

## Chapitre 10 Alcynes, polyynes

### 1. Nomenclature

Les alcynes sont les composés du carbone et de l'hydrogène de formule générale  $C_nH_{2n-2}$  dont les chaînes carbonées, linéaires ou ramifiées et acycliques, présentent deux atomes de carbone triplement liés l'un à l'autre.

Les cycloalcynes, ou cyclynes, sont des hydrocarbures insaturés comportant un ou plusieurs cycles, de formule générale  $C_nH_{2n-2-2x}$ , où  $x$  est le nombre de cycles, dans lesquels deux atomes de carbone d'un cycle sont triplement liés l'un à l'autre.

Les polyynes sont les composés du carbone et de l'hydrogène de formule générale  $C_nH_{2n+2-2x-4y}$ , où  $x$  est le nombre de cycles et  $y$  le nombre de triples liaisons.

Alcynes, cyclynes et polyynes font partie de la vaste famille des hydrocarbures insaturés, qui inclut aussi les alcènes et les arènes.

Cette classe de composés est présentement désignée par l'expression *hydrocarbures acétyléniques*, dérivée du nom du premier terme de la série, l'acétylène,  $C_2H_2$ , découvert en 1836 par le britannique E. Davy. A l'inverse de l'éthylène, désormais appelé éthène, l'acétylène a conservé son ancien nom, le terme éthyne n'étant pas conseillé présentement.

La nomenclature des alcynes est exposée dans le paragraphe 2.1 du chapitre 2. Le suffixe *yne* termine leurs noms. En nomenclature systématique, les noms des cyclynes sont obtenus par ajout du préfixe *cyclo* devant les noms des alcynes homologues.

Les propriétés particulières de la liaison  $C_{sp}-H$  a conduit les chimistes à faire la distinction entre les alcynes internes, qui en sont dépourvus, et les alcynes terminaux, parfois nommés alcynes vrais.

Les espèces résultant formellement d'une dissociation homolytique ou hétérolytique d'une liaison  $C_{sp}-H$  des hydrocarbures insaturés  $R-H$  sont les carboradicaux alcynyles ( $R^\bullet$ ) et les carbanions alcyneures ( $R^-$ ).

### 2. Propriétés physiques

Les alcynes sont un peu moins volatils que les hydrocarbures saturés correspondants et les alcynes internes sont un peu moins volatils que les terminaux. A 25 °C et pression atmosphérique, seuls les deux premiers termes et le but-1-yne (éb. 8,7 °C) sont gazeux (le but-2-yne bout à 27 °C). Du fait de leur très faible permittivité relative<sup>o</sup>, inférieure à 2, (notée  $\epsilon_r$  et aussi nommée constante diélectrique) les alcynes sont immiscibles avec l'eau et les corps très polaires ( $\epsilon_r(H_2O) = 78$ ,  $\epsilon_r(MeOH) = 33$ ). Par contre, ils sont solubles dans les composés organiques peu polaires, alcanes, arènes, éthers ainsi que dans l'acétone, qui, pour cette raison joue un rôle très important dans le stockage et le transport de l'acétylène (voir le parag. 5.1).

### 3. Spectroscopie

Les alcynes absorbent le rayonnement UV vers 180 nm (transition  $\pi \rightarrow \pi^*$ ), une région non explorée par les spectromètres usuels, qui ne balayent que la plage 200 - 480 nm du fait de l'absorption de très nombreux solvants sous 200 nm. Les polyynes ou les énynes absorbent le rayonnement UV dans le même domaine de longueurs d'onde que les polyènes ou les diènes, mais leurs coefficients d'extinction molaire sont sensiblement plus faibles.

Dans l'infrarouge, ils présentent deux zones d'absorption ayant un intérêt pratique :  
 - 2100 à 2260  $cm^{-1}$  ( $\nu_{C=C}$ ) pour les molécules non symétriques. L'intensité et la position de cette bande varie avec le type de substitution de la triple liaison ; généralement très faible pour les molécules carbonées, elle peut être assez intense quand un des carbones *sp* est lié au silicium ou à un halogène ;

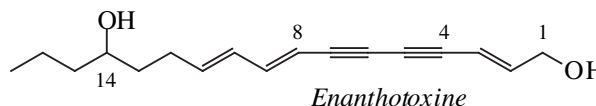
- 3270 à 3305  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C-sp-H}}$ ) ; absorption caractéristique des alcynes terminaux. La bande est intense et fine, ce qui la différencie nettement de celle(s) des liaisons N-H, située(s) dans la même région, mais généralement beaucoup plus large(s) (voir chap. 5, tab. 4.1.2).

En résonance magnétique nucléaire, les hydrogènes acétyléniques, fortement blindés par rapport aux hydrogènes éthyléniques du fait de leur position dans le cône de blindage de la triple liaison (chap. 5, parag. 5.1.2), apparaissent vers 2,0 - 2,4 ppm et les  $^{13}\text{C}$  acétyléniques (*sp*) vers 80 ppm. Pour le carbone, comme pour le proton, et relativement à ces mêmes noyaux dans les alcanes, les déblindages sont donc moins importants que ceux observés pour les alcènes [voir chap. 5, tab. 5.1.3 (a) et (b)]. La valeur de la constante de couplage  $^4J$  entre l'hydrogène acétylénique et le (ou les) hydrogènes en  $\alpha$  de la triple liaison [(hydrogène(s) propargylique(s))] est de 2 à 3 Hz.

## 4. Etat naturel et usages

### 4.1 Etat naturel

Plus de 1000 composés d'origine naturelle comportant au moins une triple liaison ont été décrits, mais la plupart d'entre eux comportent d'autres fonctions. Ils se trouvent concentrés dans une quinzaine des 600 familles de plantes et sont très rares dans le règne animal. La matricaire en est la source la plus importante. Les alcynes *dépourvus* d'autre fonction sont assez rares et très peu abondants à l'état naturel. Curieusement, les polyynes conjugués ( $n = 2, \dots, 12$ , voire 16) sont mieux représentés que les monoalcynes. L'hexa-1,3,5-triyne est présent dans divers champignons. La plupart des composés naturels comportant une ou plusieurs triples liaisons sont dotés de propriétés physiologiques, qui sont manifestement associées à des groupements ényne ou polyène conjugués. Par exemple, la plante réputée la plus toxique d'Angleterre, la cigüe aquatique ou œnanthe (*œnanthe crocata* L. *Umbelliferae*) doit sa toxicité au (*E,E,E*)-heptadéca-2,8,10-triène-4,6-diène-1,14-diol ou énanthotoxine, mortel pour la souris à la dose de 0,83 mg/kg.

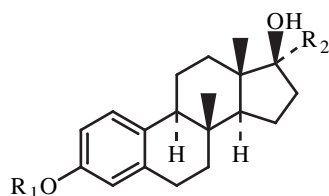


### 4.2 Usages

En terme de tonnages, il est nécessaire de distinguer l'acétylène de tous les autres alcynes, lui seul ayant une réelle importance industrielle. Tant que la houille a constitué la source majeure de carbone, l'acétylène a été l'un des plus importants composés de base de la chimie organique industrielle (par chauffage, un mélange de coke et d'hydroxyde de calcium produit du carbure de calcium - nom *impropre*, mais usuel de l'acétylure de calcium - dont l'hydrolyse donne de l'acétylène). Son importance décline continuellement depuis les années 60, période durant laquelle le pétrole a supplanté la houille comme source de carbone, rendant l'éthène abondant et beaucoup plus économique. Par ailleurs, l'explosivité de l'acétylène (voir parag. 5) rend sa substitution par l'éthène souhaitable chaque fois qu'elle est possible, comme dans les préparations de monomères vinyliques (chlorure et acétate de vinyle, acrylonitrile, ...) qui, dans le passé, furent ses principales utilisations. Présentement, près de la moitié de l'acétylène produit mondialement sert à préparer le butane-1,4-diol, précurseur de quelques composés importants, tel le tétrahydrofurane (THF) (voir chap. 13, parag. 7.2.1), certains polyesters ou polyuréthanes. Son intérêt demeure pour deux applications particulières :

- la production de flammes très chaudes (2700 - 3000 °C avec les chalumeaux oxy-acétyléniques employés pour la soudure et l'oxycoupage, y compris sous l'eau) dans laquelle il est supérieur à tous les autres hydrocarbures parce que sa combustion produit proportionnellement moins d'eau, corps dont la capacité calorifique est très supérieure à celle du dioxyde de carbone. Son enthalpie de Gibbs standard de formation *positive et forte* y participe aussi ;
- l'éclairage portatif de longue durée (par exemple pour la spéléologie), pour lequel sa préparation *à la demande*, à partir du carbure de calcium, un précurseur *solide* assez facile à stocker et à transporter, lui confère une supériorité sur les autres hydrocarbures ou la pile électrique.

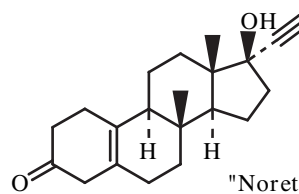
De tous les autres composés comportant au moins une fonction acétylénique, le 17-éthynylestradiol **1** et ses dérivés sont à coup sûr ceux dont l'impact social est le plus important, puisqu'ils se sont avérés beaucoup plus efficaces comme agents anti-conceptionnels que toutes les hormones naturelles (**1** est 15 à 20 fois plus actif que l'estradiol **2**). A titre d'exemple, une pilule anticonceptionnelle peut associer 0,1 g de « Mestranol », un estrogène, et 2,5 mg de « Norethynodrel », un progestatif. Divers composés présentant une fonctionnalité ényne associée ou non au groupement trisulfure, telle la calichéamycine **3** ou la dinémicine A, possèdent des propriétés



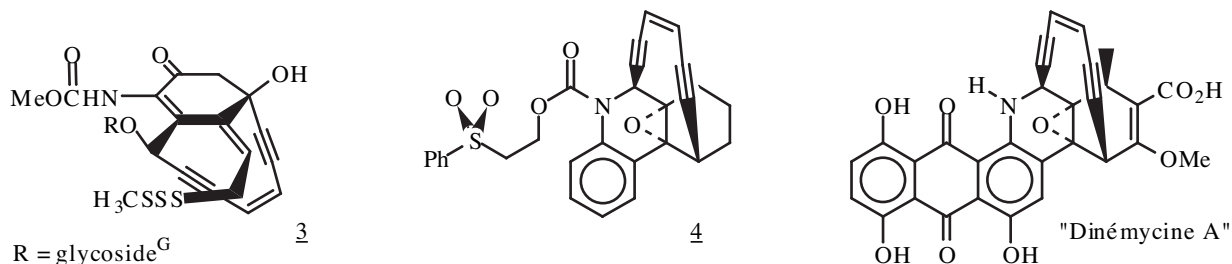
**1** :  $R_1 = \text{H}, R_2 = \text{C} \equiv \text{CH}$

**2** :  $R_1 = \text{H}, R_2 = \text{H}$

"Mestranol" :  
 $R_1 = \text{Me}, R_2 = \text{C} \equiv \text{CH}$



antitumorales ou antibiotiques. La calichéamycine est trop toxique pour servir de médicament ; la dinémycine A l'est beaucoup moins et le composé de synthèse **4**, qui la mime, semble plus prometteur comme antitumoral<sup>1</sup>.



### 4.3 Ecotoxicologie des alcynes et des polyynes

Du fait de son instabilité thermodynamique, l'acétylène est un gaz très dangereux (voir parag. 5.1). De plus, son inflammabilité est proche de celle de l'hydrogène et beaucoup plus élevée que celle des alcanes. De nombreux polyynes d'origine naturelle sont toxiques (voir parag. 4.1), mais peu répandus.

## 5. Propriétés chimiques : Origines de la réactivité

### 5.1 Relation entre structure et stabilité thermodynamique

La chaleur d'hydrogénation des alcynes substitués décroît quand leur degré de substitution croît. La substitution stabilise donc les alcynes comme les alcènes. La comparaison des chaleurs de semi-hydrogénation montre aussi que l'effet stabilisant d'un groupe méthyle est plus important sur un alcyne que sur un alcène.

Acétylène → Ethane	311,4	Acétylène → Ethène	175
But-1-yne → Butane	292,5	But-1-yne → But-1-ène	165
But-2-yne → Butane	272,4	But-2-yne → (Z)-But-2-ène	153

L'énergie de Gibbs standard de formation de l'acétylène est de 210 kJ mol<sup>-1</sup> à 298 K. Elle reste positive au-delà de 3000 K. Ce composé est donc *thermodynamiquement instable* par rapport aux éléments qui le constituent, mais il est *cinétiquement stable*, au moins à notre échelle de temps, ce qui permet de le conserver sans difficulté. Par contre, son instabilité thermodynamique le rend dangereux : il suffit d'une compression trop brutale ou de la présence de traces de cuivre pour provoquer sa *décomposition explosive*. Sa liquéfaction industrielle n'est donc pas envisageable et ce composé est transporté et stocké *en solution* dans l'acétone, dans des cylindres métalliques remplis d'une terre d'infusoires<sup>G</sup> ou d'un gel de silice, qui interdisent tout mouvement brutal à la solution.

Les polyacétylènes H-(C≡C)<sub>n</sub>-H (n = 2 à 12) sont encore plus instables et explosent à l'état pur dès 0 °C. Ils doivent être conservés en solutions diluées. La présence d'une ou deux chaînes alkyles stabilise d'autant plus les alcynes que le nombre d'atomes de carbone est élevé. La présence d'un élément électro-négatif (F, O, Cl) a l'effet inverse et les 2-halo-1-éthoxyacétylènes sont des composés hautement explosifs<sup>2</sup>.

### 5.2 Relation entre structure et réactivité

Les atomes de carbone acétyléniques possèdent deux voisins et sont donc hybridés *sp*. Leur électro-négativité est nettement supérieure à celle des carbones *sp*<sup>2</sup> (3,4 au lieu de 2,9 - voir chap. 1, parag. 4.3.3), ce qui a pour effet d'abaisser l'énergie des orbitales moléculaires  $\pi$  et  $\pi^*$  relativement à celles des alcènes parents. Les mesures de potentiels d'ionisation et d'affinités électroniques corroborent cette analyse qualitative.

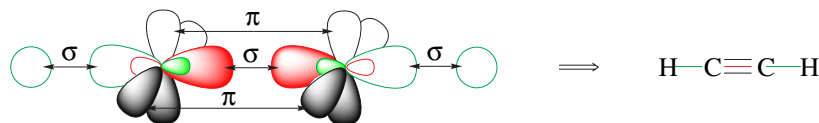
Hydrocarbure	Potentiel d'ionisation (eV)	Affinité électronique (eV)
Benzène	9,24	- 1,12
Ethène	10,5	- 1,78
Acétylène	11,4	- 2,9

Les conséquences en sont :

- un alignement de ces deux atomes de carbone et de leurs voisins immédiats, ainsi qu'une grande proximité de ces quatre atomes, puisque la très forte anisotropie des orbitales *sp* entraîne un fort recouvrement entre elles et tout

autre type d'orbitale, à l'origine de liaisons très énergétiques (environ  $960 \text{ kJ mol}^{-1}$  et  $550 \text{ kJ mol}^{-1}$  respectivement pour une liaison  $\text{C}\equiv\text{C}$  et une liaison  $\equiv\text{C-H}$ ) et courtes ( $120,3 \text{ pm}$  et  $106,1 \text{ pm}$  respectivement dans l'acétylène) ;

Tableau 5.2 (b) : Schéma de construction des orbitales moléculaires de l'acétylène<sup>1</sup>



1. Chaque orbitale atomique contient un électron.

- une diminution de leur réactivité nucléophile. Les additions électrophiles sont donc moins rapides sur les alcynes que sur les alcènes ;
- une augmentation de leur réactivité électrophile. Les *additions nucléophiles*, rares sur les alcènes, sont communes et importantes avec les alcynes. Avec ces derniers, leur thermicité est supérieure d'environ  $110 \text{ kJ mol}^{-1}$ , ce qui laisse prévoir une différence importante entre les énergies d'activation et donc les vitesses de ces additions ;
- beaucoup moins prévisible est la diminution de réactivité des diénophiles acétyléniques, relativement à leurs homologues éthyléniques, dans les réactions de Diels et Alder.
- une forte polarisation de la liaison C-H des alcynes terminaux et une importante stabilisation du carbanion issu de sa rupture hétérolytique, l'électronégativité des carbones acétyléniques étant proche de celle de l'oxygène. Le  $pK_a$  des alcynes vrais varie de 21 (phénylacétylène) à 26 ; celui de l'acétylène est de 25, au lieu d'environ 44 et 50 pour les alcènes et les alcanes. *Une partie importante de la chimie des alcynes terminaux est basée sur cette propriété.*

L'électronégativité des carbones acétyléniques est aussi responsable de l'acidité relativement importante des hydrogènes en  $\alpha$  de la triple liaison (hydrogènes propargyliques), qui est à l'origine de l'isomérisation des alcynes en milieu très basique (voir parag. 15).

