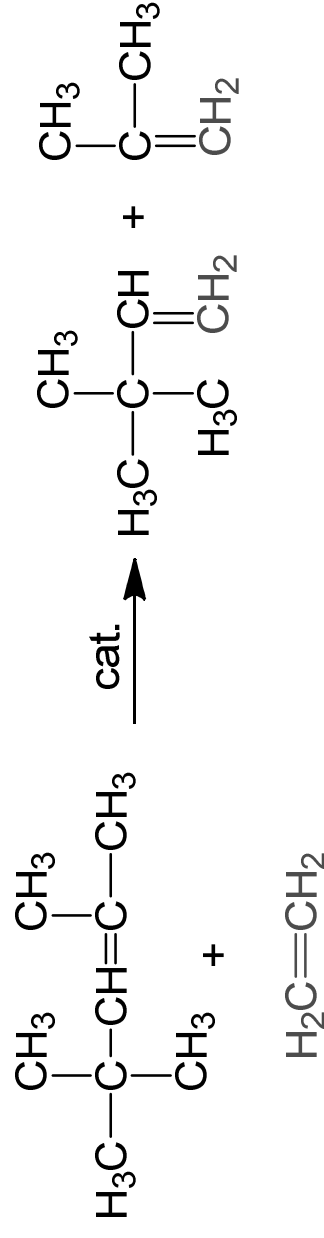


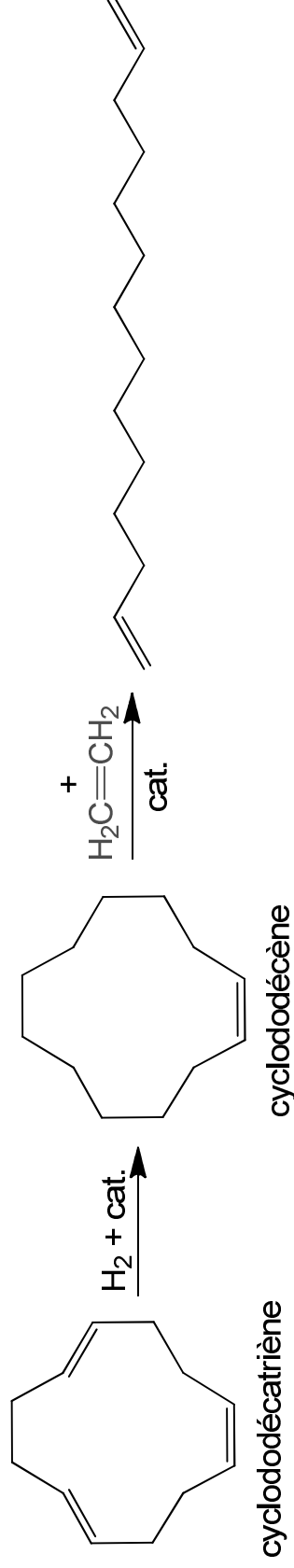
2.2. Métathèse des Oléfines

- Echange réversible des groupements alkylidènes entre deux oléfines catalysé par un métal de transition.
- Exemple le plus simple:
$$2 \text{ } \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \xrightarrow{\text{cat.}} \begin{array}{c} \text{=} \\ \text{=} \end{array} + \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array}$$
- Industriellement, la réaction de métathèse permet d'accroître la flexibilité des procédés de synthèse des oléfines.
- Procédé Phillips: fabrication du néohexène par action de l'éthylène sur le



2.2. Métathèse des Oléfines

- Procédé Shell: synthèse des α,ω -diènes par réaction de l'éthylène sur les cyclooléfines

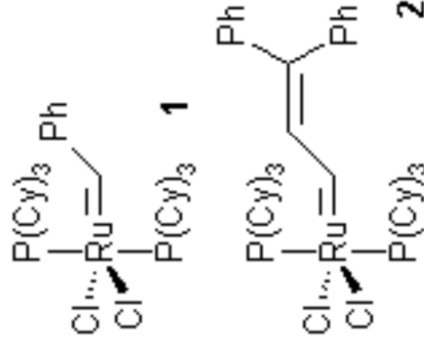


- Catalyseurs utilisés pour la métathèse:

