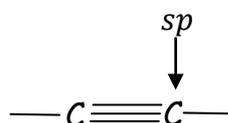


Chapitre 3

Les alcynes

Les alcynes, appelés aussi hydrocarbures acétyléniques, sont des composés insaturés qui ont des triples liaisons $-C\equiv C-$.



On distingue deux classes d'alcynes :



3.1. Propriétés physiques et spectroscopiques

Les températures d'ébullition et de fusion et la densité des alcynes sont, en général, plus élevées que celles des alcanes et alcènes correspondants.

Les spectres IR des alcynes présentent une faible bande d'absorption spécifique à $\bar{\nu} = 2100 \text{ cm}^{-1}$ ($C\equiv C$); Les alcynes vrais présentent, en plus, une bande moyenne à 3300 cm^{-1} correspondant à la vibration de valence de la liaison C-H.

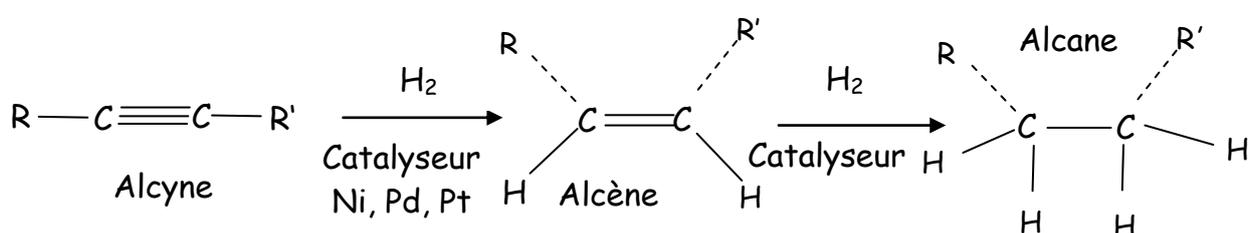
3.2. Propriétés chimiques

Les alcynes sont beaucoup moins stables que les alcènes; ils se comportent comme des composés insaturés possédant deux liaisons π entre les deux mêmes carbones donc ils donnent des réactions d'addition (2 fois) et les réactions d'oxydation sont possibles mais plus difficiles qu'avec les alcènes.

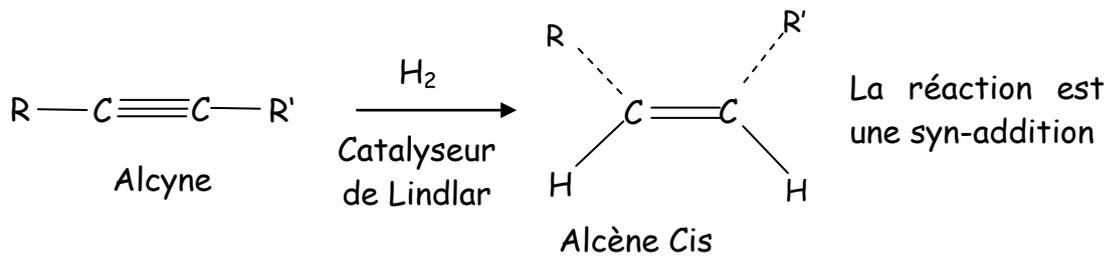
3.2.1. Propriétés chimiques communes à tous les alcynes

Hydrogénation catalytique

La réaction a lieu en solution avec un catalyseur solide (catalyse hétérogène)

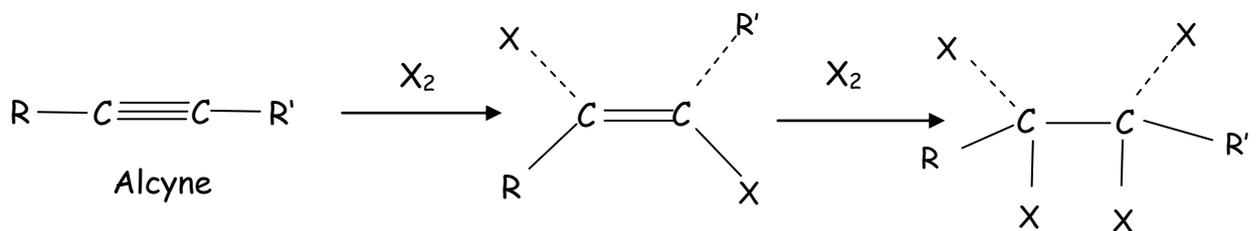


Si le catalyseur est désactivé : Pd désactivé (catalyseur de Lindlar), on aura :