## 6. Réactions avec le dihydrogène

### 6.1 Hydrogénation totale

Les conditions expérimentales sont les mêmes que pour les alcènes (chap. 8, parag. 6). Cette réaction est beaucoup moins importante que l'hydrogénation ménagée, qui conduit à des alcènes (parag. 6.2).

### 6.2 Hydrogénation ménagée

Tableau 6.2 : Quelques exemples d'hydrogénation d'alcynes

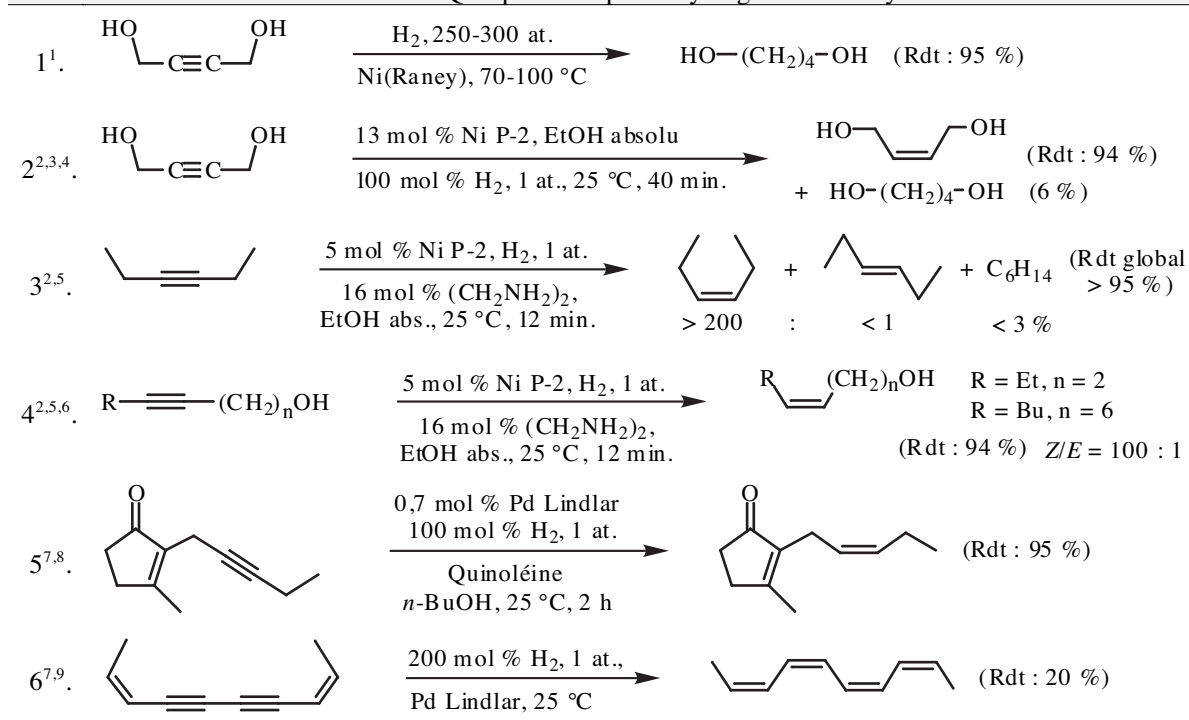
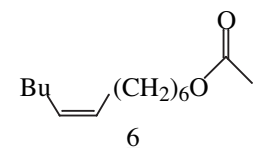
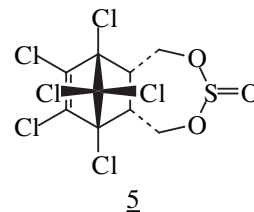


Tableau 6.2 : voir les notes page suivante

Tableau 6.2 (suite) : Quelques exemples d'hydrogénation d'alcynes (notes)

1. Procédé de préparation industrielle du butane-1,4-diol, précurseur du THF (voir chap 13, parag. 7.2.1) et comonomère de certains polyesters et polyuréthanes [voir aussi chap. 15, tab. 8.5 (b)].
2. Le nickel P-2 répond à la formule  $Ni_2B$  (voir chap. 8, tab. 6, note 6).
3. Dans ces conditions le butènediol est hydrogéné plus rapidement que le butynediol. Le (Z)-but-2-ène-1,4-diol est le précurseur industriel de l'Endosulfan, 5, un des rares insecticides polychlorés biodégradables qui ne s'accumulent pas tout au long de la chaîne alimentaire. L'Endosulfan est aussi un aphicide utilisé dans la lutte contre les pucerons (aphidiens) et un acaricide. Aussi nommé Thiodan ou Malix ou Thionex, il est obtenu par une cycloaddition [4 + 2] (chap. 9, parag. 8) entre l'ènediol et l'hexachlorocyclopentadiène, suivie d'une réaction de l'adduit avec le chlorure de thionyle (chap. 13, parag. 8.2.2).
4. Pour une description expérimentale de cette réaction, voir la référence 5.
5. L'éthylènediamine bloque l'hydrogénation de l'alcène.
6. Dans cette application le nickel P-2 s'avère très supérieur au catalyseur de Lindlar. L'acétate du (Z)-dodéc-7-én-1-ol, 6 ci-contre, est la phéromone d'attraction sexuelle des femelles vierges du lépidoptère (papillon) *Trichoplusia ni* dont la chenille est l'arpen-teuse du chou. Son isomère *E* joue le même rôle chez la fausse pyrale du pommier *Argyroplote leucotreta*.
7. Composition du palladium de Lindlar : voir ci-après dans le texte. La quinoléine *synthétique* ralentit l'hydrogé-nation de l'alcène. La quinoléine extraite des goudrons de charbon ne convient pas : elle contient trop de com-posés soufrés, qui empoisonnent complètement le catalyseur et bloquent toute hydrogénation.
8. La jasmone (nom trivial de la (Z)-3-méthyl-2-(pent-2-ényl)cyclopent-2-énone) est un constituant minoritaire qui participe à l'odeur de la fleur de jasmin [voir chap. 18, schéma 4.1.3 (b)].
9. Le produit est exclusivement *Z,Z,Z,Z* en dépit des répulsions stériques au centre de la chaîne.



Les alcynes sont hydrogénés *préférentiellement* à toutes les autres fonctions sur palladium et sur nickel. *Cette sélectivité n'est pas due à une vitesse de réaction élevée, mais plutôt à une très forte adsorption qui leur permet de déplacer tous les autres groupements fonctionnels des sites actifs du catalyseur*<sup>3</sup>.

L'hydrogénation des alcynes en alcènes peut être réalisée en catalyse homogène ou hétérogène, à température et pression ambiantes. Dans la plupart des cas, l'hydrogénation est très fortement stéréosélective et conduit majoritairement à l'alcène *Z*, qui est très généralement moins stable que son isomère *E*, ce qui confère un grand intérêt à la réaction. Parmi les catalyseurs non solubles, celui de Lindlar, un palladium déposé sur carbonate de calcium et désactivé (les chimistes disent *empoisonné*) avec de l'acétate de plomb et, éventuellement, de la quinoléine bénéficie de la plus forte notoriété parce qu'il est le plus ancien et que son efficacité est généralement bonne, la sélectivité *Z/E* se situant généralement dans la fourchette 20 : 1 à 40 : 1 ; le nickel P-2 (un borure de nickel, chap 8, tab. 6), surtout en présence d'éthylènediamine lui semble toutefois supérieur, tant en terme de sélectivités (rapport *Z/E* dans la fourchette 100 : 1 à 200 : 1, rapport alcène / alcane), que de vitesse de réaction. Il n'est malheureusement pas possible d'indiquer *a priori* quel est le catalyseur le mieux adapté à tel cas particulier<sup>4</sup>.

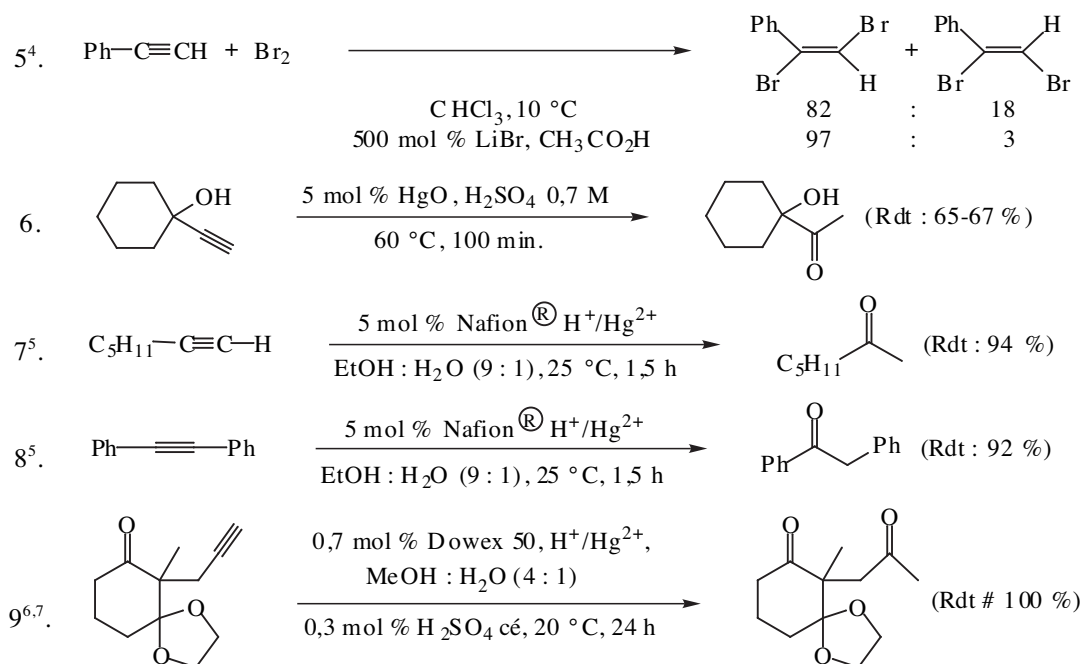
## 7. Réactions d'additions ioniques des halogénures d'hydrogène, des acides carboxyliques, de l'eau et des dihalogènes

Tableau 7 : Quelques exemples d'additions ioniques de réactifs électrophiles sur des alcynes

1.	$MeO_2C-C\equiv C-CO_2Me$	$\xrightarrow[MeNO_2, 60\text{ }^\circ C, 2,5\text{ h}]{100\text{ mol } \% Et_4N^+, HCl_2^-}$	$MeO_2C-C(Cl)=C(H)-CO_2Me$	(+ $Et_4N^+, Cl^-$ ) <i>E</i> : <i>Z</i> = 80 : 20 (Rdt : 98 %)
2.	$n-C_4H_9-C\equiv CH$	$\xrightarrow[CH_2Cl_2, 40\text{ }^\circ C, 3\text{ h}]{100\text{ mol } \% Et_4N^+, HBr_2^-}$	$n-C_4H_9-C(Br)=CH_2$	(Rdt : 89 %) (+ $Et_4N^+, Br^-$ )
3 <sup>1</sup> .	$H-C\equiv C-H$	$\xrightarrow[RCO_2H]{R = Et : Zn(OAc)\text{ sur charbon}, 170-250\text{ }^\circ C}$	$RCOO-C\equiv C-H$	Sélectivités : 93 % / $C_2H_2$ 99 % / acide
4 <sup>2,3</sup> .		$R = C_{17}H_{35} : 5\text{ mol } \% \text{ stéarate de zinc}, 165\text{ }^\circ C, 10\text{ atm.}, N_2$		Sélectivités : 97 %

Tableau 7 : suite page suivante

Tableau 7 (suite) : Quelques exemples d'additions ioniques de réactifs électrophiles sur des alcynes



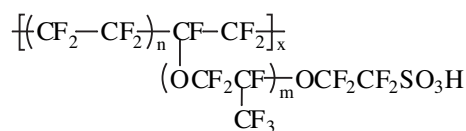
1. L'acétate de vinyle est préparé en phase gazeuse ; le taux de conversion de l'acétylène doit être inférieur à 70 % pour que la sélectivité soit optimale.

2. Le stéarate de vinyle est préparé en phase liquide ; l'acétylène est dilué avec de l'azote pour réduire les risques d'explosion.

3. Les esters vinyliques à longues chaînes sont utilisés comme plastifiants des poly(chlorures de vinyle) et des poly(acétates de vinyle) et comme co-monomères de ces familles de polymères dont ils augmentent la flexibilité en diminuant leur cristallinité (voir chap. 8, parag. 13.2.4.2).

4. Noter la sensible amélioration de la stéréosélectivité *anti* de l'addition en présence d'ions bromures, en conformité avec les commentaires du chapitre 8, paragraphe 9.1, équation 7.

5. La résine Nafion-H<sup>®</sup> (ci-contre), fabriquée par DuPont de Nemours, est un polyéthylène ramifié perfluoré porteur de groupements acide sulfonique, SO<sub>3</sub>H. Elle présente la plus forte acidité de Brønsted parmi les matériaux acides ; elle contient 0,8 milliéquivalents de proton par gramme, ce qui correspond à une masse molaire équivalente de 1200 g. Ici, 25 % des protons sont échangés par des ions mercure(II), ce qui correspond à 0,5 mol % d'ions mercure relativement à l'alcyne.



$$n = 6 \text{ ou } 7$$

$$x \approx 1000$$

$$m = 1, 2 \text{ ou } 3$$

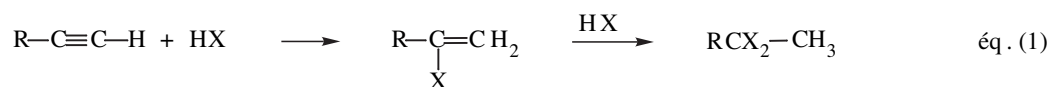
Nafion<sup>®</sup>

6. La résine Dowex 50 est un polystyrène réticulé porteur de groupements acide sulfonique, SO<sub>3</sub>H. Elle contient environ 4,8 milliéquivalents de proton par gramme. 1 % des protons est échangé par des ions mercure(II), ce qui correspond à 0,007 mol % d'ions mercure relativement à l'alcyne.

7. Noter la compatibilité de ces conditions expérimentales avec la présence d'un dioxolane-1,3, pourtant facilement hydrolysé en milieu acide aqueux (voir chap. 14, parag. 6.2).

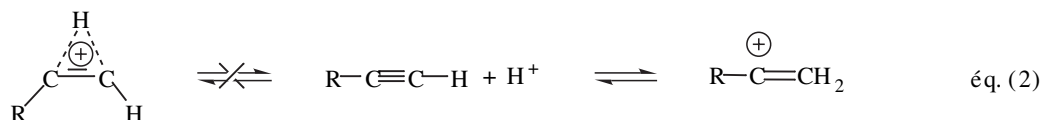
## 7.1 Hydracides

La régiosélectivité de la monoaddition ionique des hydracides sur les alcynes est de type Markovnikov, comme pour les alcènes. La stéréosélectivité de l'addition dépend de la nature des substituants dont la triple liaison est porteuse. Avec les diaryl- ou les arylalkyl- acétylènes la *syn*-addition est majoritaire, tandis qu'avec les alkyl-acétylènes les additions sont le plus souvent non stéréosélectives. Il est généralement possible d'ajouter deux moles d'hydracide ; le produit est alors un *gem*-dihalogénure [éq. (1)].



