

LES CAHIERS DE CHIMIE ORGANIQUE
POUR LES ÉTUDIANTS DE PRÉPA,
DES LICENCES FONDAMENTALES ET APPLIQUÉES

Cahiers disponibles sur
www.orgapoly.com

CAHIER 5
FONCTIONS CHIMIQUES
ET MECANISMES RÉACTIONNELS
« LES ALCYNES »

Hatem BEN ROMDHANE
Professeur
Université de Tunis El Manar
Faculté des Sciences de Tunis

Edition Septembre 2016



LES ALCYNES

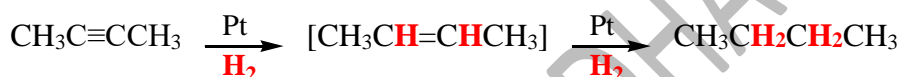
C_nH_{2n-2} (pour les composés acycliques)

C_nH_{2n-4} (pour les composés cycliques)

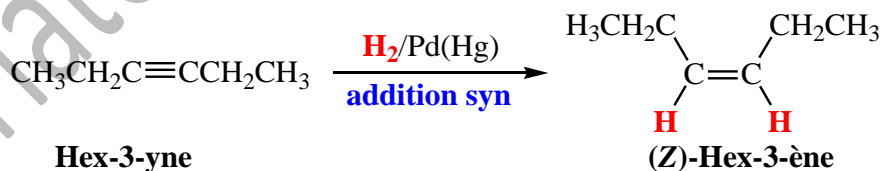
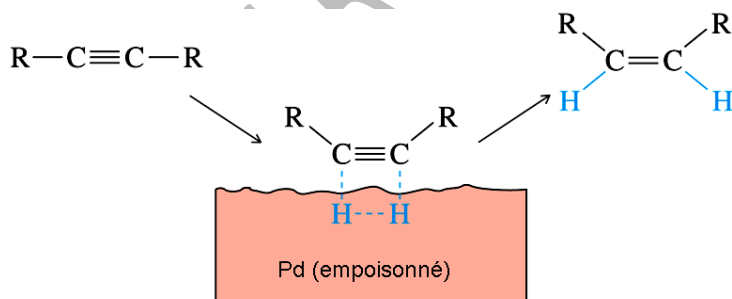
I - Hydrogénation catalytique des alcynes (addition de H_2)

À l'instar des alcènes, les alcynes peuvent également subir des réactions d'hydrogénation pour conduire aux alcènes ou aux alcanes correspondants. Selon le catalyseur utilisé les deux types d'hydrocarbures peuvent être obtenus. Le mécanisme est similaire à celui de l'hydrogénation des alcènes. Il s'agit d'une **addition syn**.

Quand le catalyseur est à base de Ni de Raney ou de platine sur charbon (Pt/C) les hydrogénations successives conduisent à l'alcane correspondant à l'alcyne de départ.

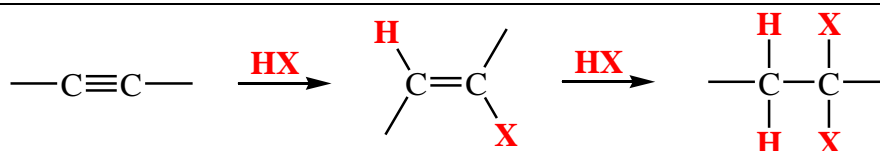


Cependant, dans le cas où le catalyseur est désactivé (par exemple, du palladium empoisonné par des traces de mercure : Pd/Hg, ou de Pb : catalyseur de Lindlar), la réaction s'arrête au stade de l'alcène. Par un mécanisme d'addition syn, l'alcène obtenu sera de **configuration Z**.



II - Hydrohalogénéation des alcynes (addition des acides protoniques H-X)

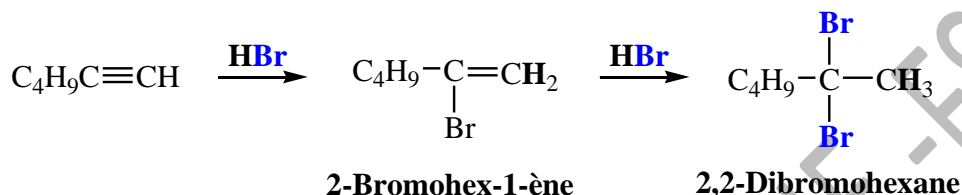
Les alcynes réagissent avec HCl ou HBr pour former les **haloalcènes** ou les **dihalogénures géminaux** (*gem*-dihalogénures) selon que l'un ou deux équivalents molaires de HX sont utilisés.



