

## 1. Structure de la triple liaison.

### 1.1. Hybridation des carbonnes.

Les deux carbonnes concernés sont hybridés sp. Cela entraîne une électronégativité de 3,1 dans l'échelle de PAULING. Ces hybridés sp (2 par carbone, formant entre eux un angle de  $180^\circ$ ), vont permettre la création des liaisons  $\sigma$ , avec les atomes voisins et entre eux. La liaison  $\sigma_{C_{sp} - C_{sp}}$  a une énergie de  $470 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Elle est donc très stable et courte (0,12 nm). Sur chaque atome de carbone, il reste deux OA non hybridées parallèles deux à deux. Elles vont se recouvrir deux à deux pour donner deux OM  $\pi$  ( $\pi_z$  et  $\pi_x$  par exemple) et deux OM  $\pi^*$  ( $\pi_z^*$  et  $\pi_x^*$ ). Les  $\pi_z$  et  $\pi_x$  sont perpendiculaires. Les deux liaisons p sont beaucoup moins stables que la  $\sigma$  ( $175 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). Au total, l'énergie de la liaison triple  $C \equiv C$  vaut  $820 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

### 1.2. RMN.

Contrairement à la double liaison, les électrons, sous l'effet de H extérieur, circulent dans les OM  $\pi$  à la manière d'un solénoïde dont l'axe serait la liaison triple, le cône d'anisotropie contient donc les éventuels protons portés par le carbone sp, si bien que ces protons ont un déplacement chimique plus faible que celui attendu, compte tenu de l'électronégativité importante du carbone sp. Le déplacement chimique du proton acétylénique est compris entre 2,4 et 2,7 ppm.

### 1.3. Nomenclature.

Un monoalcyne est dénommé en remplaçant le suffixe ane par yne :  $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{C} \equiv \text{CH}$  : but-1-yne.

## 2. Propriétés physicochimiques.

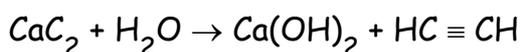
### 2.1. Températures de changement d'état.

Ces hydrocarbures sont très effilés, les forces de Van der Waals sont donc importantes, et les températures de changement d'état plus élevées que celles des alcanes homologues :  $t_{\text{eb}} \text{ C}_2\text{H}_4 = -102^\circ\text{C}$   $t_{\text{eb}} \text{ C}_2\text{H}_2 = -83^\circ\text{C}$

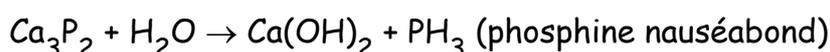
### 2.2. Importance industrielle.

L'éthyne (ou acétylène) est obtenu industriellement par réduction du carbonate de calcium par le coke à haute température (vers  $1500^\circ\text{C}$ ) :

$\text{CaCO}_3 + 3 \text{ C} \rightarrow \text{CO} + \text{CaC}_2$  (carbure de calcium, structure de type NaCl, l'anion étant :  $^-\text{C} \equiv \text{C}^-$ ). Celui-ci s'hydrolyse très facilement (lampes à acétylène) en éthyne :



L'enthalpie de combustion de  $\text{C}_2\text{H}_2$  est très élevée, la flamme oxyacétylénique pouvant atteindre une température de  $2900^\circ\text{C}$ . Aussi la manipulation de l'éthyne est-elle hasardeuse à l'état sec. L'odeur caractéristique de l'acétylène obtenu par hydrolyse provient de l'hydrolyse concomitante du phosphure de calcium, produit parasite de la réaction de  $\text{CaCO}_3$  avec le carbone contenant du phosphore :

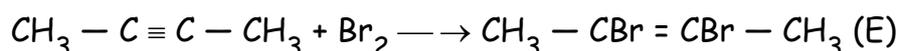


### 2.3. Acidité.

La forte électronégativité du  $\text{C}_{\text{sp}}$  stabilise les charges négatives (plus que ne le fait l'azote par exemple). Le  $\text{p}K_{\text{A}}$  du couple acide/base  $\text{RC} \equiv \text{C} - \text{H} / \text{RC} \equiv \text{C}^-$  vaut 25. L'amidure de sodium transformera donc totalement l'alcyne en alcynure. L'hydroxyde de sodium ne donne lieu qu'à un équilibre partiel ( $\text{RC} \equiv \text{CH} + \text{OH}^- \rightarrow \text{RC} \equiv \text{C}^- + \text{H}_2\text{O}$ ). Cet équilibre peut être déplacé vers la droite en précipitant l'anion alcynure avec des cations tels que  $\text{Cu}^+$  ou  $\text{Ag}^+$ . On obtient des composés insolubles dans l'eau et de diverses couleurs :  $\text{CuC} \equiv \text{CCu}$  est rouge,  $\text{RC} \equiv \text{CCu}$  est jaune,  $\text{RC} \equiv \text{CAg}$  est blanc. Tous ces composés sont explosifs à sec.