L'étape cinétiquement déterminante de cette réaction est l'addition du proton sur la triple liaison. L'intermédiaire qui en résulte est un cation vinylique [éq. (2)] dont les calculs théoriques montrent qu'il est plus stable que





le cation ponté d'environ 120 à 190 kJ mol<sup>-1</sup>. L'hybridation *sp* de ce cation explique l'absence de stéréosélectivité de nombreuses additions sur les alcynes disubstitués : l'état de transition de l'addition du nucléophile sur cet intermédiaire *très réactif* est nécessairement *précoce* et il y a donc très peu de différence d'énergie entre les chemins réactionnels menant aux alcènes *Z* et *E*. Deux exemples figurent dans le tableau 7 ci-avant.

L'addition des hydracides sur les alcynes est une réaction peu importante. Par contre, la réaction *inverse* de déshydrohalogénéation des halogénures vinyliques est une importante méthode de préparation des alcynes.

## 7.2 Acides carboxyliques

L'addition des acides carboxyliques sur les alcynes conduit à des esters d'énols<sup>G</sup> (éq. (1)). Elle est généralement réalisée en présence de sels de zinc, utilisés comme catalyseurs. Celle de l'acide acétique sur l'acétylène a été l'une

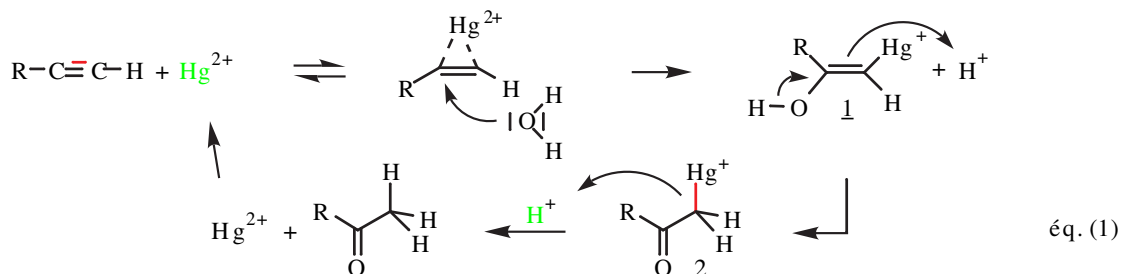


des importantes réactions industrielles de ce dernier, parce qu'elle conduit à l'acétate de vinyle, utilisé pour préparer des poly(acétates de vinyle), constituants de nombreux adhésifs, et des copolymères d'acétate de vinyle et d'acrylates, constituants des peintures en émulsion aqueuse (« peintures à l'eau »). L'addition de l'acide acétique sur l'acétylène a été abandonnée au profit d'une réaction impliquant l'éthène et l'acide acétique, mais celles des acides carboxyliques à plus longues chaînes carbonées sont toujours utilisées (tab. 7, ex. 3 et 4).

L'addition de l'acide cyanhydrique sur l'acétylène, qui conduit à l'acrylonitrile (voir une application dans le chapitre 8, paragraphe 14) est, elle aussi, en voie d'abandon.

## 7.3 Eau

Bien qu'il soit possible d'hydrater les alcynes en présence d'acide sulfurique concentré, il est de loin préférable d'utiliser la réaction catalysée par les sels de mercure(II) (généralement le sulfate), qui, à la différence de l'hydratation des alcènes, est réellement catalytique en sel de mercure, parce que l'intermédiaire organomercurique s'hydrolyse au fur et à mesure qu'il se forme [éq. (1)], ce qui n'est pas le cas du composé alkylmercurique formé durant l'hydratation des alcènes :



L'addition sur les alcynes terminaux est très fortement régiosélective et de type Markovnikov. Elle conduit à un énol<sup>G</sup>, 1 dans l'équation (1), qui se *tautomérise*<sup>G</sup> très rapidement en cétone α-mercuree, 2, dont la liaison C-Hg est assez facilement protolysable, ce qui recycle le mercure(II).

Avec les alcynes disubstitués, R-C≡C-R', l'addition est non régiosélective si les carbones de R et de R' reliés à la triple liaison sont de même nature (primaires, secondaires ou tertiaires). Par contre, en cas de dissymétrie, l'oxygène se retrouve majoritairement du côté du carbone le plus substitué.

L'emploi comme catalyseur acide de résines sulfoniques semble particulièrement intéressant dans cette réaction. En particulier, un catalyseur constitué d'une résine sulfonique perfluorée (Nafion-H®) dont un quart des protons a été échangé par des ions mercure(II) permet de réaliser des hydratations rapides (1,5 h) avec d'excellents rendements (> 90 %) (tab. 7, ex. 7 et 8), alors que ceux-ci sont plutôt de 60 à 80 % quand l'acide sulfurique est l'acide de Brönsted (tab. 7, ex. 6).

## 7.4 Dihalogènes

La stéréosélectivité de l'addition ionique des dihalogènes sur les alcynes dépend de la nature et du nombre de substituants sur la triple liaison : pour les dialkylacétylènes l'addition est *anti*, tandis qu'elle est *syn* pour les alkyacétylènes et *non stéréosélective* pour les arylacétylènes. Pour ces derniers, le cation vinylique, stabilisé par

résonance avec le noyau aromatique, est l'intermédiaire qui réagit avec l'halogénure, ce qui explique l'absence de stéréosélectivité. Cette situation est très analogue à celle rencontrée avec les aryléthènes.

L'introduction d'ions bromures dans le milieu réactionnel favorise l'addition *anti* (voir le tab. 7, ex. 5), comme avec les alcènes (chap. 8, parag. 9.1).

Le fait que les dialkylacétylènes soient environ 100 fois plus réactifs que les monoalkylacétylènes correspondants implique que l'état de transition de l'étape cinétiquement déterminante est stabilisé par *l'un et l'autre* des substituants de la triple liaison. Cet état de transition ressemble donc plutôt à un ion ponté qu'à un vinylcation et la stéréochimie *anti* de ces additions corrobore les conclusions des études cinétiques. Avec les monoalkylacétylènes, la *syn*-addition observée pourrait impliquer un cation vinylique à *très courte durée de vie*<sup>6</sup>.

Pour les solvants les moins nucléophiles, c'est à dire ceux dans lesquels l'halogénéation est la moins rapide, les vitesses de réaction des alcynes sont de 10<sup>3</sup> à 10<sup>7</sup> fois inférieures à celles des alcènes homologues, en fonction de la nature des substituants<sup>7</sup>.

Tableau 7.4 : Vitesses relatives d'halogénéation de quelques alcynes et alcènes<sup>1</sup>

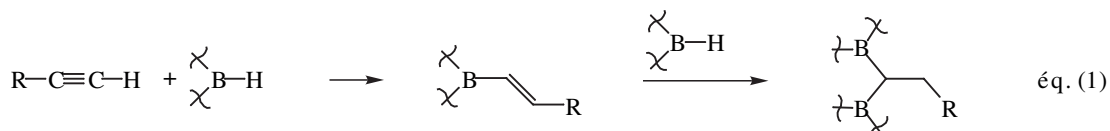
Alcyne	$k$ (M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	Alcène	$k$ (M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	$k_{\text{alcène}}/k_{\text{alcyne}}$
PhC≡CH	4,33 10 <sup>-3</sup>	PhHC=CH <sub>2</sub>	11,2	2 590
PhC≡CMe	2,40 10 <sup>-3</sup>	PhHC=CHMe ( <i>E</i> )	31,7	13 200
<i>n</i> -BuC≡CH	1,74 10 <sup>-4</sup>	<i>n</i> -BuHC=CH <sub>2</sub>	31,7	182 000
EtC≡CEt	5,84 10 <sup>-3</sup>	EtHC=CHEt ( <i>E</i> )	1,96 10 <sup>3</sup>	336 000

1. Dans l'acide acétique (solvant) à 25 °C.

Bien que le produit de la monoaddition d'un dihalogène sur un alcyne soit un alcène, il est facile de stopper la réaction à ce stade, parce que la présence des deux halogènes vicinaux sur la double liaison éthylénique la désactive considérablement vis à vis de l'attaque électrophile d'une autre molécule de dihalogène.

## 8. Réaction des boranes : hydroboration

Tous les boranes - diborane, monoalkylboranes, dialkylboranes, catécholborane, dibromoborane, ... - réagissent avec les alcynes, mais généralement moins rapidement qu'avec les alcènes. Le produit de la monoaddition est un *vinylborane*, qui est susceptible de réagir à son tour [éq. (1)].



L'occurrence de cette seconde addition réduit la chimiosélectivité de la plupart des boranes, y compris le 9-BBN, et, en particulier, du diborane.

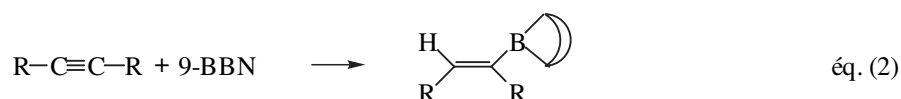
En outre, et plus qu'avec les alcènes, se pose le problème de la régiosélectivité de l'addition, qui réduit encore le nombre de boranes présentant un réel intérêt synthétique pour leur monoaddition sur les alcynes. Comme avec les alcènes, la régiosélectivité de l'hydroboration dépend principalement des facteurs stériques, le bore se fixant du côté le moins encombré [voir le tab. 8 (a)].

Tableau 8 (a) : Régiosélectivité de l'addition de divers boranes sur quelques alcynes : pourcentage de bore sur la position 1

	Diborane	Diisoamylborane	9-BBN	Dibromoborane	Catécholborane
Pr-C≡C <sup>1</sup> -H	60	61	78	75	> 95
<i>i</i> -Pr-C≡C <sup>1</sup> -H	75	93	96	96	> 98

En pratique, le catécholborane et le dibromoborane sont généralement les réactifs de choix avec les alcynes terminaux et le 9-BBN avec les alcynes internes.

Comme avec les alcènes, l'addition est exclusivement *syn* [éq. (2) et (3)] et les vinylboranes ainsi formés donnent lieu à la plupart des réactions des alkylboranes, plus celles liées à la présence de la double liaison éthylénique, ce qui leur confère *un très grand intérêt*. Les exemples du tableau 8 (b) illustrent ce propos.





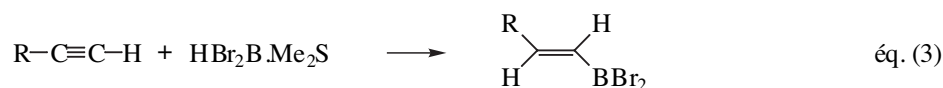
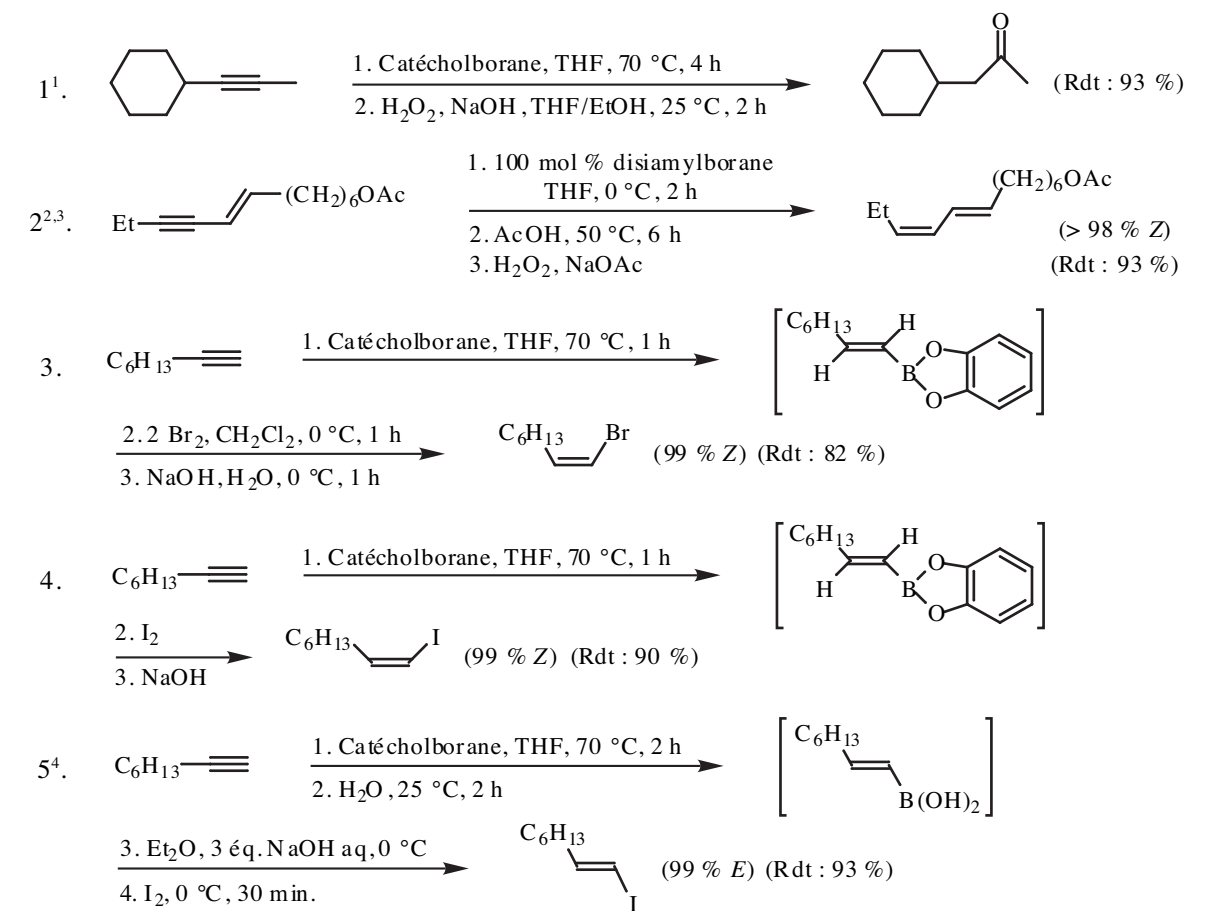


Tableau 8 (b) : Préparation et emploi de quelques vinylboranes



1. Le produit cinétique de la seconde réaction (2.) est un énol<sup>G</sup>, qui se tautomérise<sup>G</sup> très rapidement en cétone (voir parag. 8.1 et chap. 17, parag. 5.4).

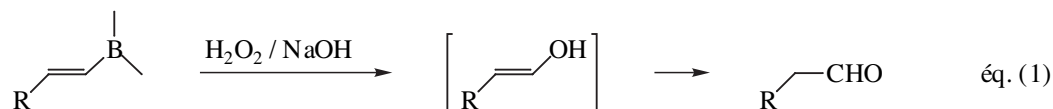
2. Noter l'emploi dans la troisième réaction (3.) d'acétate de sodium en lieu et place d'hydroxyde de sodium, afin d'éviter la saponification<sup>G</sup> de la fonction ester. Pour l'utilité de cette réaction, voir chapitre 8, paragraphe 12.2.

3. Le produit est l'hormone émise par les femelles vierges d'un papillon de la vigne, *Lobesia botrana* (Schiff) (*Lepidoptere : tortricidea*) pour attirer les mâles. L'isomère *E* inhibe fortement l'action du *Z* ; la stéréosélectivité de la réaction est donc un critère de qualité essentiel. Le produit synthétique est actif et utilisé dans certains vignobles (voir chap. 18, parag. 4.2.4).

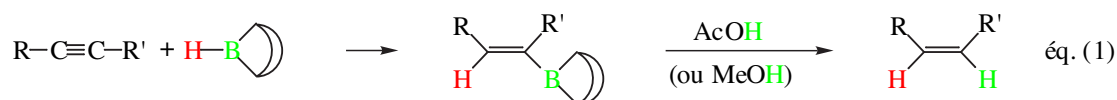
4. Noter l'inversion de stéréochimie relativement à l'exemple 4 (voir parag. 8.3.2).