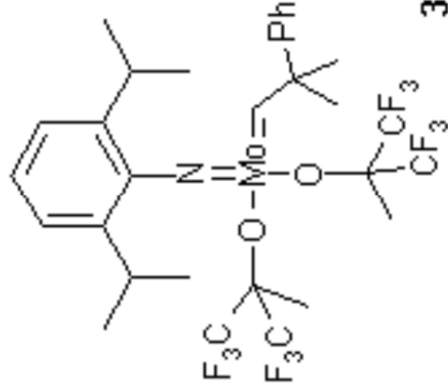


Robert Grubbs
(prix Nobel 2005)

Grubbs



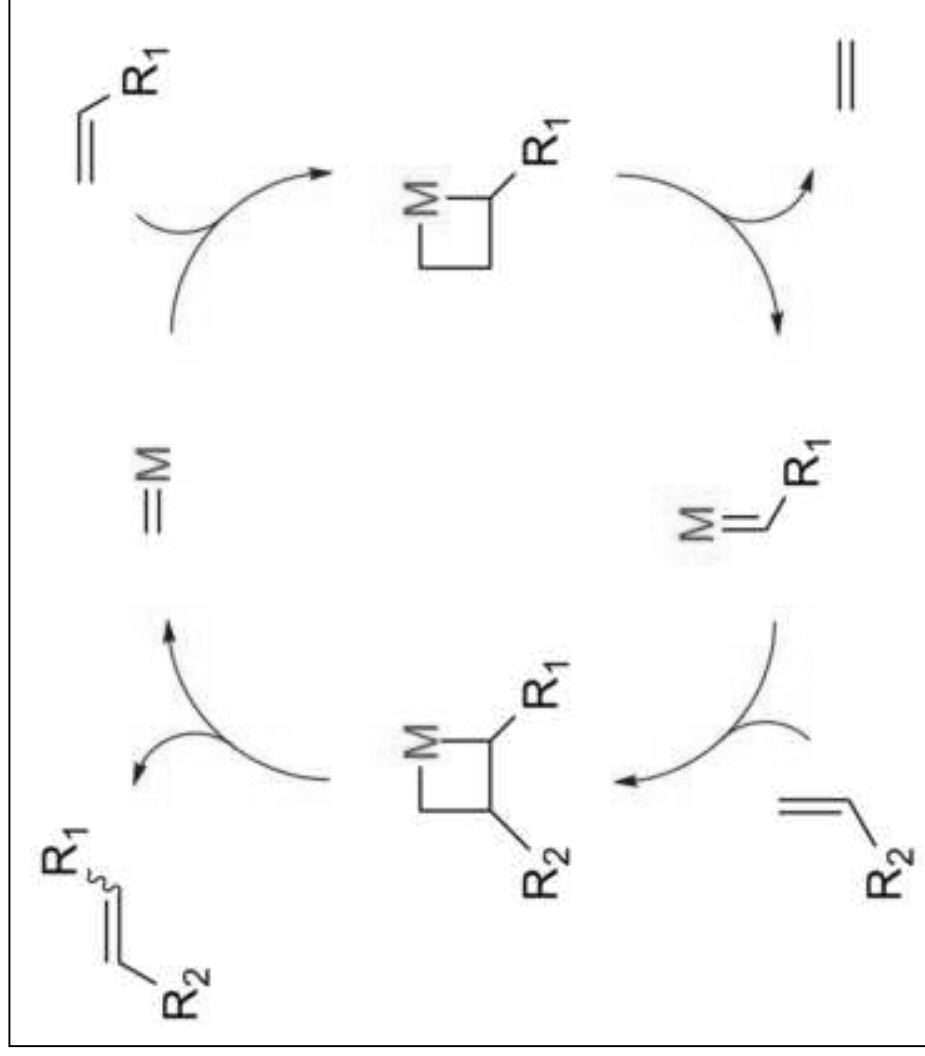
Schrock



Richard Schrock
(prix Nobel 2005)

