

Alcynes

Généralités

Les alcynes, ou composés acétyléniques, sont des produits qui possèdent une triple liaison c'est-à-dire 1 liaison σ (sigma) et deux liaisons π (pi). Il sera donc possible de faire des réactions d'addition sur une, voir les deux, insaturations de ce type de composés.

Comme pour les alcènes, les deux atomes de carbones reliés par une triple liaison sont plus proches que pour un alcane, mais sont aussi plus proches que pour un alcène. On a donc, en terme de distances, la relation suivante :

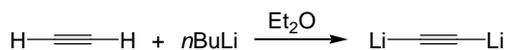
$$d_{C\equiv C} < d_{C=C} < d_{C-C}$$

Note importante : En ce qui concerne les composés acétyléniques on utilise une nomenclature qui permet de connaître, la position de la triple liaison, le long de la chaîne carbonée. On parle d'alcynes vrais dans le cas d'une triple liaison en bout de chaîne (les anglo-saxons utilisent le terme de *terminal alkynes*) Quand aux triples liaisons à l'intérieur d'une chaîne on utilise le terme d'alcynes disubstitués (les anglo-saxons parlent d'*internal alkynes*).

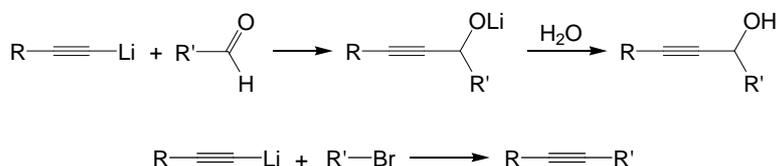
| Alcynes vrais <i>Terminal alkynes</i> | Alcynes disubstitués <i>Internal alkynes</i> |
|--|---|
| $\text{—C}\equiv\text{C—H}$ | $\text{—C}\equiv\text{C—}$ |

Acidité

Le pKa, c'est-à-dire l'acidité, d'un proton acétylénique se situe aux environs de 25, ce qui explique ça forte réactivité face aux bases fortes comme le BuLi. L'action du BuLi sur l'acétylène (le plus simple des alcynes, de formule C₂H₂), dans l'éther permet de déprotonner les deux hydrogènes de notre alcyne. Dans un autre solvant, le THF à -60°C par exemple, les conditions sont moins favorables et l'on arrache qu'un seul hydrogène.

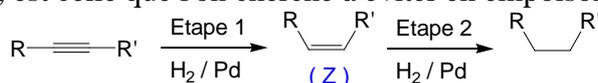


L'entité formée, peut réagir sur divers composés pour former des produits contenant une triple liaison :

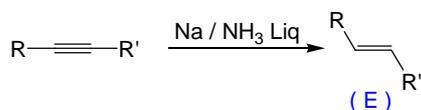


Réduction

- Réduction catalytique : Lors d'une telle réduction si on veut s'arrêter à l'alcène, il faut empoisonner le catalyseur. Pour cela il existe plusieurs méthodes telles que l'addition dans le milieu de quinoléine, de sulfate de baryum, ou bien encore d'acétate de plomb. L'étape 1 de cette réaction se fait avec de l'hydrogène et du Palladium. Lors d'une réaction catalytique, on forme l'alcène Z (cf les alcènes). L'étape 2, est celle que l'on cherche à éviter en empoisonnant le catalyseur.

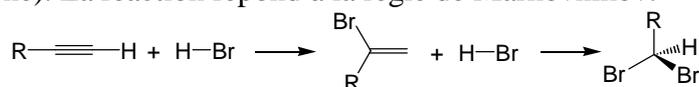


- Réduction chimique : La réduction chimique permet quand à elle de s'arrêter à l'alcène de configuration E. On peut la faire soit avec du Sodium dans l'ammoniaque (Na/NH₃ Liquide), soit avec du Lithium dans l'ammoniaque (Li/NH₃ Liquide). Ce qui nécessite de travailler à basse température, c'est-à-dire vers -40°C, de façon à ce que NH₃ qui est un gaz à température ambiante, se liquéfie.