### 8.1 Traitement des vinylboranes par l'eau oxygénée : hydratation anti-Markovnikov des alcynes

La réaction [éq. (1)] est similaire à celle des alkylboranes (chap. 8, parag. 12), mais le produit est un *énol*, qui se tautomérise<sup>G</sup> en aldéhyde ou en cétone (tab. 8 (b), ex. 1).



### 8.2 Traitement des vinylboranes par les acides carboxyliques : *syn*-hydrogénation des alcynes

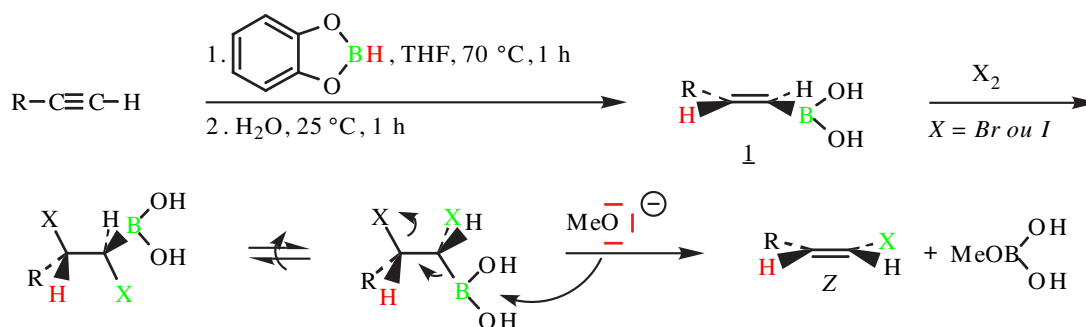


A l'inverse des liaisons B-C $sp^3$ , qui sont difficilement protolysées (chap. 8, parag. 12.3), les liaisons B-C $sp^2$  sont très facilement protolysées par l'acide acétique à 0 °C ou même le méthanol au reflux (65 °C) [éq. (1)]. La séquence (hydroboration + protolyse) constitue donc une voie indirecte d'hydrogénation des alcynes, qui produit des alcènes Z (tab. 8 (b), ex. 2) avec une *stéréosélectivité très supérieure* à celle de la plupart des hydrogénations catalysées par les métaux de transition.

### 8.3 Traitement des vinylboranes par les dihalogènes : hydrohalogénéation anti-Markovnikov des alcynes

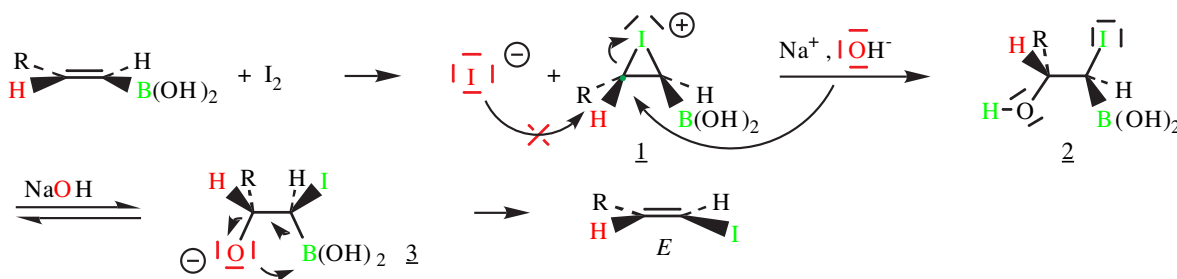
#### 8.3.1 Préparation de bromures et d'iodures vinyliques Z

Le dibrome s'additionne rapidement et le diiode lentement sur les acides boroniques<sup>G</sup> vinyliques, **1**. La stéréochimie de l'addition est *anti*, comme avec les alcènes. L'adduit, traité par le méthylate de sodium, subit une *anti*-élimination du bore et de l'halogène vicinal, ce qui conduit à un halogénure vinylique Z de très haute pureté stéréochimique (99 %) avec un très bon rendement (80 à 100 %). Cette méthode est l'une des toutes meilleures pour la préparation d'halogénures vinyliques de très haute pureté stéréochimique (tab. 8 (b), ex. 3 et 4).



#### 8.3.2 Préparation d'iodures vinyliques E

La formation d'un complexe  $\pi$  entre le diiode et les acides boroniques vinyliques (réaction acido-basique au sens de Lewis) est rapide, mais l'addition d'un ion iodure sur ce complexe ou l'ion iodonium **1** est très lente. En



présence d'ions hydroxyde, ces derniers réagissent sélectivement, conduisant à l'iodohydrine **2** [pour une situation similaire voir l'hydroxyiodation d'un alcène : chapitre 8, paragraphe 9.3, équation (4)]. En présence de soude, l'iodohydrine **2** est partiellement déprotonée et l'alcoolate, **3**, subit une  $\beta$ -élimination *syn* de l'oxygène et du bore, qui conduit à un iodure vinylique E d'une très haute pureté stéréochimique (> 99 %) avec un très bon rendement (80 - 100 %). Cette méthode est l'une des toutes meilleures pour la préparation d'iodures vinyliques de très haute pureté stéréochimique (tab. 8 (b), ex. 5).

## 9. Réactions des organoaluminiums : hydroalumination

*Remarque* : La plupart des dérivés organiques de l'aluminium de faible masse moléculaire, et tout particulièrement le triméthylaluminium, sont spontanément inflammables à l'air, ce qui fait d'eux des composés extrêmement délicats à manipuler. Ils réagissent aussi très violemment au contact de l'eau. Bien que moins dangereux que le triméthylaluminium, l'hydrurodiisobutylaluminium (diisobutylalane, hydrure de diisobutylaluminium, Dibal-H<sup>®</sup>), réagit aussi de façon explosive au contact de l'eau ...

La réaction des organoaluminiums autres que le triméthylaluminium avec les hydrocarbures insaturés a déjà été évoquée dans le paragraphe 15 du chapitre 8, qui traite de l'oligomérisation de l'éthène ; elle implique des conditions expérimentales extrêmement sévères (100 °C, P > 65 atm.). Cette réaction est plus rapide avec les alcynes qu'avec les alcènes.

La réactivité des dialkylaluminiums, et en particulier de l'hydrurodiisobutylaluminium (Dibal-H<sup>®</sup>), vis à vis des alcynes présente de fortes analogies avec celle des dialkylboranes :

- ils se comportent en acides de Lewis et, après coordination avec les alcynes (bases de Lewis), en donneurs d'hydrure puisque la liaison Al-H est encore plus polarisée que la liaison B-H (électronégativités respectives de l'aluminium et du bore dans l'échelle de Pauling : 1,61 et 2,04) ;
- l'addition sur la triple liaison acétylénique est hautement stéréosélective et *syn* ;
- la régiosélectivité de type anti-Markovnikov est souvent médiocre.

Le champ d'application de l'hydroaluminium est beaucoup plus restreint que celui de l'hydroboration, qui s'appuie sur des réactifs très divers. Cette réaction possède néanmoins un intérêt synthétique considérable, parce qu'elle conduit à des vinylaluminiums qui manifestent les mêmes propriétés que les organométaux des métaux plus électropositifs (Li, Mg), ce qui n'est pas tout à fait le cas des vinylboranes, tout en présentant une haute pureté stéréochimique *inaccessible* avec le magnésium et difficile à obtenir avec le lithium [voir chap. 6, parag. 3.3.1, éq. (8) et (9)].

Tableau 9 : Régio- et stéréo- sélectivités de l'addition de l'hydrurodiisobutylaluminium sur quelques alcynes

$R_1-C\equiv C-R_2$		$(i-Bu)_2AlH$		$  \begin{array}{c}  R_1 \quad R_2 \\  \diagdown \quad / \\  C=C \\  / \quad \backslash \\  (i-Bu)_2Al \quad H \quad \quad H \quad Al(i-Bu)_2 \\  \underline{1} \quad \quad \quad \underline{2} \\  \\  R_1 \quad Al(i-Bu)_2 \quad R_2 \\  \diagdown \quad / \\  C=C \\  / \quad \backslash \\  H \quad \quad \quad R_2 \\  \underline{3} \\  \\  R_1-C\equiv C-Al(i-Bu)_2 \\  \underline{4}  \end{array}  $			
$R_1$	$R_2$	Conditions	Proportions : $\underline{1}$ : $\underline{2}$ : $\underline{3}$ : $\underline{4}$				
1 <sup>1</sup>	<i>n</i> -Bu	H	THF, 50 °C	2	88	0	6
2	Ph	H	Ether, 20 °C	0	71	0	29
3	<i>n</i> -Bu	Me	70 °C	33	67	0	0
4	Ph	Me	THF, 50 °C	82	18	0	0
5 <sup>2,3,4</sup>	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	SiMe <sub>3</sub>	Heptane / Ether (1 : 1), 20 °C, 17 h	0	> 99	< 1	0
6 <sup>2,5,6</sup>	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	SiEt <sub>3</sub>	Heptane, 20 °C, 20 h	0	7	93	0
7 <sup>2,4</sup>	Ph	SiMe <sub>3</sub>	THF, 20 °C	0	96	4	0
8 <sup>2,7</sup>	Ph	SiMe <sub>3</sub>	THF, 60 °C	0	4	96	0

1. La substitution du H acide résulte de la réaction acido-basique  $H^+ + H^- \rightarrow H_2$  ( voir le parag. 14).
2. L'addition sur l'alcyne est *syn*.
3. Alcyne : hydrurodiisobutylaluminium = 1,00 : 1,10 ; Rdt > 88 %.
4. En se coordonnant à l'aluminium, l'éther empêche (ou ralentit très fortement) l'isomérisation de l'alane Z,  $\underline{2}$ , (adduit « cinétique ») en alane E, plus stable.
5. Alcyne : hydrurodiisobutylaluminium = 1,00 : 1,35.
6. En l'absence de solvant basique, l'alane Z,  $\underline{2}$ , (adduit « cinétique ») s'isomérisé en alane E, plus stable. Le groupement triéthylsilyle, plus volumineux que le groupement triméthylsilyle déplace encore plus l'équilibre thermodynamique entre les deux alanes vers l'alane E,  $\underline{3}$ .
7. Au-dessus de la température ambiante, l'alane Z,  $\underline{2}$ , (adduit « cinétique ») s'isomérisé rapidement en alane E, plus stable.

## 10. Réactions des silanes : hydrosilation ou hydrosilylation

Les silanes de type R<sub>3</sub>SiH (R = Me, Et, ...) réagissent à haute température (300 °C) avec les hydrocarbures insaturés (alcènes et alcynes), mais cette réaction, découverte en 1947, procède par voie radicalaire ; elle est donc *non stéréosélective* et dépourvue d'intérêt dans le cas des alcynes. Toutefois, l'acide hexachloroplatinique (H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>) la catalyse très fortement, en facilitant la dissociation *hétérolytique* des silanes [éq. (1)], et la rend stéréosélective ; l'addition sur l'alcyne est alors généralement 100 % *syn* et moyennement régiosélective. Les chlorosilanes sont plus réactifs que les silanes. Les produits sont des *vinylsilanes* de haute pureté stéréochimique, qui se prêtent à de nombreuses réactions, elles aussi hautement stéréosélectives, ce qui leur confère une réelle importance.

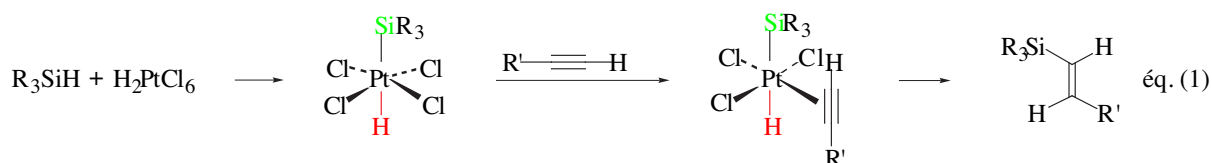
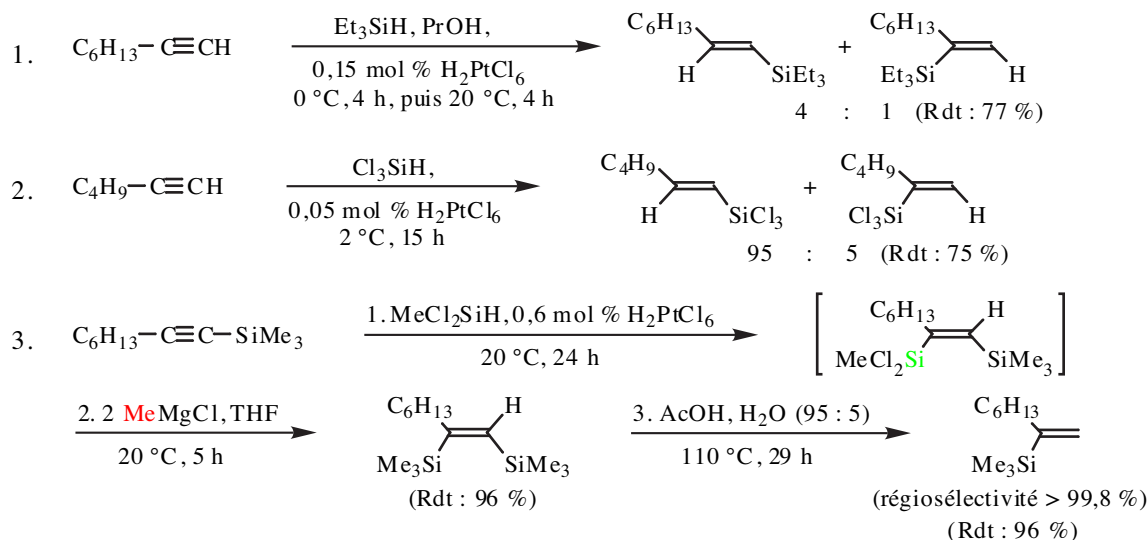


Tableau 10 : Régio- et stéréo- sélectivités de l'addition de quelques silanes sur quelques alcynes



## 11. Réactions des stannanes : hydrostannation ou hydrostannylation

Les trialkylstannanes,  $R_3SnH$ , réagissent beaucoup plus vite que les silanes avec les alcynes (et les alcènes) et une température de 50 à 100 °C est généralement suffisante pour obtenir le *vinylstannane*. L'addition sur l'alcyne semble généralement *anti*, mais l'adduit cinétique s'isomérise thermiquement dans les conditions de sa formation, si bien que le produit de la réaction est un mélange de stéréoisomères équilibré thermodynamiquement ou en cours de mise à l'équilibre ; les additions faiblement diastéréosélectives sont bien évidemment dépourvues d'intérêt en synthèse. La régiosélectivité de l'addition est de type anti-Markovnikov, l'étain se plaçant sur le carbone le moins substitué de l'alcyne. L'intérêt synthétique des vinylstannanes réside dans leur aptitude à transférer leur groupement vinylique sous la forme d'un carbanion vers de nombreux électrophiles (C, H, X, Li) avec conservation de sa stéréochimie (voir chap. 16, tab. 9.3 (c), ex. 5).

Tableau 11 : Régio- et stéréo- sélectivités de l'addition de quelques stannanes sur quelques alcynes<sup>1,2</sup>

$$R_1-C\equiv C-H \xrightarrow{(R_2)_3SnH} \begin{matrix} R_1 & & H \\ | & & | \\ (R_2)_3Sn & & H \\ & \backslash & / \\ & C=C & \\ & / & \backslash \\ & H & (R_2)_3Sn \end{matrix} \quad \underline{1} + \begin{matrix} R_1 & & Sn(R_2)_3 \\ | & & | \\ H & & H \\ & \backslash & / \\ & C=C & \\ & / & \backslash \\ & H & H \end{matrix} \quad \underline{2} + \begin{matrix} R_1 & & H \\ | & & | \\ H & & Sn(R_2)_3 \\ & \backslash & / \\ & C=C & \\ & / & \backslash \\ & H & H \end{matrix} \quad \underline{3}$$

$R_1$	$R_2$	Cond. expérimentale <sup>2</sup>	Rdt (%)	Proportions	<u>1</u>	:	<u>2</u>	:	<u>3</u>
Bu	Me	60 °C, 7 h	85		2		29		69
Bu	Ph	50 °C, 3 h	80		0		85		15
Ph	Et	60 °C, 7 h	75		0		70		30
Ph	Ph	60 °C, 1 h	90		0		28		72
$CH_2OTHP^3$	Bu	80 °C, 2 h	89		0		0		100

1. A l'inverse des alanes, les stannanes ne donnent pas de substitution avec les alcynes terminaux.

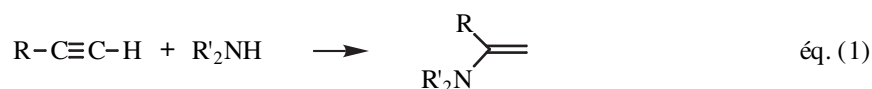
2. Autres conditions expérimentales : réactions sans solvant.