Réaction d'halogénéation

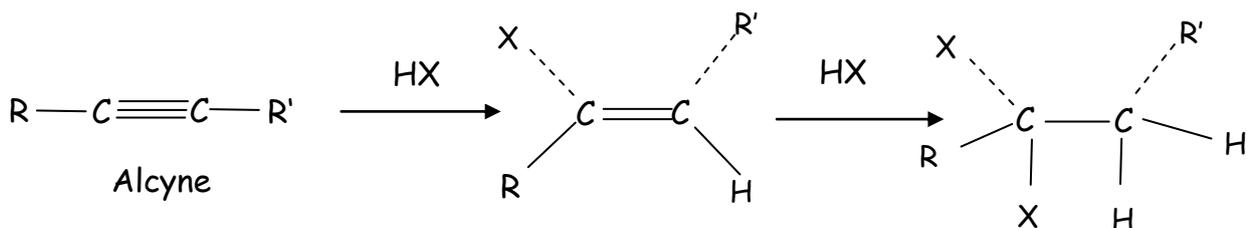
Comme pour les alcènes, seules les bromations et les chlorations sont possibles.



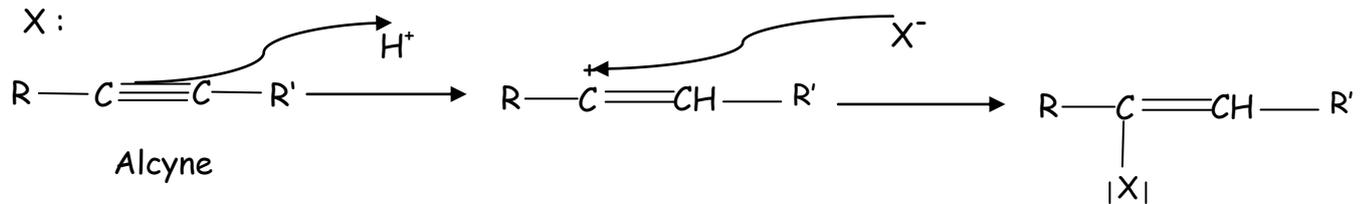
La seconde réaction est plus lente. Il est possible d'arrêter la réaction au dérivé éthylénique en modulant les concentrations de X_2 . Cette réaction d'halogénéation est une anti-addition.

Addition d'hydracides

La réaction est non stéréospécifique. Elle suit la règle de Markovnikov.

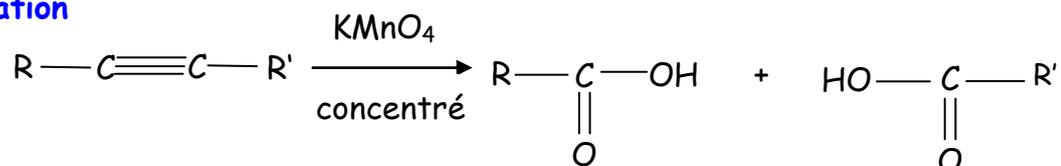


Les deux atomes X se fixent sur le même carbone à cause du caractère (+M) de X :



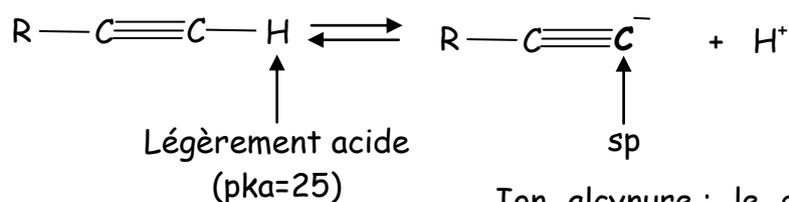
La réaction obéit à la règle de Markovnikov.

Oxydation



L'oxydation en présence de O_3 conduit au même résultat.

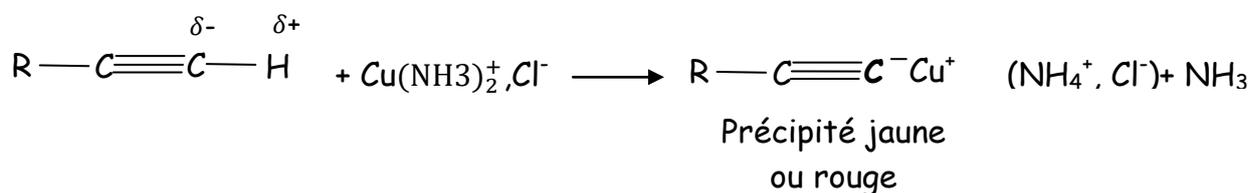
3.2.2. Propriétés chimiques propres aux alcynes vrais



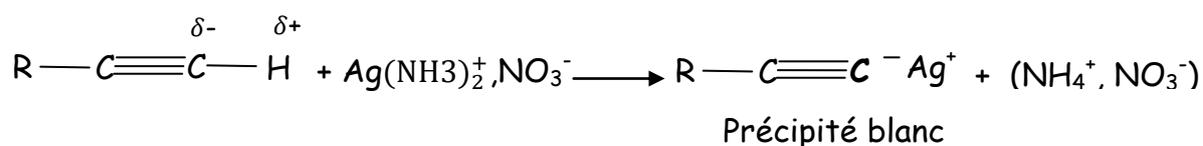
Ion alcynure : le doublet de l'alcynure est proche du noyau donc la charge négative sur le C hybridé sp est stabilisée

