

Fiche 1

Fonction chimique : alcènes et alcynes

Remarque Les fiches « Fonction chimique » sont des compléments aux fiches de M. LECONTE.

Ressources utilisées

— Plans et fiches de M. LECONTE, que je remercie

Tutorat sur les alcènes avec M. MOSSER

Pour un titre « Les alcènes » avec élément imposé « Hydroboration », les plans proposés étaient les suivants :
À un niveau L2

1. Généralités sur les alcènes
2. Hydratation et halogénéation (MARKOVNIKOV)
3. Hydroboration (anti-MARKOVNIKOV)

permettant de faire étape par étape l'hydroboration (attention, en fin de leçon, donc risqué en terme de temps à y passer).

Remarque Attention, l'hydrohalogénéation n'est pas une réaction rédox, mais la (di)-halogénéation en est une !

Un plan plus tourné vers la synthèse totale, mais qui serait toujours L2 :

1. Aménagement fonctionnel des alcènes (de l'alcène à l'alcool)
 - (a) Position du problème : régiosélectivité
 - (b) Différentes stratégies : hydratation et hydroboration
2. Construction de squelette carboné à partir d'alcènes (DIEL-ALDER par exemple)

Introduction

Les alcynes et les alcènes font partie des composés insaturés, qui de fait présentent une réactivité intéressante pour la fonctionnalisation mais aussi, par le biais de certains couplages, pour la construction du squelette carboné.

Alcènes

Pédagogie Cours sur les alcènes qu'on pourrait donner à un niveau de L2 : de nombreuses choses à voir, accessible avant la L3 et qui sont essentiels (DIELS-ALDER notamment!).

1.1 Préparation des alcènes

1.1.1 β -élimination

1.1.2 Réaction de WITTIG

1.2 Propriétés d'oxydoréduction des alcènes

1.3 Aménagement fonctionnel des alcènes

1.3.1 Hydratation

1.3.2 Hydroboration

Remarque Possibilité de coupler ces deux parties, positionner le problème de la régiométrie (que l'on peut avoir évoquer plus haut : alcènes par nature deux sites réactifs en un!).

1.3.3 Hydrohalogénéation et halogénéation

1.4 Modification du squelette carboné à partir d'une fonction alcène

1.4.1 Réaction de DIELS-ALDER

1.4.2 Métathèse des alcènes

On pourrait proposer alternativement :

1. Présentation des alcènes
 - (a) Structure de la double liaison
 - (b) Propriétés physiques et spectroscopiques
2. Utilisation en chimie organique
 - (a) Formation
 - (b) Utilisation, réactivité

Alcynes

Pédagogie Cours sur les alcynes et leur réactivité serait à porter au niveau L3. Il y aurait donc de nombreux pré-requis puisque la réactivité des alcynes est appliquée en chimie industrielle, s'appuie sur des réactions organométalliques...

Remarque Attention, certaines sources disent parfois que les alcynes sont plus nucléophiles que les alcènes ; ce n'est pas ce qui est reporté dans le CHAQUIN, qui donne les orbitales frontalières et les énergies associées p. 117 pour l'acétylène (et avant pour l'éthylène).

Passage de M. LECONTE, en 40 min.

Introduction pédagogique

Les pré-requis sont les suivants, pour une leçon de niveau L3 :

- Réactivité en chimie organique [L2]
- Chimie orbitale [L2]
- Addition électrophile sur les alcènes [L2]
- Réduction des alcènes [L2]
- Sélectivité [L2]
- Catalyse [L3]
- Aménagement fonctionnel [L3]
- Réactions radicalaires [L3]
- Chimie industrielle [L3]
- Synthèse totale [L3]

Une catégorie de molécule déjà connue par les élèves, qui savent comment les repérer dans les spectroscopies usuelles ; on parlera peu de généralités et plus de réactivité et de leur préparation.

Leur réactivité est proche de celle des alcynes, mais certaines notions plus difficiles sont nécessaires, ce qui place la leçon au niveau de L3. Aussi, l'élément imposé sur les réactions de couplage permet d'ancrer cette leçon dans un cadre de synthèse totale.