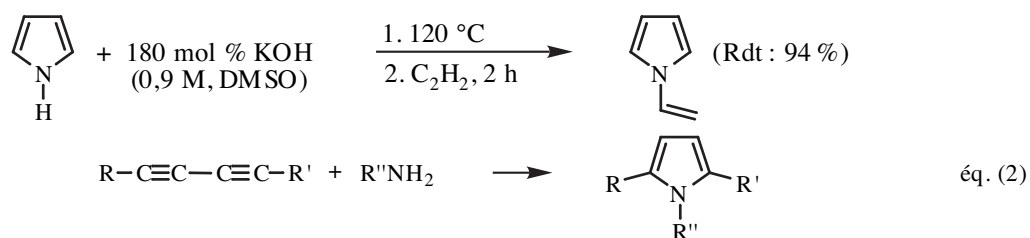
3. En présence de 0,61 mol % de 2,2'-azobis-(2-méthylpropionitrile) (initiateur de radicaux : chap. 8, parag. 9.4.2 et chap. 12, parag. 10.1).

## 12. Réactions d'additions ioniques de réactifs nucléophiles

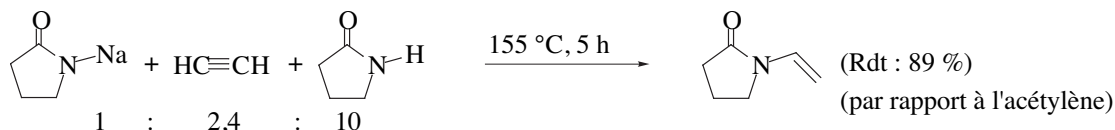
### 12.1 Amines et amides

Les amines s'additionnent sur les alcynes pour donner des énamines [éq. (1)], mais celles-ci sont plus facilement accessibles à partir des composés carbonylés correspondants (voir chap. 17, parag. 6.3). La double addition-1,2 des amines ou de l'ammoniac sur les 1,3-diynes est une méthode secondaire de synthèse des pyrroles [éq. (2)].





Les amides dont le  $pK_a$  est de l'ordre de 17 - 18 sont facilement déprotonés en milieu basique ; leurs bases conjuguées s'additionnent sur l'acétylène. La plus importante de ces réactions est la préparation industrielle de la *N*-vinylpyrrolidone, précurseur de polymères de spécialités, nommés poly(*N*-vinylpyrrolidone), utilisés en cosmétique comme fixateur des cheveux (bombes de « laque »). Du fait de leur solubilité dans l'eau, ces polymères sont aussi utilisés en médecine comme substitut du plasma sanguin sous la marque déposée Periston®. Du fait de leur structure hélicoïdale, ces polymères peuvent inclure des molécules de diiode (formation de clathrates<sup>6</sup>) ; il est ainsi possible de préparer des solutions aqueuses à 1 % de poly(*N*-vinylpyrrolidone) contenant plus de 5 g de diiode/L, soit plus de 50 % de la masse de polymère. Ces solutions, commercialisées sous le nom de Bétadine®, sont utilisées comme antiseptique cutané, en particulier pour lutter contre les mycoses. Après évaporation de l'eau, le polymère adhère sur la peau vers laquelle le diiode diffuse lentement ; ce produit est donc moins agressif que les solutions éthanoliques de diiode, qui possèdent les mêmes propriétés.

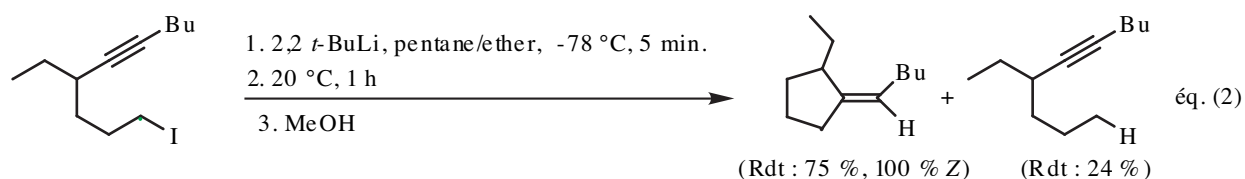
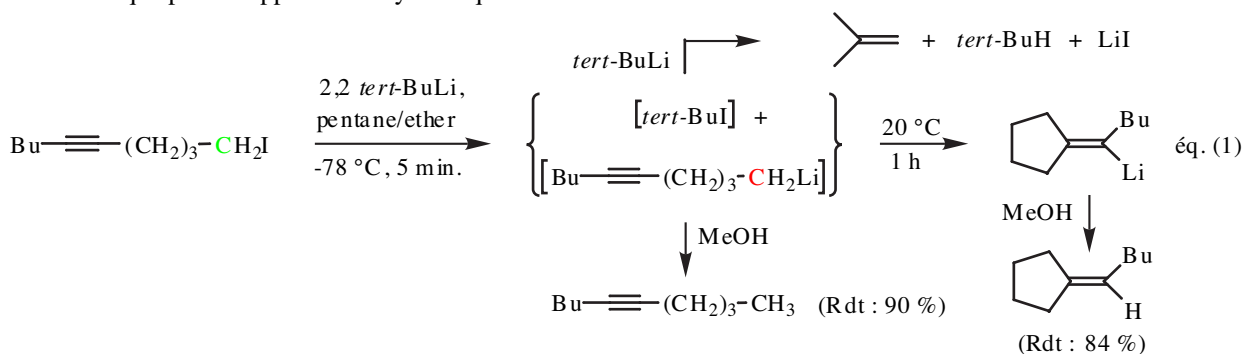


## 12.2 Organométaux : carbométallation

De nombreux organométaux s'additionnent sur les alcynes, mais seuls les organolithiums et les organocuprates le font rapidement à la température ambiante ou en-dessous.

### 12.2.1 Carbolithiation

La conséquence pratique de cette réactivité est l'impossibilité de préparer des organolithiums contenant une fonction acétylénique interne, parce que ceux-ci se cyclisent à température ambiante [éq. (1)] (les alcynes terminaux sont déprotonés : voir le paragraphe 14). La cyclisation résulte de l'attaque *nucléophile* du carbanion sur une orbitale  $\pi^*_{C\equiv C}$  de l'acétylène ; elle produit des vinylolithiums [éq. (1)]. La stéréochimie de l'addition est *syn* [éq. (2)]. La carbolithiation est plus importante par les restrictions qu'elle impose dans la préparation de certains organolithiums que par ses applications synthétiques.



La méthanolyse du vinylolithium est une *substitution électrophile bimoléculaire* (notée  $S_E2$  : S pour substitution, E pour électrophile et 2 parce que l'étape cinétiquement déterminante fait intervenir l'électrophile et le nucléophile). A ce titre, elle procède avec *réétention de configuration*, parce que l'électrophile attaque les électrons de la liaison carbone  $sp^2$ -lithium. Le schéma orbitalaire du tableau 12.2.1 ci-après permet d'en rendre compte : l'électrophile réagit par sa plus basse orbitale vacante (BV) et l'organométal par sa plus haute orbitale occupée (HO),

qui correspond à la liaison carbone-métal. A répulsions stériques identiques, l'approche du côté de l'électrofuge assure un bien meilleur recouvrement des orbitales que l'approche à l'opposé de ce dernier.

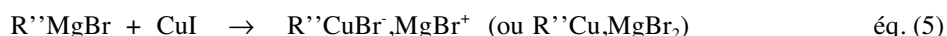
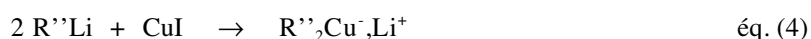
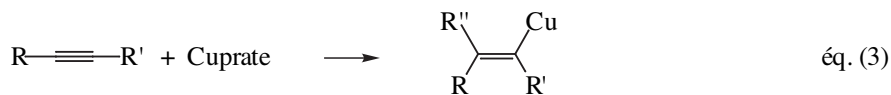
Tableau 12.2.1 : Schémas orbitaux pour la substitution électrophile bimoléculaire avec rétention de configuration<sup>1</sup> et une hypothétique substitution avec inversion de configuration



1. A gauche. En pointillé rouge la liaison qui se rompt.

### 12.2.2 Carbocupration

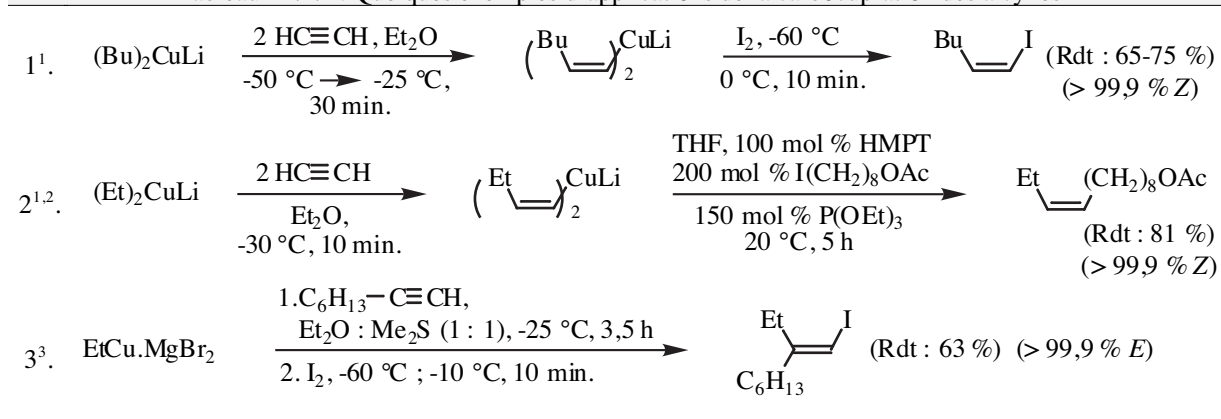
La *carbocupration* est très probablement la plus importante des carbométallations ; elle est réalisée à l'aide de cuprates de lithium ou de magnésium et produit des vinylcuivres [éq. (3)]. Les cuprates peuvent être préparés à partir des organolithiums ou des halogénures d'organomagnésiums [éq. (4) et (5)] (voir chap. 16, parag. 7.1). Leurs réactions sur les alcynes sont régiosélectives et exceptionnellement stéréosélectives : le cuivre se lie au carbone le moins substitué et l'addition est *syn*. La pureté stéréochimique des vinylcuivres ainsi formés est supérieure à 99,95 %.



Les cuprates de lithium conviennent pour la carbocupration des alcynes internes et de l'acétylène, mais pas des alcynes terminaux, qu'ils déprotonent compétitivement. Avec ces derniers, seuls les cuprates d'halomagnésiums conviennent.

Les vinylcuivres sont des composés peu stables thermiquement au-dessus de 0 °C et très oxydables ; ils ne sont donc jamais isolés et sont convertis sans délai en produits isolables, le plus souvent par action d'un électrophile (C, H, X). La *substitution électrophile* du cuivre prend place avec une *totale rétention* de la stéréochimie de la double liaison éthylénique, comme celle du lithium dans le paragraphe 12.1.1. Quelques exemples d'applications figurent dans le tableau 12.2.2.

Tableau 12.2.2 : Quelques exemples d'applications de la carbocupration des alcynes



1. Les cuprates de lithium s'additionnent sur l'acétylène plus vite qu'ils ne le déprotonent. L'ordre de ces réactivités est inversé avec les alcynes terminaux. Noter l'excellence de la stéréosélectivité.

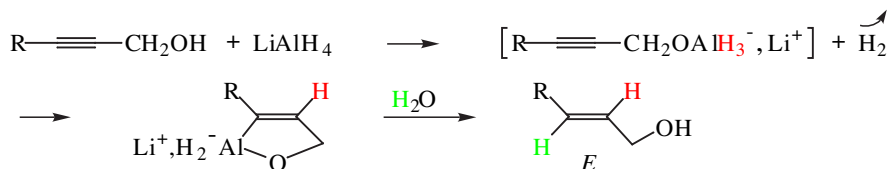
2. L'acétate du (Z)-dodéc-9-én-1-ol est le constituant principal de la phéromone d'attraction sexuelle des femelles vierges du lépidoptère *Eupoecilia (Clysia) ambiguella* Hb, un papillon de la vigne. Dans ce cas précis, la présence de 1 % de l'isomère E dans un échantillon synthétique du Z suffit à inhiber presque totalement son activité. La carbocupration est alors LA méthode de choix pour la synthèse de cette phéromone. L'expérimentation montre que l'ajout de 10 % en moles de dodéc-11-én-1-ol à l'acétate améliore sensiblement son efficacité.

3. Les cuprates de magnésium s'additionnent sur les alcynes terminaux plus vite qu'ils ne les déprotonent. Noter l'excellence de la stéréosélectivité.



## 12.3 Action des hydruroorganoaluminiums et du tétrahydruroaluminat de lithium sur les alcynes et les alcools propargyliques

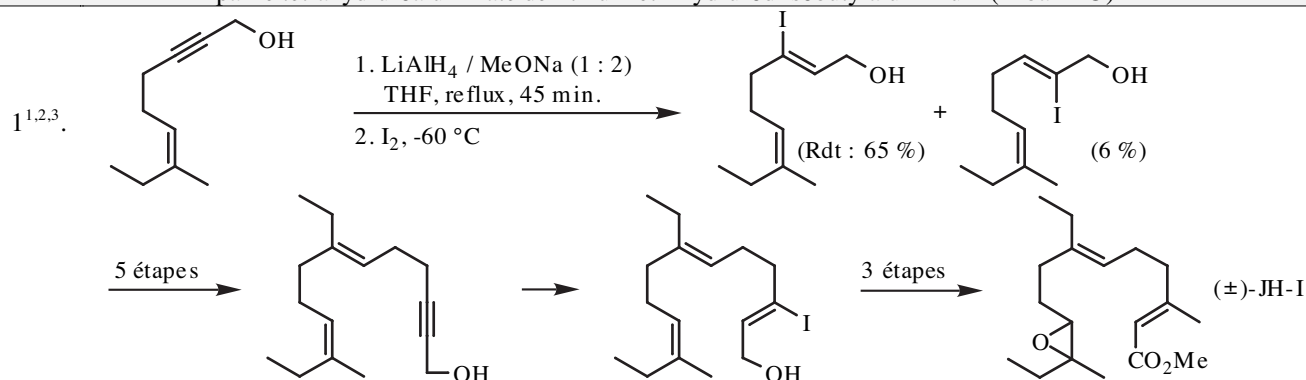
L'hydrurodiisobutylaluminium et le tétrahydruroaluminat de lithium sont des bases fortes, qui déprotonent les alcools propargyliques, si ceux-ci ne l'ont pas été auparavant à l'aide d'une base moins coûteuse. L'oxyanion ayant la possibilité de se coordonner avec l'aluminium, la réduction de l'alcyne est probablement intramoléculaire. L'addition sur la triple liaison acétylénique est toujours *anti*-stéréosélective et sa régiosélectivité dépend de la nature du réducteur et, plus subtilement, d'autres conditions expérimentales (voir ci-après).