Action des dérivés métalliques

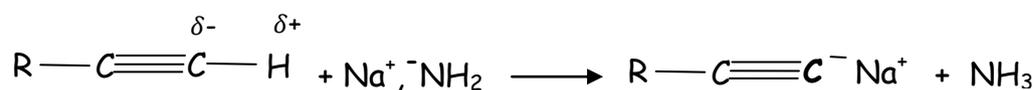
Chlorure cuivreux ammoniacal



Nitrate d'argent ammoniacal



Amidure de sodium



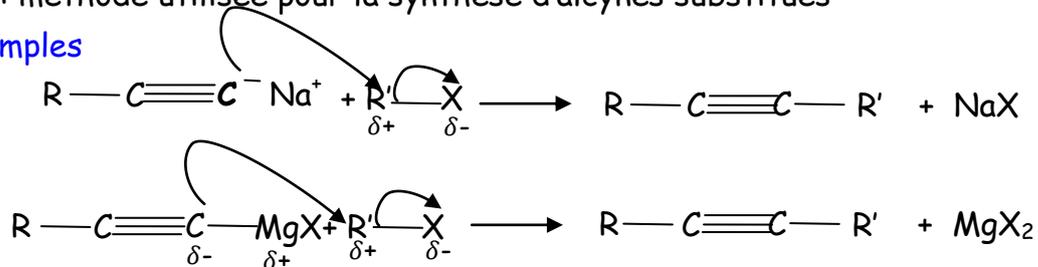
Réactif de Grignard



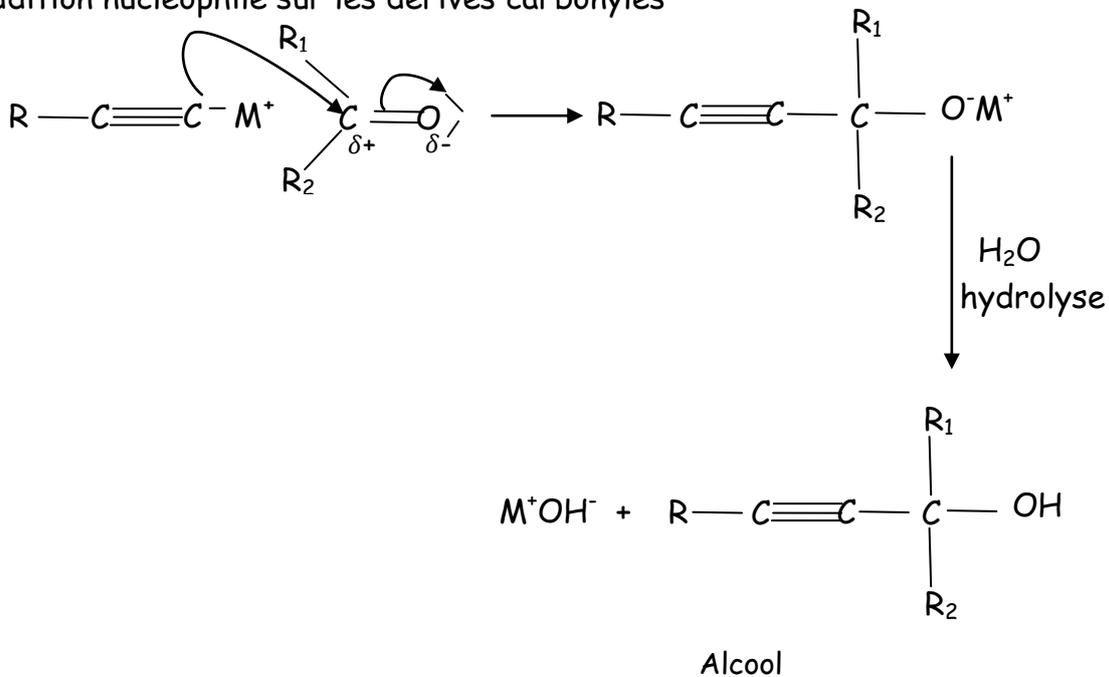
Applications

En raison de leur doublet, les alcynes ont un caractère nucléophile. Les sels d'Ag, de cuivre et les organomagnésiens donnant des précipités sont utilisés dans les réactions de substitution nucléophiles SN1 et SN2 ou dans les réactions d'addition sur les groupes C=O.

SN : méthode utilisée pour la synthèse d'alcynes substitués

Exemples

Addition nucléophile sur les dérivés carbonylés

**Passage d'un alcyne substitué à un alcyne vrai**

En milieu amidure de sodium (NaNH₂), un alcyne substitué peut mener à un alcyne vrai, via un allène.