2.2. Métathèse des Oléfines

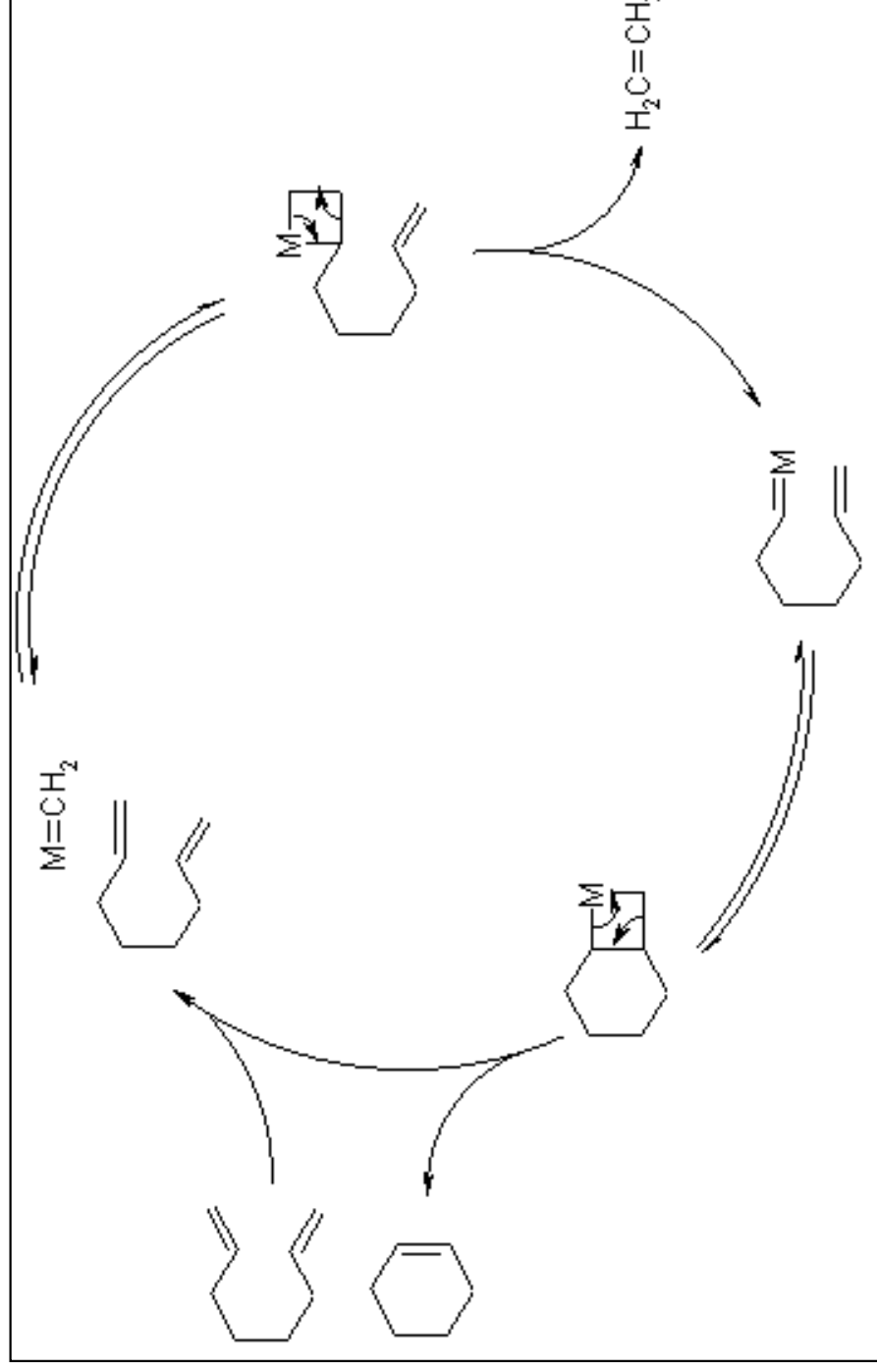
- Mécanisme de la « métathèse des alcènes »



CYCLE CATALYTIQUE

2.2. Métathèse des Oléfines

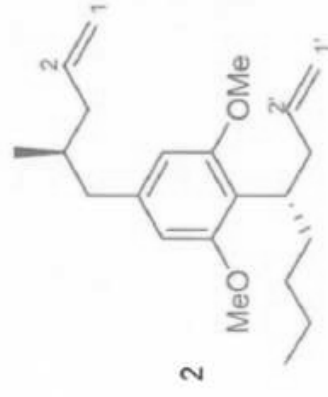
- Mécanisme de la « ring-closing metathesis » des alcènes