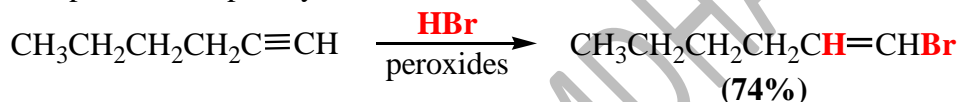
gem-Dihalogéné

Les deux additions conduisant aux haloalcènes ou aux dihalogénures géminaux sont **régio-sélectives** et **suivent la règle de Markovnikov**.

L'hydrogène de HX se fixe sur le carbone le plus hydrogéné.



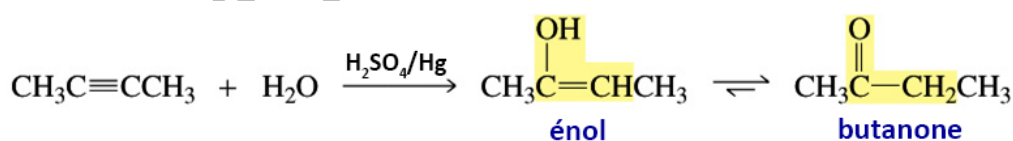
L'addition de HBr sur un alcyne peut se faire aussi selon un mécanisme radicalaire anti-Markovnikov en présence de peroxydes



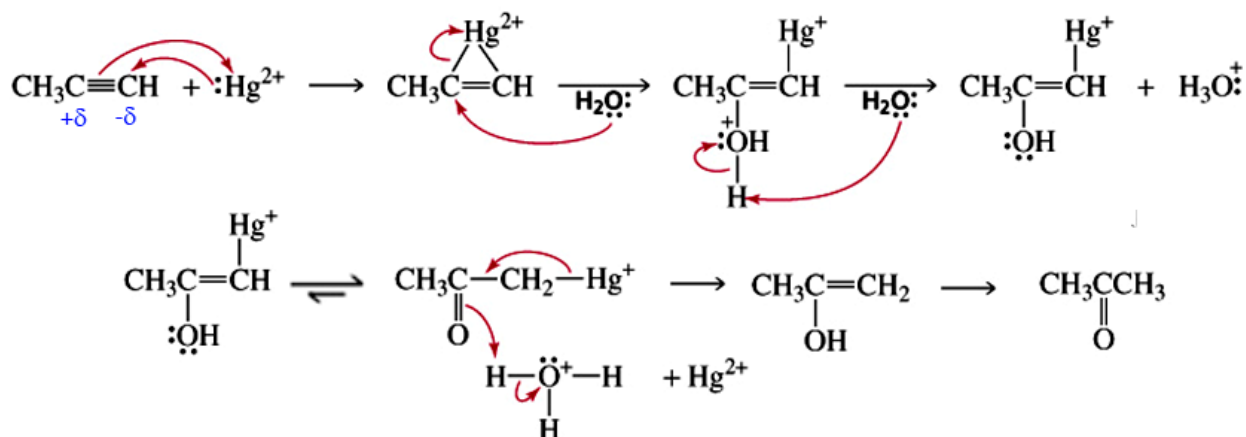
III - Hydratation des alcynes catalysée par les ions Hg^{2+}

Dans le chapitre des alcènes, nous avons vu que l'eau peut s'additionner sur la double liaison en présence de catalyseurs acides comme H_2SO_4 . La même réaction peut aussi avoir lieu sur les alcynes. Dans ce cas, des ions Hg^{2+} (sels mercuriques $\text{Hg}^{2+}\text{SO}_4^{2-}$) sont nécessaires pour accélérer la réaction.

Le mécanisme qui suit la règle de Markovnikov, donne lieu à un énoïl qui se tautomérise aussitôt en formant une cétone.