La même stéréochimie d'addition est observée avec les alcynes internes non fonctionnels ; elle conduit à des vinylaluminates *Z*. Cette réduction est donc complémentaire de celle avec l'hydrurodiisobutylaluminium, mais les conditions expérimentales sont beaucoup plus sévères. La protolyse d'un vinylaluminat *Z* produit un alcénol *E*, résultant *formellement* de l'addition *anti* de deux atomes d'hydrogène sur la triple liaison acétylénique. Cette réaction est donc complémentaire de l'hydrogénation catalytique (parag. 6).

La seconde application importante des vinylaluminiums est la préparation d'iodures vinyliques de haute pureté stéréochimique, ce qui est indispensable dans l'élaboration de certaines biomolécules, telles les hormones juvéniles d'insectes, utilisées par l'Homme pour réguler les populations de ces insectes dans les cultures. L'activité biologique des hormones de synthèse dépend le plus souvent à la fois du respect de la configuration de leurs doubles liaisons éthyléniques et de leur homogénéité configurationnelle, c'est à dire de leur pureté stéréochimique (voir tab. 6, 12.2.2, 12.3 et 13).

Tableau 12.3 : Exemples de réduction de quelques alcools propargyliques par le tétrahydruroaluminat de lithium et l'hydrurodiisobutylaluminium (Dibal-H®)



1. Le tétrahydruroaluminat de lithium est préparé industriellement par action de l'hydruure de lithium sur le chlorure d'aluminium ; ce dernier est donc toujours présent à l'état de traces dans l'hydruroaluminat. Comme le chlorure d'aluminium catalyse fortement la formation du 2-iodoalcool, il est nécessaire de l'inhiber ; c'est la raison pour laquelle une quantité importante de méthylate de sodium est ajouté à l'hydruroaluminat.

2. La séquence hydroaluminat / iodation est répétée deux fois dans cette synthèse.

3. Le produit final, noté (±)-JH-I est la forme racémique de l'hormone juvénile du Bombyx géant du vers à soie (*Hyalophora cecropia*) ; il présente la même efficacité que l'hormone naturelle pour inhiber la maturation des nymphes de nombreux insectes, ce qui est une façon de contrôler leurs populations. En pratique, ce contrôle est effectivement réalisé avec des molécules dotées d'une activité analogue, mais moins coûteuses à fabriquer, tel les (*S*)- méthoprène ou hydroprène 1 et 2 ci-après, brevetés respectivement en 1972 et 1977 comme larvicides des lépidoptères (papillons), coléoptères, et surtout des diptères (moustiques, mouches, ...). Ces produits tuent la plupart des insectes *avant* leur passage au stade adulte, en provoquant des anomalies morphologiques mortelles au stade larvaire, tandis que les insecticides sont des adulticides : ils tuent les insectes adultes. Epanché à la concentration de 2 ppb dans les eaux stagnantes le (*S*)-méthoprène élimine les diptères. Sa durée de demi-vie dans l'eau étant de deux jours, il est totalement biodégradé en dix jours, en produits inoffensifs, à l'inverse des produits chlorés comme le DDT ou le Lindane® (chap. 11, parag. 7.2.4.3 et chap. 12, parag. 4.2.3) à forte rémanence.

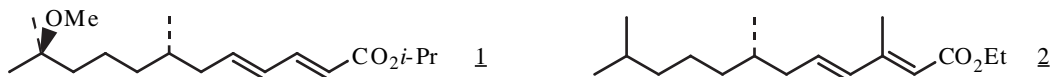
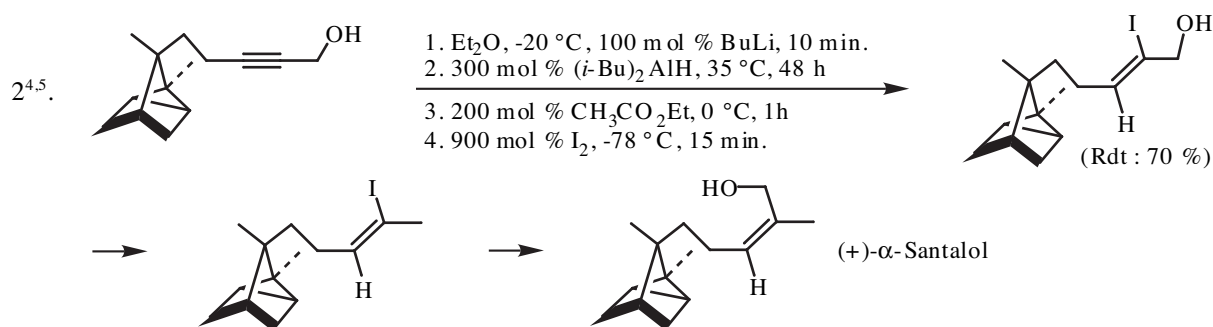


Tableau 12.3 : suite page suivante

Tableau 12.3 (suite) : Exemples de réduction de quelques alcools propargyliques par le tétrahydrualuminat de lithium et l'hydrurodiisobutylaluminium (Dibal-H®)

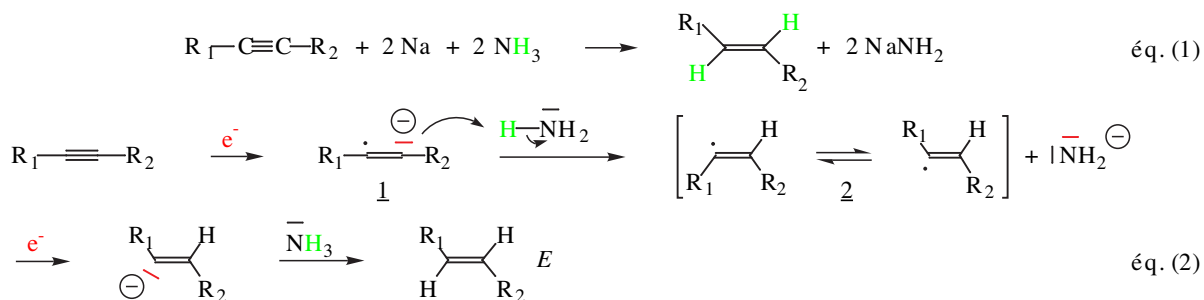


4. Noter la complémentarité de ces deux réactions *régiosélectives* : le tétrahydrualuminat de lithium, en présence de méthylate de sodium, conduit au 3-iodoalcool, tandis que le Dibal-H® conduit au 2-iodoalcool.

5. Les (+)-(Z)- $\alpha$ -santalol et (-)-(Z)- $\beta$ -santalol constituent 90 % de la masse de l'essence de santal obtenue par entraînement à la vapeur des fractions volatiles contenues dans le bois de santal citrin des Indes (*Santalum album* L.). Cette essence, qui n'a pas été supplantée par des substitués synthétiques, est l'un des plus vieux ingrédients utilisés en parfumerie ; le (+)-(Z)- $\alpha$ -santalol étant faiblement odorant, les précieuses caractéristiques olfactives de l'essence sont dues à des constituants très minoritaires parmi la soixantaine recensés à ce jour<sup>9</sup>.

### 13. Réactions des métaux dissous dans l'ammoniac liquide ou les amines

Les métaux alcalins (Li, Na, K) se dissolvent dans l'ammoniac liquide (éb. : - 33 °C). Ces solutions réagissent avec les alcynes terminaux en les déprotonant (*noter toutefois* qu'il est préférable, lorsque l'on souhaite préparer un alcynure, de préformer l'*amidure* du métal alcalin - MNH<sub>2</sub> - *dépourvu de propriétés réductrices*). En l'absence de donneur de proton de p*K<sub>a</sub>* inférieure à environ 25 ces acétylures sont stables dans le milieu. En présence de chlorure ou de sulfate d'ammonium (p*K<sub>a</sub>* de NH<sub>4</sub><sup>+</sup> = 9,24), ils sont réduits en alcènes, comme les alcynes internes. Avec ces derniers, l'alcène *E* est obtenu exclusivement ou très majoritairement. La réaction correspond donc *formellement* à une addition *anti* de dihydrogène sur la triple liaison acétylénique [éq. (1)]. *Le résultat stéréochimique de cette réduction est donc similaire à celui obtenu avec les aluminates et complémentaire de ceux obtenus avec les alanes ou l'hydrogénation catalytique*. Cette stéréochimie peut être justifiée par les considérations mécanistiques



suivantes : un premier transfert *monoélectronique* du réducteur vers l'alcynure conduit à un radical-anion (probablement linéaire) [1 dans l'éq. (2)], base conjuguée d'un acide dont le p*K<sub>a</sub>* est de l'ordre de 44 [voir chap. 6, tab. 3.2 (b)] ; ce carbanion peut donc déprotoner l'ammoniac (p*K<sub>a</sub>* = 38). Le carboradical obtenu, 2, peut s'équilibrer avant réduction<sup>10</sup>, ce qui conduit à un mélange de stéréoisomères dans lequel le *E* prédomine très largement. Sa réduction conduit à un carbanion, qui, à son tour, déprotonne l'ammoniac, ce qui produit l'alcène *E*.

Les triples liaisons internes sont réduites sélectivement en présence de triples liaisons terminales après que celles-ci aient été déprotonées (voir tab. 13, ex. 3) : la présence d'une charge négative sur l'ion acétylure diminue considérablement sa réductibilité (résultat à rapprocher des réductibilités relatives des radicaux et radicaux-anions évoqués ci-avant). Les doubles liaisons éthyléniques isolées ne sont pas affectées (voir tab. 13, ex. 4).

Tableau 13 : Exemples de réduction de quelques alcynes par les métaux dissous dans l'ammoniac liquide

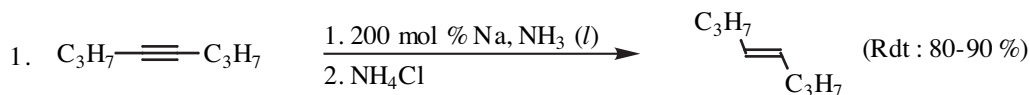
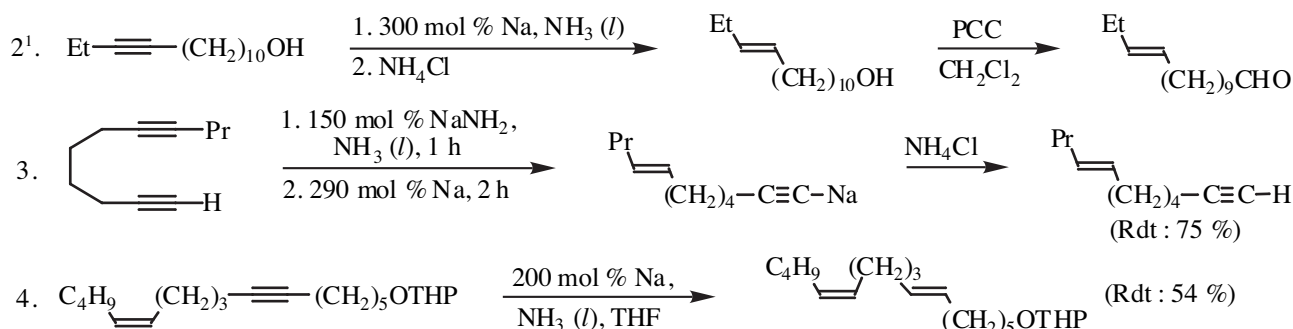


Tableau 13 : suite page suivante

Tableau 13 (suite) : Exemples de réduction de quelques alcynes par les métaux dissous dans l'ammoniac liquide



1. Le (*E*)-tétradéc-11-én-1-ol est le précurseur immédiat du (*E*)-tétradéc-11-éanal, phéromone sexuelle des vers des bourgeons de sapin (l'oxydation de l'alcool par le PCC est décrite dans le chapitre 13, tableau 8.4.1). (L'acétate de l'isomère *Z* est un constituant des phéromones sexuelles de plusieurs insectes.)

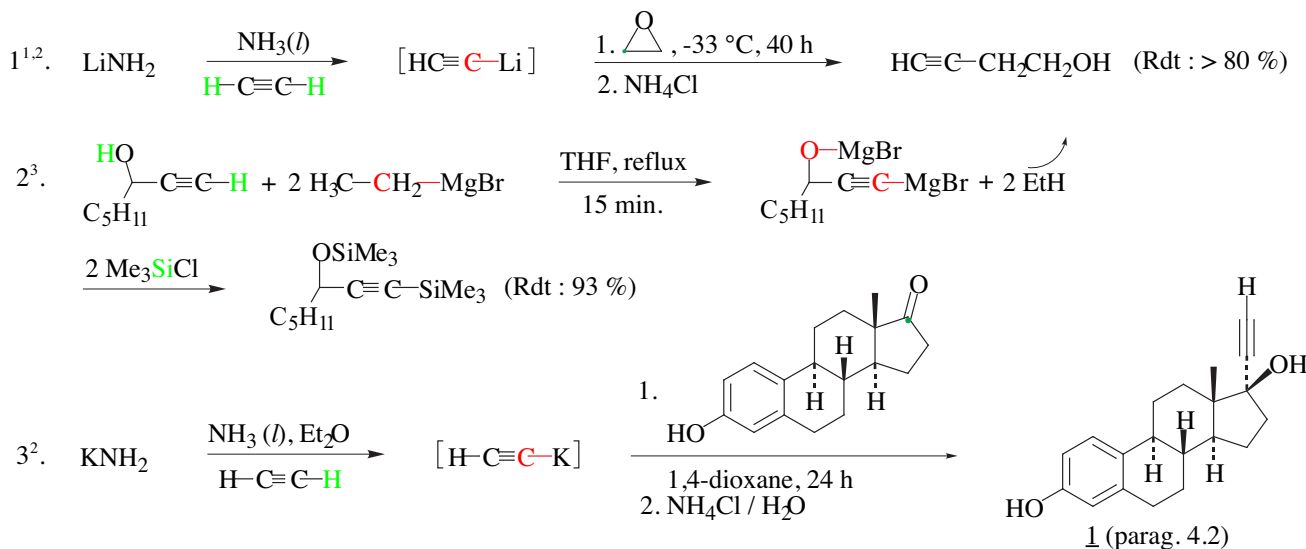
## 14. Réactivité particulière des alcynes terminaux liée à la présence de l'hydrogène acétylénique

### 14.1 Action des bases très fortes sur les alcynes terminaux

Le  $pK_a$  de la plupart des alcynes vrais est situé dans la fourchette 21 - 26 ; ils sont donc *rapidement* déprotonés par les amidures, de nombreux hydrures et la *plupart* des organométaux. Cette réaction de déprotonation est LA méthode classique de préparation des organométaux acétyléniques ou alcynures. Les réactifs déprotonants les plus communément utilisés sont le butyl- et le méthyl- lithium, le bromure d'éthylmagnésium et l'amidure de sodium (dans l'ammoniac liquide) ; avec les amidures et les organolithiums la réaction est rapide dès les très basses températures (- 80 °C), tandis qu'avec les halogénures d'alkylmagnésiums elle nécessite une période de reflux de 15 à 90 min. dans le tétrahydrofurane (éb : 66 °C). L'emploi des amidures alcalins dans l'ammoniac liquide est la méthode la mieux adaptée à la préparation des acétylures correspondants.

Ces carbanions ne sont jamais isolés ; aussitôt préparés, ils sont soumis à l'action d'un électrophile.

Tableau 14.1 : Préparation et emploi de quelques alcynes



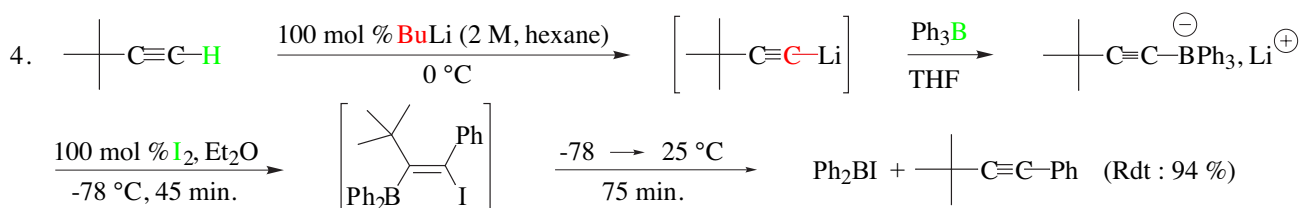
1. L'acétylure de lithium est environ dix fois moins réactif que l'acétylure de sodium, mais le rendement de la réaction est bien meilleur (80-90 % vs 45-51 %) : à l'inverse du butynolate de lithium le butynolate de sodium réagit sur l'oxyrane et la formation d'un peu de 2-(but-3-ynoxy)éthanol,  $\text{HCC}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ , est inévitable.