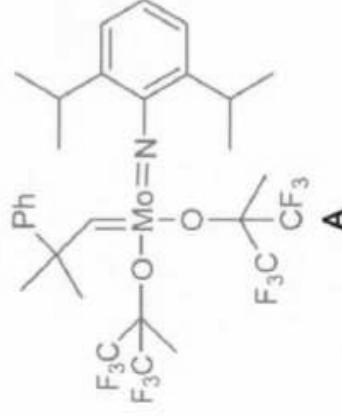
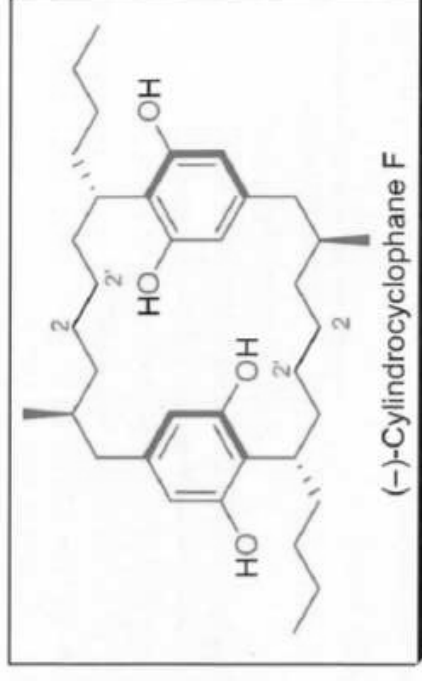
CYCLE CATALYTIQUE

Métathèse en Synthèse Totale

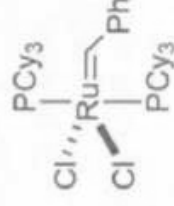
- Groupe de A. B. Smith lors de la synthèse de la (-)-cylindrocyclophane F
- Processus de dimérisation de deux unités phénoliques



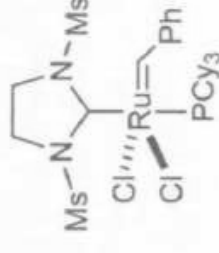
1. RCM catalyst, benzene or DCM, (48-72%)
 A (30 mol%), C₆H₆, 2h, 20 °C (72%)
 B (15 mol%), DCM, 75h, 20 °C (61%)
 C (15 mol%), DCM, 4h, 40 °C (48%)
2. H₂ / Pd(C) (quantitative)
3. BBr₃, DCM (84% for 2 steps)



Schrock's catalyst



Grubb's catalyst

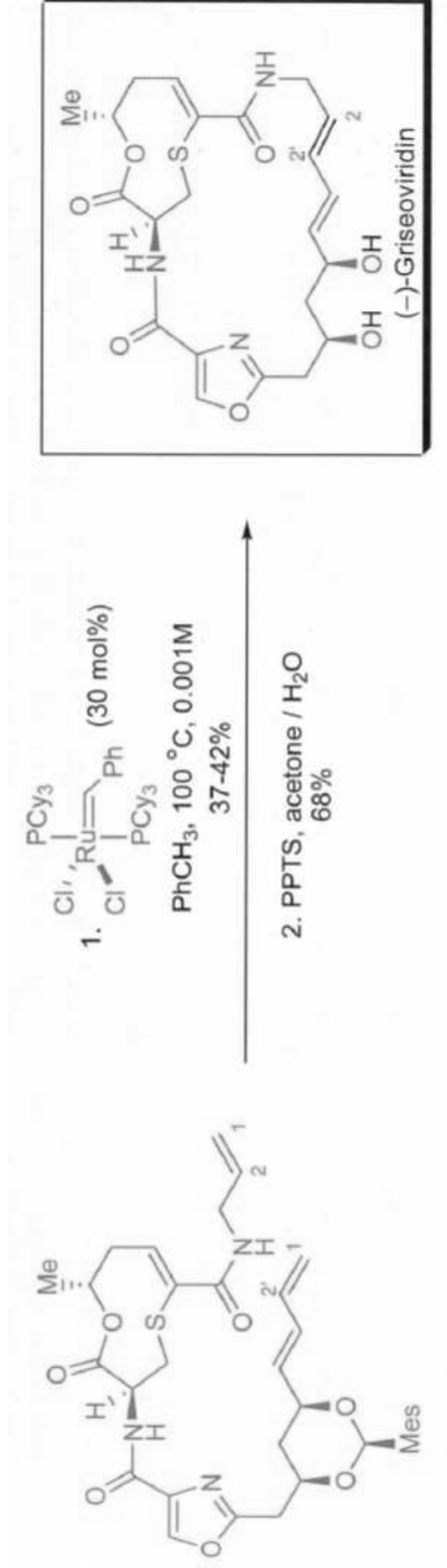


Grubb's modified
perhydroimidazolidine
catalyst

Smith, A. B. *et al. J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5925-5937.

« Ring-Closing Metathesis » en Synthèse Totale

- Synthèse de la (-)-griseoviridin, antibiotique de la famille des streptogramines isolés d'un micro-organismes du genre *Streptomyces*.
- Composés actifs contre les bactéries résistantes à la vancomycine.
- Formation hautement stéréosélective d'un macrocycle à 23 membres



Dvorak, C. A. et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 1664-1666.