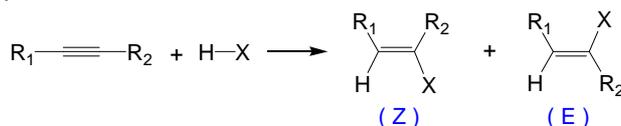


Additions électrophiles

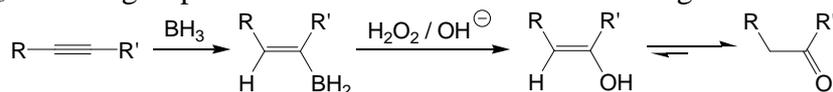
- Hydracide : Contrairement aux alcènes, sur les alcynes on peut ajouter 2 équivalents d'hydracide, de façon à obtenir le produit *gem*-dibromé (le préfixe *gem* signifie que les atomes de Brome sont sur le même carbone). La réaction répond à la règle de Markovnikov.



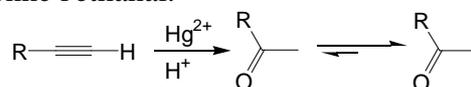
Ici on a fait l'addition sur un alcyne vrai, mais en faisant la même réaction sur un alcyne disubstitué, et en additionnant qu'un seul équivalent d'hydracide, on aboutit à un mélange d'alcènes Z et E. Les proportions sont variables, le composé E est favorisé pour des raisons thermodynamiques. (**Attention** : ici pour faire simple, exceptionnellement, on attribue la configuration Z et E en considérant que R₁ et R₂ sont les groupements prioritaires).



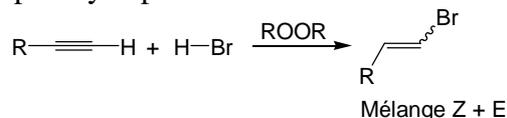
- Hydroboration : Là encore l'hydroboration se fait du côté le moins encombré, mais cette fois elle aboutit à la formation d'un énol dont la forme la plus stable est la forme cétone (voir la chimie des composés du Bore). **ATTENTION** : Ici, pour l'exemple, on utilise BH₃ mais il est préférable d'utiliser BR₃ avec un groupe R volumineux afin d'améliorer la régiosélectivité.



- Hydratation : L'hydratation se fait en présence de sels de mercure et donne un composé dont la forme énol aboutit à la fonction cétone qui est la plus stable. L'hydratation de l'acétylène (éthyne en nomenclature officielle) donne l'éthanal.



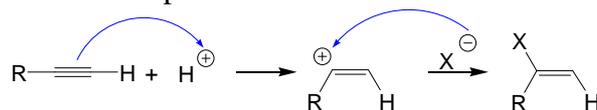
- Comme nous l'avons vu pour les alcènes, il est possible de faire une addition sur la triple liaison de façon à ce que cette addition soit de type anti-Markovnikov. Pour cela comme précédemment il faut travailler en présence d'un peroxyde pour faire un radical :



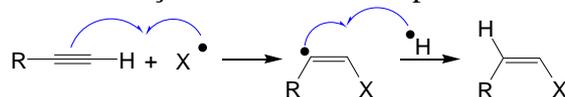
Séance de rattrapage pour ceux qui n'auraient pas bien suivi :

- Si on fait une addition d'hydracide sur une triple liaison, ou une double, et que cette addition répond à la règle de Markovnikov alors : Dans un premier temps on additionne H⁺ sur notre insaturation, il se

forme donc un carbocation (qui bien sûr doit être le plus stable possible). Puis ensuite Br⁻ vient taper sur le carbocation de façon à donner le produit final.



- Si on fait une addition d'hydracide sur une triple liaison, ou une double, et que cette addition est de type anti-Markovnikov alors : Dans un premier temps, avec le peroxyde on forme un radical X[•], qui va venir taper sur l'insaturation. Donc notre radical doit être lui aussi le plus stable possible. Puis H[•] viendra se mettre sur notre radical de façon à donner le composé final.



Conclusion : Dans un cas l'halogène "arrive en dernier" sur le substrat, alors que dans l'autre cas il "arrive en premier". Cette "légère" différence suffit à elle seule à expliquer la régiosélectivité de l'addition.

Isomérisation

Il est possible, au cours d'une réaction d'isomérisation, de passer d'un alcyne disubstitué à un alcyne vrai et réciproquement. Cette réaction d'isomérisation est rendue possible grâce à l'action de bases.