2.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  est un puissant donneur de proton vis à vis de l'alcoolate de sodium ( $pK_a$  de  $\text{NH}_4^+$  : 9,24).

3. Pour une description expérimentale de cette réaction, voir la référence 11.

Tableau 14.1 : suite page suivante

Tableau 14.1 (suite) : Préparation et emploi de quelques alcynes

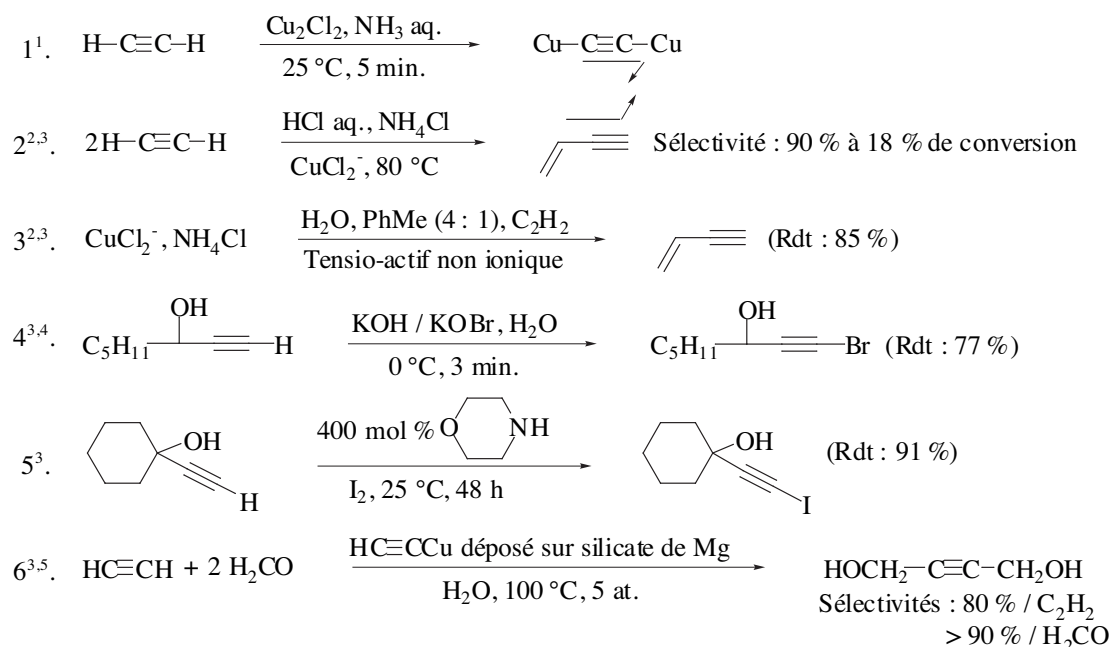


## 14.2 Action des bases faibles ou moyennes sur les alcynes terminaux

Les ions hydroxyde, mais aussi les amines et l'ammoniac, sont capables de déprotoner *très partiellement* l'acétylène et les alcynes terminaux. Si le milieu réactionnel contient aussi un électrophile capable de consommer le carbanion au fur et à mesure de sa formation, l'équilibre acido-basique se trouve totalement déplacé vers la droite en dépit de la faiblesse relative de la base mise en œuvre [éq. (1)]. Dans ces conditions, les vitesses de réaction croissent avec l'acidité de l'alcyne, ce qui implique que l'étape de déprotonation est cinétiquement déterminante. Quelques exemples d'application de cette stratégie figurent dans le tableau 14.2.



Tableau 14.2 : Quelques exemples d'alcynes préparés à l'aide de bases faibles ou moyennes



1. Cette réaction est l'ancien test *qualitatif* (désormais désuet) de détection des alcynes terminaux dont les alcynes de cuivre(I) sont insolubles et colorés.
2. Noter que cette réaction est une carbocupration de l'acétylène réalisée à l'aide de l'acétylure de cuivre(I). Le vinylcuivre résultant est protolysé dans le milieu réactionnel, ce qui recycle le cuivre(I). Le vinylacétylène est le précurseur historique du chloroprène ; sauf au Japon, sa production industrielle *en continu* dans les conditions de l'exemple 2 a été arrêtée dans les années 70-80. L'exemple 3 correspond aux conditions de laboratoire.
3.  $E^+ = \text{C}_2\text{H}_2$  (ex. 2, 3),  $\text{Br}^+$  (ex. 4),  $\text{I}^+$  (ex. 5),  $\text{H}_2\text{CO}$  (ex. 6).
4. Pour une description expérimentale de cette réaction, voir la référence 12.
5. Cette réaction est utilisée pour produire mondialement plus de 120 000 t/an de butynediol. C'est la première étape de la préparation industrielle du tétrahydrofurane (THF), qui consomme plus du tiers de la production mondiale d'acétylène et constitue son premier usage.

## 14.3 Réactions de couplage radicalaire des alcynes terminaux

Cette réaction [éq. (1)] est une oxydation, qui produit des diynes conjugués. Selon que ceux-ci sont symétriques, cycliques ou dissymétriques, les conditions expérimentales diffèrent sensiblement, tout en ayant en commun la présence d'ions cuivre(I) ou (II) et d'une amine.

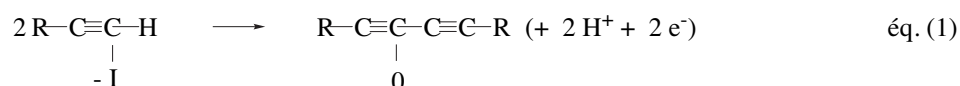
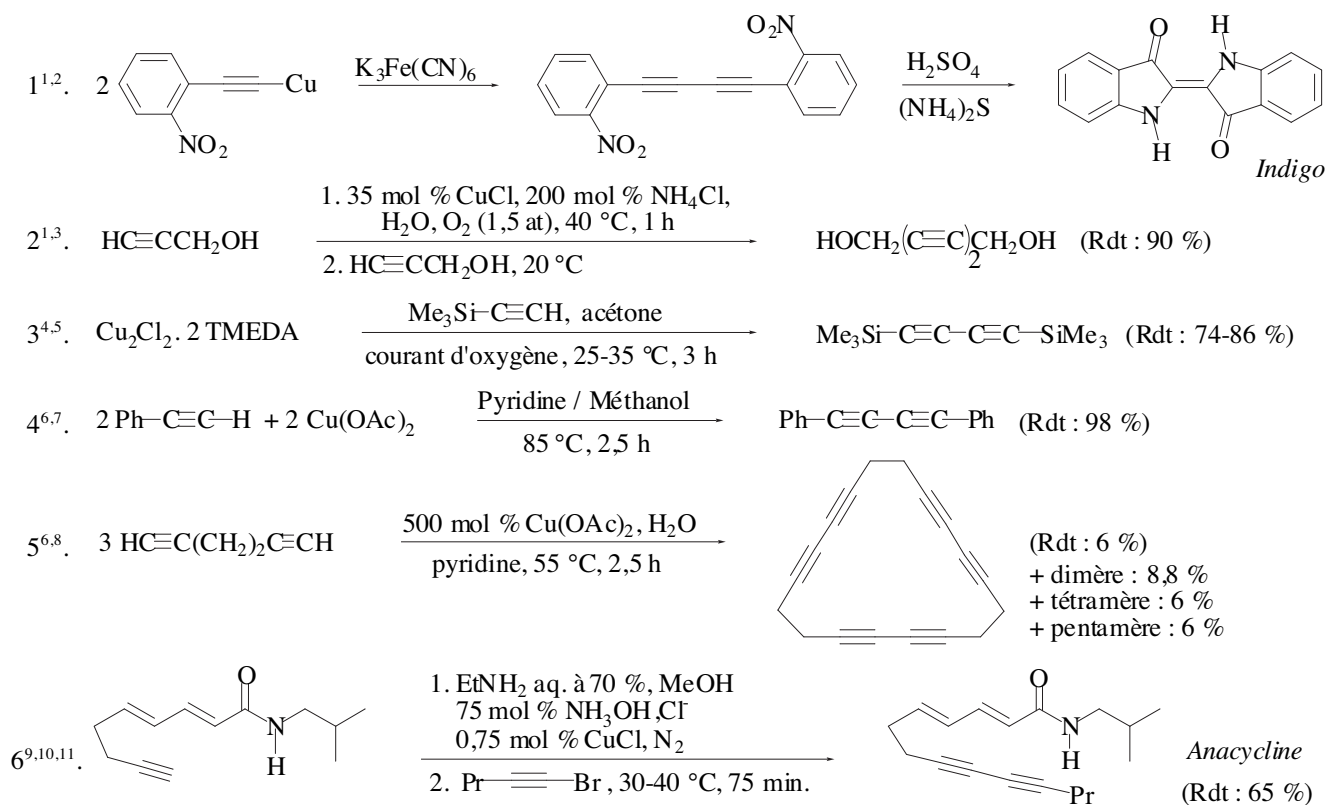


Tableau 14.3 : Couplages radicalaires d'alcynes terminaux



1. Couplage de Glaser.

2. Synthèse historique de l'indigo industrialisée par l'allemand Baeyer dès 1882. Ce couplage de Glaser utilise le cuivre(I) en quantité stœchiométrique et le ferricyanure de potassium à la place de l'oxygène comme oxydant.

3. La solubilité du chlorure de cuivre(I) dans l'eau est très faible ; la présence de chlorure d'ammonium l'accroît par formation de l'ion complexe CuCl<sub>2</sub><sup>-</sup>.

4. Couplage de Glaser-Hay.

5. Le buta-1,3-diyne est explosif. Le bis(triméthylsilyl)buta-1,3-diyne, beaucoup plus stable (voir paragraphe 5.1 l'effet de la substitution sur la stabilité thermodynamique des alcynes), en est un précurseur commode.

6. Couplage d'Eglinton.

7. Pour une description expérimentale de ce couplage d'Eglinton, voir la référence 13.

8. Cette réaction est l'étape clé de la synthèse du [18]annulène [chap. 11, tab. 5.3.2 (c)]. Voir aussi la référence 14.

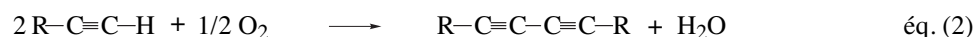
9. Couplage de Cadiot-Chodkiewicz.

10. L'hydroxylamine est commercialisée sous forme de chlorhydrate.

11. L'anacycline, extraite des racines de la pariétaire, *Anacyclus pyrethrum* DC. (*Astareacea*), a des propriétés insecticides dues à la structure diénamide conjuguée *N*-isobutylée. La longue chaîne diyrique les renforce.

### 14.3.1 Couplage dit de Glaser

C'est au chimiste allemand Glaser que l'on doit la découverte, en 1869, du couplage des alcynes terminaux en présence d'oxygène, d'ammoniaque (ou de pyridine) et d'une quantité catalytique de sel de cuivre(I) (Cu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). La réaction correspond globalement à la stœchiométrie de l'équation (2), mais les conditions expérimentales laissent supposer que l'alcynure de cuivre(I) est le premier intermédiaire. En 1962, le remplacement de l'ammoniac ou de

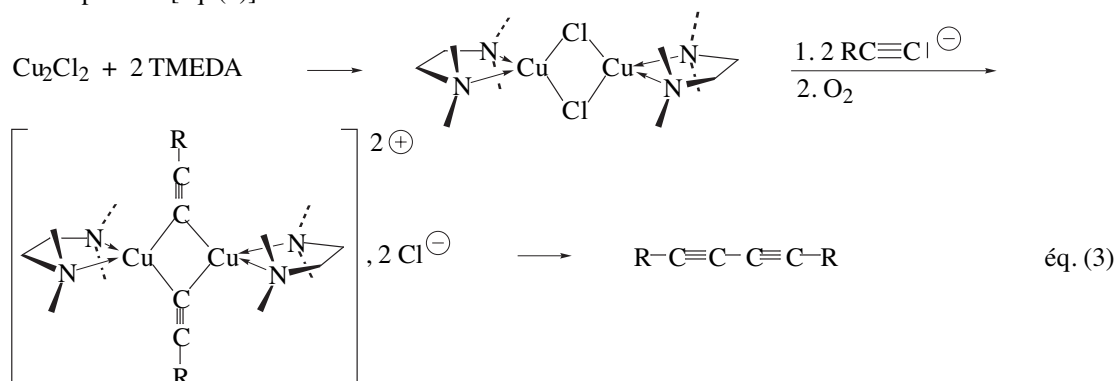


la pyridine par la *N,N,N',N'*-tétraméthyléthylènediamine (TMEDA) comme ligand du cuivre(I) a élargi sensiblement le domaine d'emploi de cette réaction (ces conditions de couplage, dites de Glaser-Hay, ont rendu désuètes celles de Glaser). L'intérêt de la TMEDA est double :

- la vitesse de couplage croît avec la basicité de l'amine et la TMEDA est beaucoup plus basique que l'ammoniaque ou la pyridine. A ce titre, l'ajout d'une trace de diazabicyclo[5.4.0]undéc-7-ène accroît encore la

vitesse de réaction ; (Cette observation laisse supposer que la déprotonation de l'alcyne est cinétiquement déterminante.)

- le rendement de nombreux couplages est sensiblement amélioré, soit parce que l'oxydabilité accrue du Cu(I) en présence de ligands plus basiques au sens de Lewis est favorable à la réaction, soit parce que le caractère chélatant de la TMEDA favorise la formation d'un complexe binucléaire dans lequel les fragments organiques qui vont se coupler sont très proches [éq. (3)].

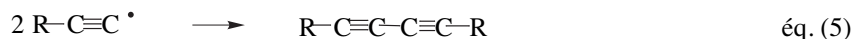
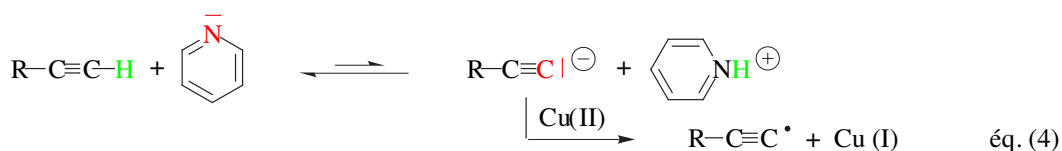


### 14.3.2 Couplage dit d'Eglinton

Le nom d'Eglinton est attaché aux conditions expérimentales suivantes, décrites en 1956 : le catalyseur est un sel de cuivre(II), utilisé en quantité stœchiométrique, parce que c'est aussi l'oxydant qui accepte les électrons libérés dans l'équation (1) ; l'accepteur de proton est la pyridine.

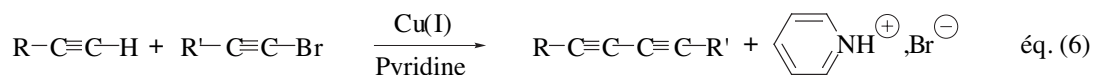
Ces conditions expérimentales permettent la préparation de diynes symétriques ou cycliques avec des rendements acceptables et reproductibles (ex. 2 du tab. 14.3), ce que les conditions de Glaser ne permettent pas toujours. Cette méthode de couplage présente un vaste domaine d'applicabilité. Elle permet d'oxyder sélectivement le carbone acétylénique en présence de nombreuses autres fonctions oxydables (alcènes, alcools).

Le mécanisme de la réaction n'est pas totalement connu. On sait toutefois que le couplage est d'autant plus rapide que l'alcyne est plus acide. Le couplage des deux chaînes carbonées étant radicalaire [éq. (5)], le cuivre(II) intervient au moins pour oxyder le carbanion en carboradical [éq. (4)]. Quelques exemples d'applications figurent dans le tableau 14.3.