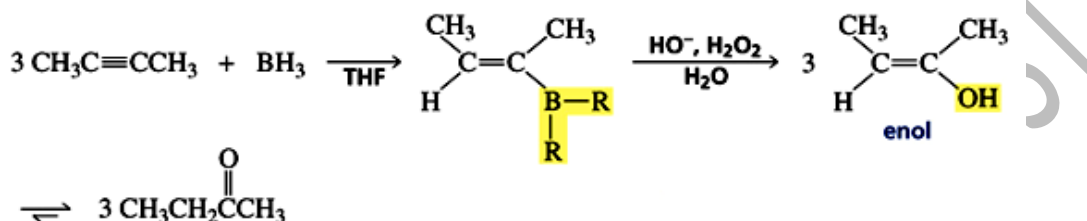


Mécanisme

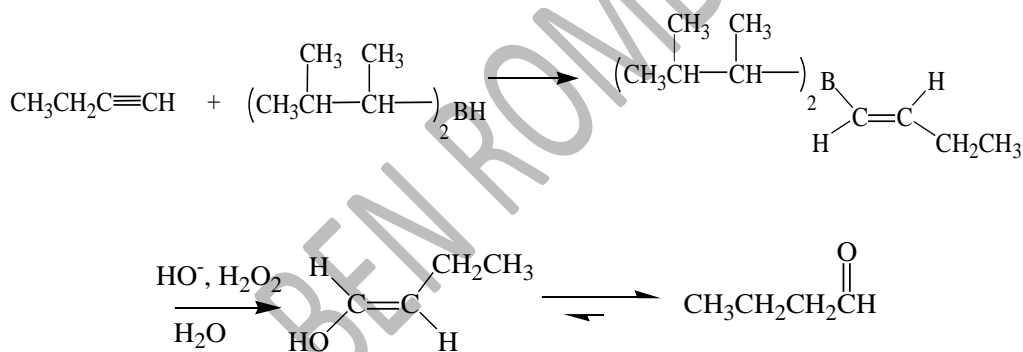


IV – Hydroboration – oxydation des alcynes

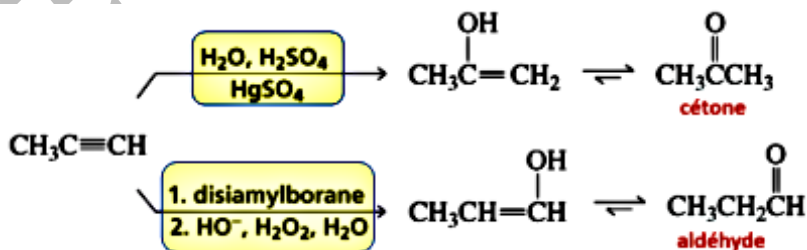
Au même titre que les alcènes, les boranes et leurs dérivés peuvent s'additionner sur les alcynes selon un mécanisme anti-Markownikov. Le produit obtenu est oxydé en deuxième étape par un mélange H₂O₂ dans un milieu basique, pour conduire à l'énol correspondant qui se tautomérise aussitôt en **cétone**.



Quand le substrat est un alcyne vrai, le bis(1,2-diméthylpropyl)borane désigné souvent par le disiamylborane peut s'ajouter successivement sur la triple liaison toujours selon une **addition syn**. L'énol obtenu sera primaire et se tautomérise aussitôt en **aldéhyde**.

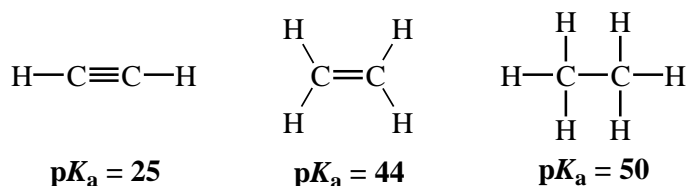


De cette manière, selon les conditions utilisées, il sera possible d'obtenir soit une cétone, soit un aldéhyde à partir d'un alcyne vrai.



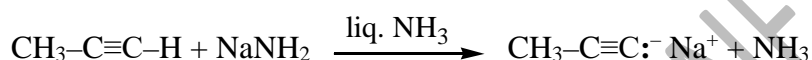
V – Acidité et réactions spécifiques d'alcynes vrais

L'hydrogène de l'acétylène ou en général des alcynes vrais (de formule générale R-C≡C-**H**) est plus acide (mobile) que celui de l'éthylène ou l'éthane. En effet on montre que l'électronégativité du carbone augmente avec le caractère « s » entrant dans son état d'hybridation.