Réaction de couplage définie par *Wikipédia* : association de deux hydrocarbures.

Première partie sur la formation des alcynes, puis partie sur le couplage et donc l'utilité pour la construction du squelette carboné.

Séquence sur la réactivité fonctionnelle, en L3 on pourra aller plus loin que ce qui aura déjà été fait : les aromatiques, les amines...

Difficultés Les difficultés sont : de bien voir quelles différences existent entre les alcynes et les alcènes et savoir isoler une réactivité fonctionnelle à partir d'exemples globaux (à partir d'une synthèse totale par exemple).

Séances de TD sur des synthèses totales et à trous. Réécriture de mécanismes déjà vus et écriture de mécanisme analogue. En TP, on peut envisager l'homocouplage du phénylacétylène, catalysé par du cuivre II.

4.5 min

Introduction

Projection

Exemples (**Source** : Drouin (pp. 262-263)).

Projection

OF de l'éthène et de l'acétylène, CHAQUIN, p. 117.

Nucléophilie et propriété du couple alcyne/alcynyle. Lien avec la synthèse totale dans la suite.

Objectifs Connaître des méthodes de préparation des alcynes.
Connaître la réactivité des alcynes.

1.5 Préparation des alcynes

1.5.1 Synthèse industrielle de l'acétylène

Intérêt de l'acétylène : précurseur de nombreuses molécules organiques.

Projection

Deux voies de synthèse de l'acétylène : à partir du calcaire ou à partir du méthane.

1.5.2 Un exemple de synthèse au laboratoire

Projection

VOLLHARDT (p. 577), double élimination pour conduire à l'alcyne

Présenter le mécanisme : en partant du composé dibromé, élimination par l'amidure en anti, obtention de double liaison C-C, bromée. Ensuite, seconde élimination par l'amidure de l'halogène cette fois ci, menant à l'alcyne terminal.

Remarque Insister sur la justification et la nécessité de trois équivalents de base.

15 min

1.6 Réactions de couplage faisant intervenir des alcynes

Couplage : assemblage de deux fragments hydrocarbures.

1.6.1 Alkylation d'un ion alcynyle

Projection

VOLLHARDT (p. 578), déprotonation par BuLi puis substitution nucléophile sur un halogénoalcane.

Remarque On peut aussi voir cette voie de synthèse comme une autre voie de synthèse des alcynes.

Projection

Dinémycine A, NICOLAOU (p. 90).

1.6.2 Couplage de SONOGASHIRA

20 min

Années 70 : essor des couplages palladocatalysés. Prix NOBEL en 2010 à HECK, SUZUKI et NEGISHI.

Projection

Couplage de SONOGASHIRA pour la dinémycine A dans le NICOLAOU (p. 86).

Projection

Cycle catalytique du couplage de SONOGASHIRA, voir KÜRTI (p. 424).

Rôle de chaque espèce, présentation des étapes.

1.7 Aménagement fonctionnel sur un alcène

Réactivité proche des alcènes, faire des parallèles.

1.7.1 Addition électrophile sur un alcyne

Halogénéation, hydratation, **hydroboration** (ici présentée)...

Projection

Hydroboration, DROUIN ; polyhydroboration !

Différence avec les alcynes : possibilité de polyhydroboration, sauf si le borane utilisé est très encombré.

Projection

VOLLHARDT (p. 586), alcool le moins substitué, aldéhyde obtenu.

1.7.2 Réduction des alcynes

28 min

Hydrogénation catalytique

Projection

Hydrogénation totale, DROUIN (p. 264).

Projection

Hydrogénation partielle, DROUIN (p. 264).

Catalyseur de palladium supporté sur carbonate de calcium ou sulfate de baryum, empoisonné par acétate de plomb et quinoléine.

Remarque Insister sur chimio ET stéréosélectivité.

Réduction par les métaux dissous

Projection

VOLLHARD (p. 580), menant à l'alcène (E).

Grande stéréosélectivité, inverse de la précédente; elle s'explique par le mécanisme que l'on présente : initialement, alcyne réagit avec le sodium dissous : premier SET ; addition de l'anion sur l'ammoniac ; second SET ; seconde addition sur l'ammoniac.