### 3. Addition électrophile aux alcynes.

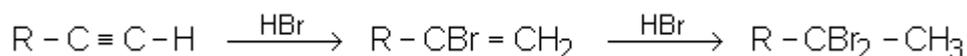
Les règles d'orientation et de stéréochimie appliquées aux alcènes s'appliquent également aux alcynes. Ainsi :



L'addition est plus rapide qu'avec les alcènes, vu la faiblesse des liaisons p, et plus exothermique, ce qui entraîne parfois une réaction destructrice : le chlore (et le fluor bien sûr) enflamme l'éthyne.

#### 3.1. Addition d'HX.

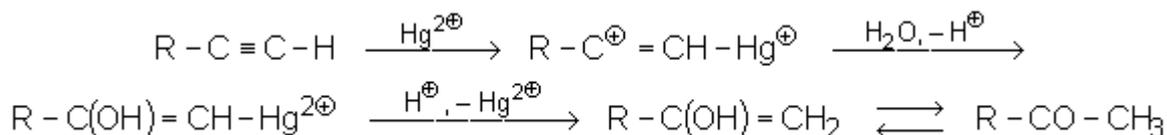
L'alcyne peut additionner deux moles d'halogène d'hydrogène



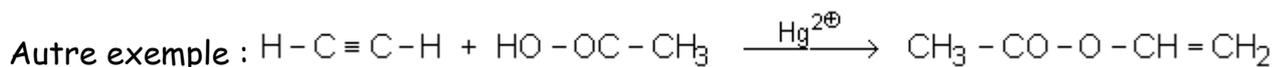
L'orientation de la deuxième addition est liée aux effets mésomères donateurs du premier brome.

#### 3.2. Addition d'acides faibles.

L'addition d'eau et d'acide acétique, acides trop faibles, nécessite un catalyseur :  $\text{Hg}^{2+} + \text{H}_2\text{SO}_4$  :



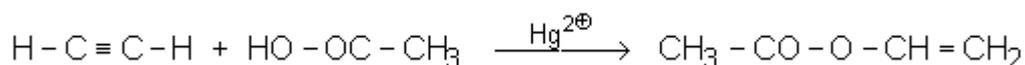
On obtient toujours le carbonyle le plus substitué.



(acétate de vinyle, utilisé pour former des polyacétates de vinyle, matières plastiques).

### 3.3. Hydroboration.

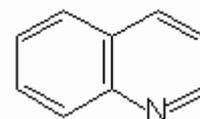
L'addition de  $\text{B}_2\text{H}_6$  suit les mêmes règles d'orientation et de stéréochimie que pour les alcènes. Suivie d'une réaction avec le peroxyde d'hydrogène  $\text{H}_2\text{O}_2$  en milieu basique, on obtient une addition d'eau antimarkownikow et syn. Par exemple :



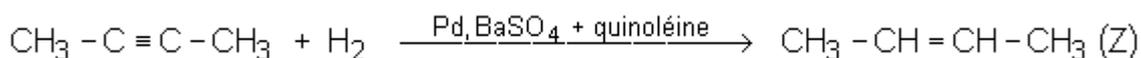
## 4. Hydrogénation.

### 4.1. Hydrogénation catalytique.

En présence de Nickel Raney, les deux insaturations sont hydrogénées. Pour s'arrêter aux alcènes, il faut utiliser un catalyseur désactivé : Pour cela, on utilise du palladium pulvérisé avec du sulfate de baryum, le tout imbibé de quinoléine :



L'addition est syn.

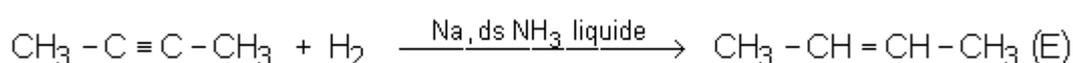


### 4.2. Hydroboration.

Suivie d'hydrolyse en milieu acétique, elle conduit également à une hydrogénation syn.

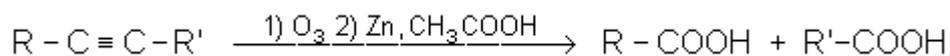
### 4.3. Anti-hydrogénation.