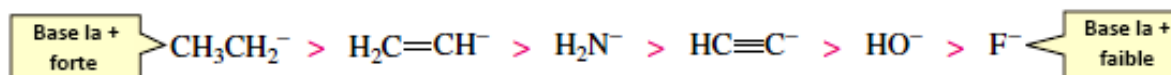


$$s = 50\% \text{ (dans } sp) \quad s = 33\% \text{ (dans } sp^2) \quad s = 25\% \text{ (dans } sp^3)$$

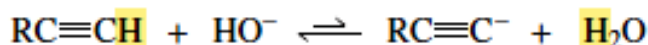
Les ions alcynures de sodium peuvent être préparés dans l'ammoniac liquide à partir d'alcynes vrais et l'amidure de sodium (Na^+NH_2^-), considéré comme étant une base forte.



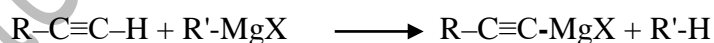
Voici à titre indicatif, l'ordre de basicité relative des composés hydrogénés des éléments de la première ligne du tableau périodique :



De ce fait, cette réaction n'est pas possible avec de la soude en solution car l'alcynure formé étant plus basique que les ions hydroxydes OH^- , dès que $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}^-$ se forme, il sera protoné et redonne l'alcyne vrai.



Cependant d'autres procédés de synthèse d'alcynures existent :

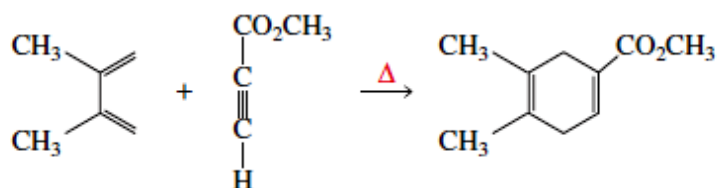


La dernière réaction mettant en jeu un organomagnésien sera reprise plus loin.

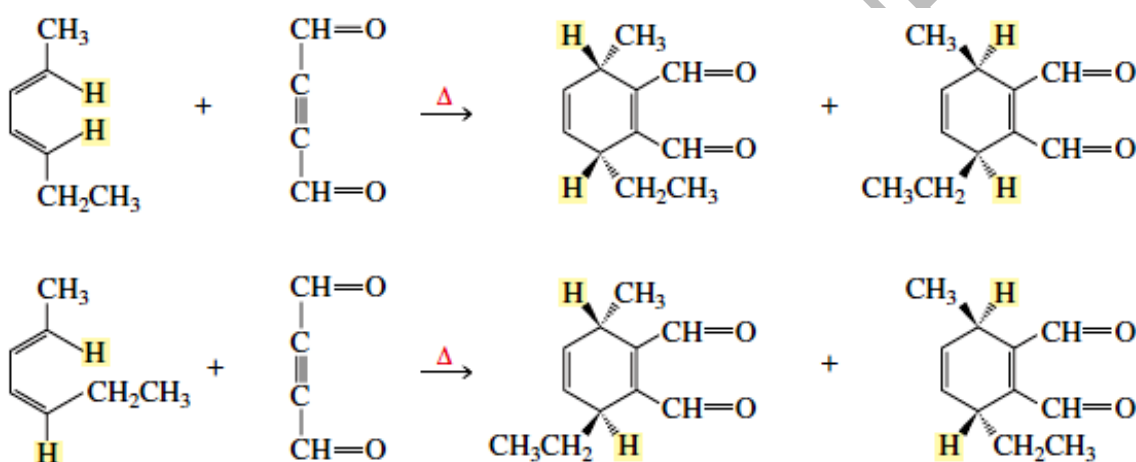
Les alcynures sont des intermédiaires intéressants pouvant être utilisés comme nucléophiles dans plusieurs réactions.

VI – Réactions de Diels – Alder utilisant les alcynes

Les alcynes activés par des groupements électroattracteurs peuvent être utilisés comme diénophiles dans des réactions de Diels-Alder pour préparer des composés ayant deux doubles liaisons non conjuguées.



Le mécanisme étant une **addition syn concertée**, la nature des produits obtenus dépendra de la configuration géométrique du diène de départ.



Enfin quand l'alcyne réagit en tant que diénophile activé avec un diène cyclique, le cycloadduit obtenu sera un composé bicyclique.