36 min

Conclusion

Projection

Slides bilan : Synthèses industrielles *versus* synthèses au laboratoire.

Réactivité : acidité de l'hydrogène terminal *versus* richesse de la liaison en électrons.

Questions

| Questions | Réponses |
|--|---|
| Signatures spectroscopiques particulières : lesquelles ? en RMN ou IR ? | En IR deux signatures caractéristiques : s'il est terminal, C-H au delà de 3000 cm^{-1} , et C-C triple entre 2000 et 3000 cm^{-1} , région spécifique aux liaisons triples ; en RMN, repérer l'alcyne terminal aux alentours de 3 ppm, si le solvant ne permet pas d'échange |
| Et en RMN du carbone ? | Ça sort quasiment immédiatement après le pic de CDCl_3 , entre 90 et 100 ppm. |
| Et en IR, la bande de la triple liaison est-elle intense, et pourquoi ? | Bande peu intense car règles de sélection ne favorise pas cette variation : moment dipolaire faible. |
| $\text{p}K_a$ de l'acide... à nuancer... Comment on mesure un $\text{p}K_a$ si grand, dans l'eau ? | Mesure dans un autre solvant que l'eau et on le rapporte à la déprotonation d'une autre espèce dans l'eau. |
| Dans la partie de la synthèse des alcènes : la coke, qu'est-ce que c'est ? | Forme allotropique du carbone, semblable au charbon mais chargée en impuretés elles-mêmes calcinés. |
| Sur le mécanisme de double élimination, erreur, c'est un composé dibromé ! | |
| D'autres méthodes de synthèses organiques d'alcynes ? Sans alcènes ? | COREY-FUCHS. |
| Autre exemple d'alkylation, où on utilise du sodium et non des ions lithium ? (pas spécifique aux alcynes) | Couplage de WURST. |

| | |
|--|---|
| Retour sur la double élimination : on a pas de problème de régio-sélectivité... c'est pas envisageable ici ? Qu'est-ce qui fait qu'on a pas de problème dans l'exemple projeté ? | Molécule symétrique... effet inductif du brome... |
| Sur le couplage de SONOGASHIRA, le cycle : dans le cas où l'on utilise du Pd II, qu'est-ce qui rend la réduction possible ? | L'amine peut jouer ce rôle. La phosphine aussi. Une chose mentionnée : palladium 0 en faisant de l'homocouplage des alcynes terminaux... |
| Quels sont les autres couplages d'alcynes ? | Un couplage de GLÄSER ou sa variante d' EGLINGTON, aussi hétérocouplage de CADIOT-CHODKIEWICZ. |
| Pourquoi on utilise plus souvent du Pd II que du Pd 0 du coup ? Si on a déjà ce problème d'activation... | Dans son stockage, dégradation et empoisonnement. |
| Est-ce qu'on a vraiment fait le tour des couplages avec les alcynes ? | Cycloadditions (DIELS-ALDER), réaction ou couplage alcyne-azide catalysée par le cuivre : la chimie Click ! Équivalent thermique, réaction de HUISGEN, TRÈS IMPORTANTE EN CHIMIE MODERNE ASKIP. |
| Encombrement et sélectivité anti-MARKOVNIKOV... c'est vraiment l'encombrement qui permet de déduire ça ? | |

Debrief

- Le plan est très bien, orienté sur un aspect organique.
- Les seuls éléments inorganiques ont été abordés en introduction, mais ont été réutilisés dans les autres parties... C'est un choix, mais un autre choix aurait pu être de faire une première partie sur la spécificité des alcynes, nature électronique, par rapport aux alcènes et alcanes...
- Attention, on privilégie bien le terme d'orbitales frontalières devant le jury de l'agrégation.
- Dans la réactivité, quelque chose à potentiellement mentionner, pourquoi pas en conclusion : tout ce qui concerne les polymères conducteurs (polyacétylène...), polymérisation radicalaire...
- Sur la conclusion, très très bien. Ajouter l'information de la stéréosélectivité de la réduction sur la diapo.