Elle est obtenue par action du sodium dans l'ammoniac liquide :



### 5. Oxydation.

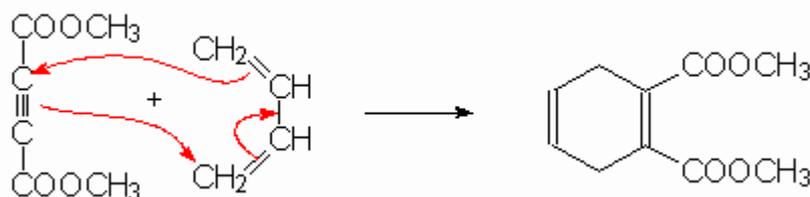
L'ozonolyse suivie d'une hydrolyse réductrice ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ , Zn) donne deux acides :



L'oxydation par  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  ou  $\text{KMnO}_4$  donne la même chose.

### 6. Réaction de Diels-Alder.

Les alcynes substitués par des groupements attracteurs sont de bons diénoophiles :



Par contre l'alkyne est un mauvais diène, car il ne peut se positionner en conformation s-cis. La réaction nécessite une haute température:  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{CH}$  est un mauvais diène.

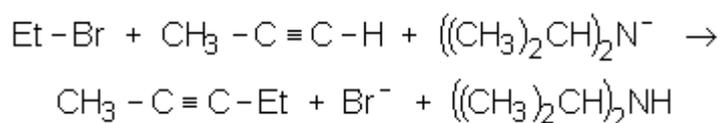
### 7. Propriétés acido-basiques.

La base conjuguée de l'alkyne vrai est une base forte et donc un bon nucléophile dans les solvants aprotiques et les solvants protiques peu polaires.

Cet alcynure peut donner des réactions de substitution nucléophile et d'addition nucléophile.

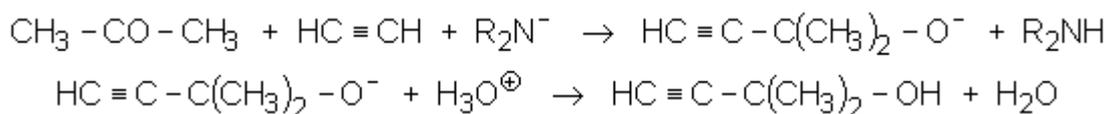
#### 7.1. Réactions de substitution nucléophile.

Les dérivés halogénés (primaires de préférence), réagissent selon une  $\text{S}_{\text{N}}2$  (voir chapitre suivant)



#### 7.2. Réactions d'addition nucléophile.

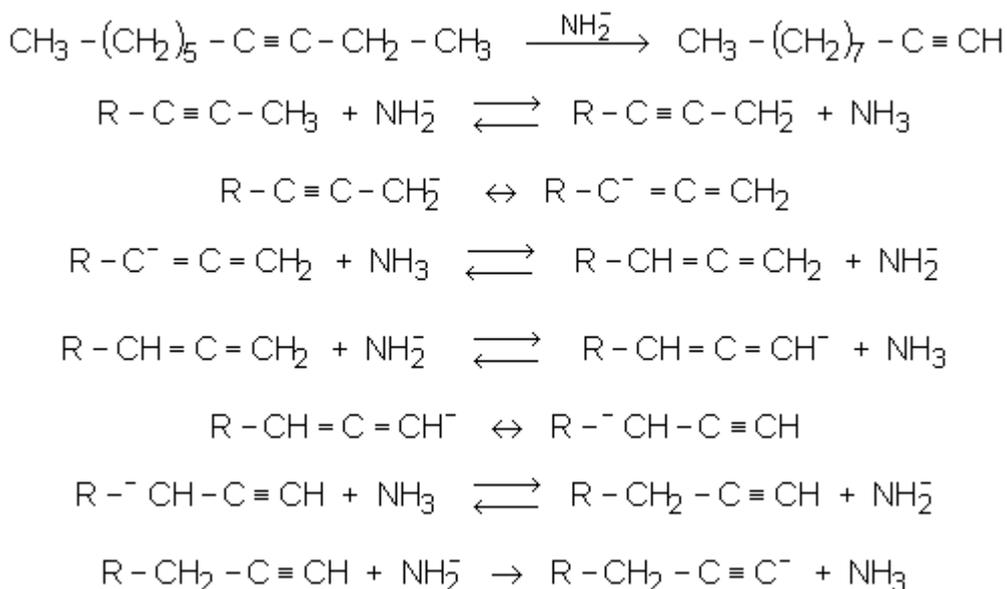
Toujours en présence de base forte, les alcynes s'additionnent aux dérivés carbonyles :



« méthylbutinol »

### 7.3. Déplacement de la triple liaison.

Traités par  $\text{NaNH}_2$ , les alcynes disubstitués se transforment en alcynes vrais :



La dernière réaction n'est pas un équilibre, c'est pour cela que la réaction globale est déplacée vers la droite.

En présence de méthylate de sodium  $\text{MeONa}$ , les alcynes vrais sont eux transformés en alcynes disubstitués. Ces deux réactions demandent une durée très longue (plusieurs heures, voire plusieurs jours).