹La solution passe de bleue claire à bleue sombre, caractéristique de la complexation entre la base et l'acétate de cuivre

²Un précipité jaune apparaît rapidement : possiblement de l'acétate de pyrrolidinium

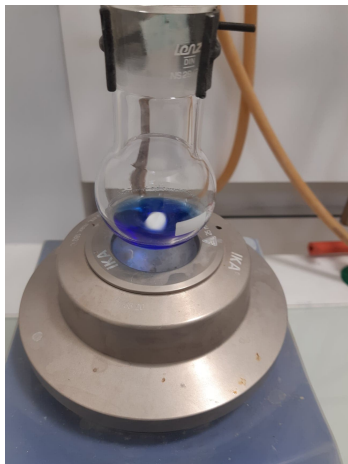
³La silice permet de retenir les sels de cuivre et le solide jaune

⁴Par CCM

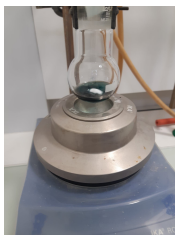
Catalyse par le cuivre

Analyse spectroscopique UV visible du filtrat bleu/vert et du mélange acétate de cuivre monohydraté/pyrrolidine : à faire

Allure d'évolution de la couleur :



- Base + sel de cuivre



- Base + sel de cuivre + phénylacétylène



- Filtrat
- Analyse UV Vis 400-800 nm du surnageant : $\lambda_{max} = 606nm$ avant l'ajout de phénylacétylène et en fin de réaction.

- Proposition de mécanisme radicalaire :