### 14.3.3 Couplage dit de Cadiot-Chodkiewicz

C'est aux chimistes français P. Cadiot et W. Chodkiewicz (ce dernier d'origine polonaise) que l'on doit la découverte, en 1957, de la méthode de préparation des diynes conjugués *dissymétriques* par action d'un alcyne terminal  $\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$  sur un 1-bromoalc-1-yne  $\text{R}'-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Br}$  en présence d'un sel de cuivre(I) ou (II) et d'une amine [éq. (6)]. A l'inverse de la réaction de Glaser, dans laquelle l'oxygène est indispensable, cette réaction doit être conduite à l'abri de l'oxygène afin d'éviter l'oxydation du cuivre(I) en cuivre(II), inefficace ; c'est pourquoi l'on ajoute généralement de l'hydroxylamine, un réducteur puissant, au milieu réactionnel (voir tab. 14.3, ex. 6).

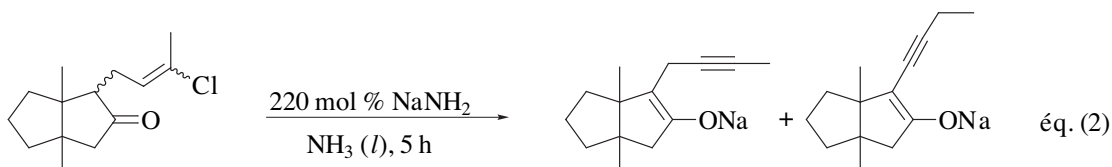
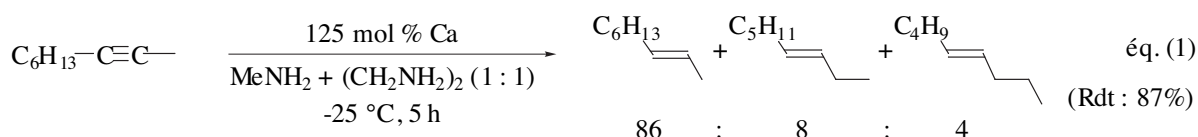


## 15. Réactivité liée à l'acidité des hydrogènes propargyliques

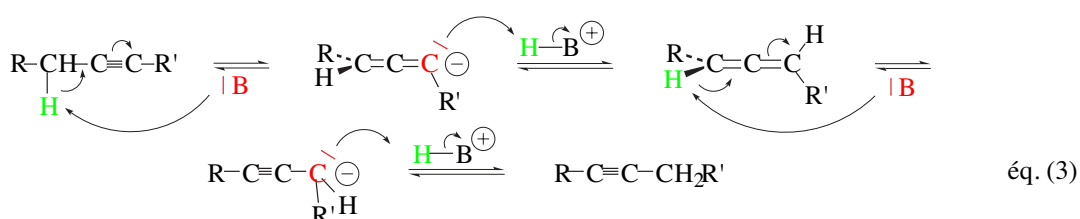
Du fait d'une électronégativité de groupe de 3,3, aussi élevée que celle d'un groupement nitrile, les groupements acétyléniques polarisent fortement leurs hydrogènes vicinaux (*H propargyliques*) et leurs effets -I et -M stabilisent fortement les carbanions résultant de leur départ. Cette acidité, qui correspond à un  $\text{p}K_a$  de l'ordre de 35, ne peut être ignorée lorsque l'on utilise ces composés, parce qu'elle est à l'origine de plusieurs problèmes. Le plus important est la propension à l'isomérisation de tous les alcynes en milieu basique fort : l'exemple de l'équation (1) ci-après montre que l'isomérisation du substrat est compétitive avec sa réduction (les alcènes ne s'isomérisent



pas dans ces conditions) ; celui de l'équation (2) montre que même à  $-33\text{ }^{\circ}\text{C}$  certains alcynes y sont sujets (la réaction de déshydrohalogénéation est traitée dans le chapitre 12, paragraphes 7.2 et 7.2.5).

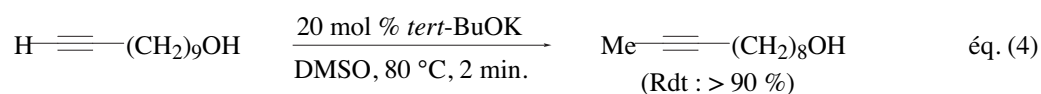


Ces isomérisations, qui correspondent *formellement* à deux transpositions-1,3 d'hydrogènes, sont nommées transpositions prototropiques. Elles impliquent *effectivement* le passage par des allènes, qui sont fréquemment présents en très faibles proportions dans les mélanges brut de réaction [éq. (3)].



A l'inverse des isomérisations des équations (1) et (2), qui sont tout à fait indésirables, certaines sont des outils de synthèse :

- la pseudo-mise à l'équilibre des alcynes terminaux permet de préparer des alcynes méthylés [éq. (4)] :



- l'isomérisation *contrathermodynamique* des alcynes internes est une excellente méthode de préparation des alcynes terminaux (moins stables thermodynamiquement). Le succès de cette isomérisation découle du déplacement d'équilibre entre alcynes internes et alcyne terminal, par suite de la déprotonation de ce dernier avec formation de l'alcyne. La base de choix pour effectuer cette isomérisation est le monoamidure de potassium de l'aminopropylamine ( $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NHK}$  ou KAPA) dont l'efficacité exceptionnelle provient probablement de sa double fonctionnalité basique ( $\text{RNH}^-$ ) et acide ( $\text{RNH}_2$ ) [éq. (5)].

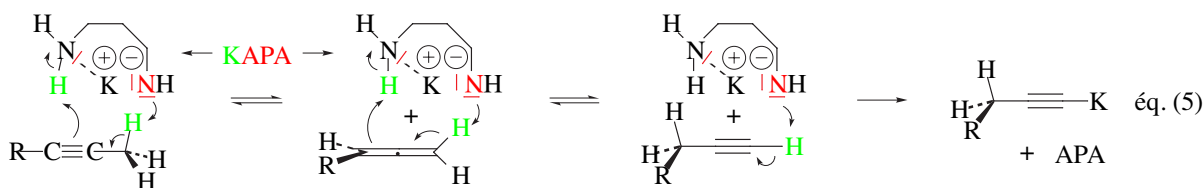
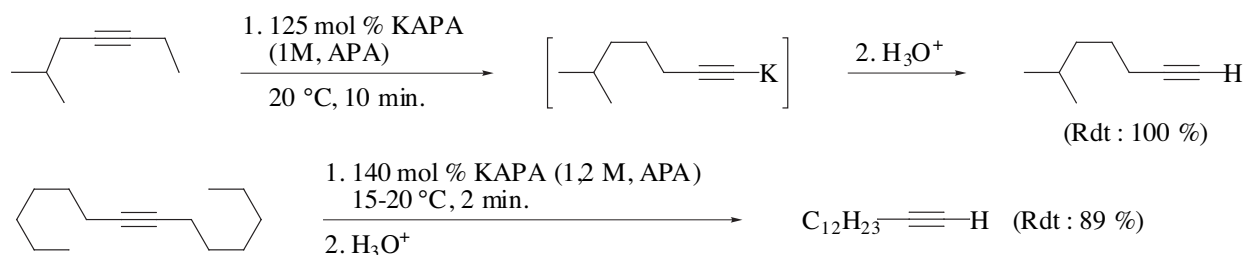


Tableau 15 : Isomérisations contrathermodynamiques d'alcynes en présence d'aminopropylamidure de potassium<sup>1</sup>



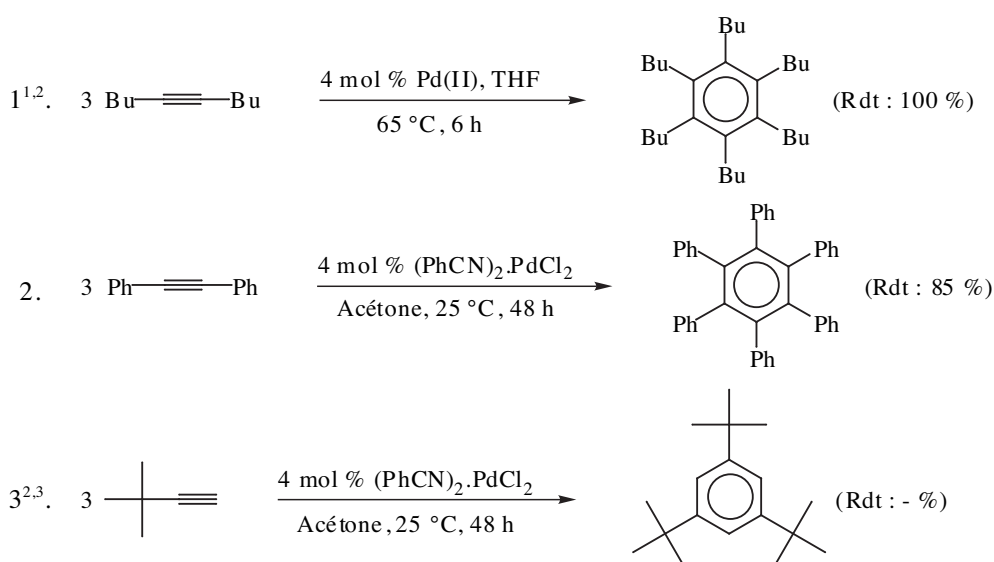
1. A titre de comparaison, en présence d'amidure de potassium dans le toluène au reflux ( $111\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), l'isomérisation inverse de celle de l'équation (4) prend trois heures.

## 16. Réactions d'oligomérisation et de polymérisation d'alcynes

## 16.1 Préparation de composés aromatiques

Dans une expérience historique, réalisée en 1866, M. Berthelot a montré que le chauffage de l'acétylène à très haute température produit des traces de benzène. En 1949, W. Reppe est parvenu au même résultat à température ambiante, à l'aide de complexes de nickel. Depuis, de très nombreux métaux de transition se sont révélés capables de catalyser cette réaction. Formellement, il s'agit d'une cyclotrimérisation, mais son mécanisme n'est nullement concerté et sa complexité justifie de n'en point parler. Son potentiel est illustré par les exemples du tableau 16.1.

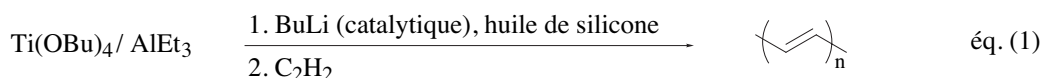
Tableau 16.1 : Cyclotrimérisations d'alcynes en présence de palladium(II)



1. La structure du catalyseur semble inconnue. Il est obtenu par traitement de palladium(0) déposé sur charbon avec du triméthylchlorosilane et passe en solution dans le THF.
2. Noter la complémentarité de cette réaction avec l'alkylation de Friedel et Craft (chap. 11, parag. 7.1).
3. La régiosélectivité est sous contrôle stérique.

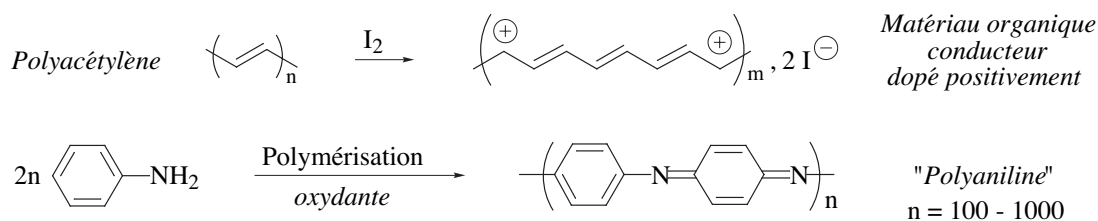
## 16.2 Polyacétylènes

L'acétylène ou les alcynes mono- ou di- substitués sont très facilement polymérisables par voie anionique, ou à l'aide de catalyseurs de type Ziegler et Natta [éq. (1)] (chap. 8, parag. 13.2.4). Avec l'acétylène, le matériau obtenu est de très haute masse moléculaire, mais très insoluble et très sensible aux oxydants et aux réducteurs. Le



poly(acétylène) est donc totalement dépourvu d'intérêt en tant que matériau ; par contre, un traitement au diiode, qui fait apparaître des charges positives dans le polymère, fait passer sa conductivité de  $10^{-9} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , typique d'un matériau isolant, à  $10^5 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , typique d'un matériau bon conducteur, valeur proche de celle du cuivre et supérieure à celle de tous les métaux sur une base massique ( $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ g}^{-1}$ ).

Ces résultats, obtenus *accidentellement* en 1974 par un étudiant du professeur japonais H. Shirakawa, ont suscité l'espoir de préparer des conducteurs organiques, mais 25 années de recherches intenses sont restées infructueuses et il semble désormais acquis que la polymérisation directe des alcynes ne constitue pas une bonne voie d'accès à ces matériaux organiques conducteurs<sup>15</sup>. Par contre, ces travaux ont conduit à la découverte d'autres matériaux organiques conducteurs *et* stables dans le temps. Les deux qui, présentement, semblent les plus prometteurs sont les films de « poly(pyrole) » (chap. 15, parag. 4.2.2.5) et de « poly(aniline) », qui, après dopage positif par traitement au diiode ou négatif par traitement au potassium, deviennent conducteurs. Les films de « poly(aniline) » dopée peuvent être utilisés comme électrodes de batteries. Le prix Nobel de chimie 2000 a été décerné conjointement au japonais Hideki Shirakawa, à l'américain d'origine néo-zélandaise Alan Mac Diarmid et au physicien américain Alan J. Heeger pour leurs travaux sur les conducteurs organiques.



## Bibliographie

1. Modern Acetylenic Chemistry, P. J. Stang and F. Diederich ed., VCH, Weinheim, 1995, p. 268. Sur l'origine des propriétés antitumorales de la calichéamycine, voir aussi : K. P. C. Vollhardt et N. E. Schore, *Traité de Chimie Organique*, De Boeck-Wesmael S.A., Bruxelles, 1995, p. 489 et 529.
2. L. Brandsma, *Preparative Acetylenic Chemistry*, Elsevier, Amsterdam, 2<sup>de</sup> éd., 1988, p. 143.
3. R. L. Augustine, *Catalytic Hydrogenation*, M. Dekker, New York, 1965, p. 69.
4. P. N. Rylander, *Hydrogénation Methods*, Academic Press, New York, 1985, p. 53.
5. J. Drouin, Manipulations commentées de chimie organique, De Boeck & Larcier, Bruxelles, 1999, p. 114.
6. Pour une étude détaillée, voir F. A. Carey et R. J. Sundberg, *Advanced Organic Chemistry*, Vol. A, Plenum Press, New York, 3<sup>e</sup> éd., 1990, p. 361-66.
7. Pour une illustration expérimentale, voir : J. Drouin, Manipulations commentées de chimie organique, De Boeck & Larcier, Bruxelles, 1999, p. 142.
8. Ei-Ichi Neguishi, *Organometallics in Organic Synthesis*, John Wiley & Sons, New York, 1980, p. 360, tab. 55.
9. G. Ohloff, *Scent and Fragrances*, Springer-Verlag, Berlin, 1994, p. 175-77.
10. H. O. House, *Modern Synthetic Reactions*, 2<sup>de</sup> éd., Benjamin, Inc., Menlo Park, California, 1972, p. 205.
11. J. Drouin, Manipulations commentées de chimie organique, De Boeck & Larcier, Bruxelles, 1999, p. 237.
12. J. Drouin, Manipulations commentées de chimie organique, De Boeck & Larcier, Bruxelles, 1999, p. 291.
13. Ibid, p. 319.
14. K. Stöckel et F. Sondheimer, *Org. Synth. Coll. Vol. VI*, p. 68, John Wiley & Sons, New York, 1988 et J. March, *Advanced Organic Chemistry*, John Wiley & Sons, New York, 3<sup>e</sup> éd., 1985, p. 639.
15. Modern Acetylenic Chemistry, P. J. Stang and F. Diederich ed., VCH, Weinheim, 1995, p. 353.