2.3. Chimie de l'Acétylène

- L'acétylène ($\text{HC}\equiv\text{CH}$) est produit selon 2 procédés majeurs dans l'industrie:

1) Production à partir du carbure de calcium



* Le CaC_2 est produit par la réaction entre la chaux vive (CaO) et le coke à $2200\text{-}2300\text{ }^\circ\text{C}$

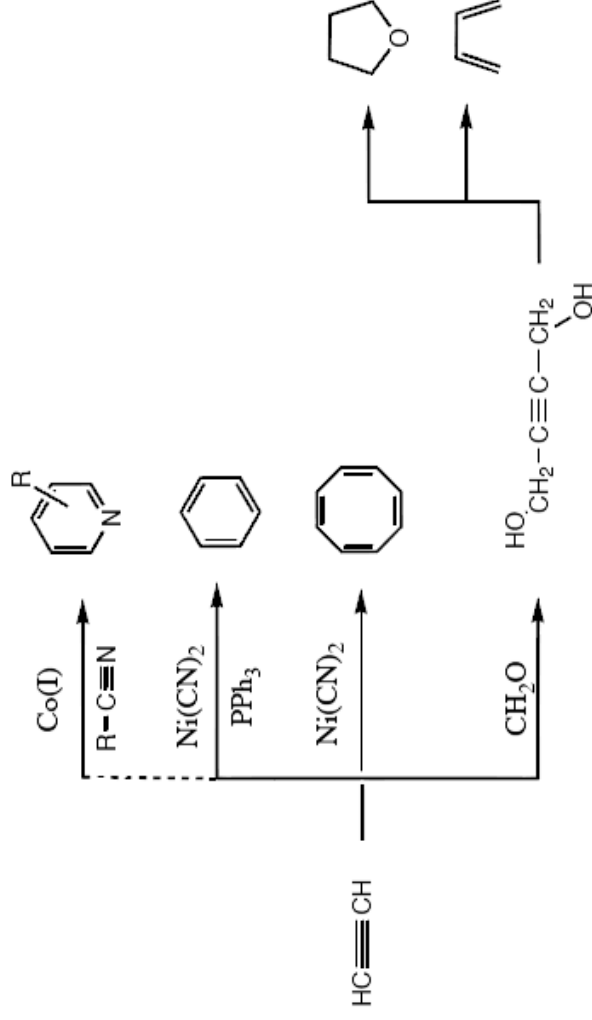
2) Production par thermolyse du gaz naturel, du naphta et/ou du pétrole

Ex.: Procédé BASF de craquage du méthane



2.3. Chimie de l'Acétylène

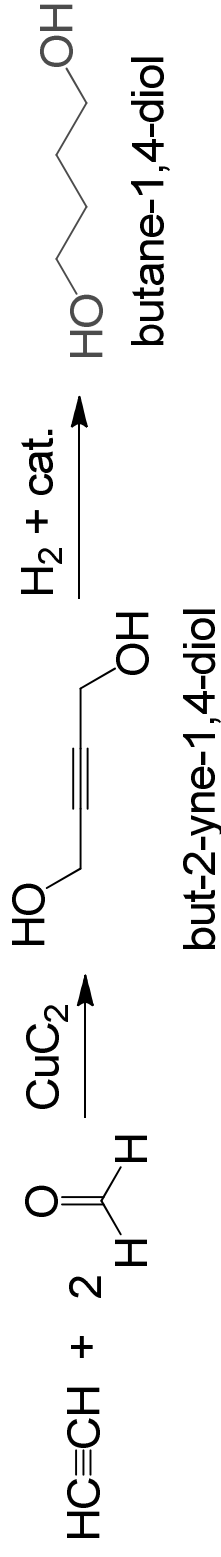
- L'acétylène est utilisé comme « building block » par l'industrie chimique pour produire: chlorure de vinyle, butane-1,4-diol, acétate de vinyle, etc.
- Toutefois, en raison de son potentiel explosif, « l'arbre produit de l'acétylène a été remplacé par l'arbre produit des oléfines »
- Les oléfines sont: i) moins chères; ii) produites en grandes quantités; iii) transportables par canalisations; iv) plus sûres; v) moins réactives
- La « Chimie Reppe »: Tout produire à partir de $\text{HC}\equiv\text{CH}$!!!



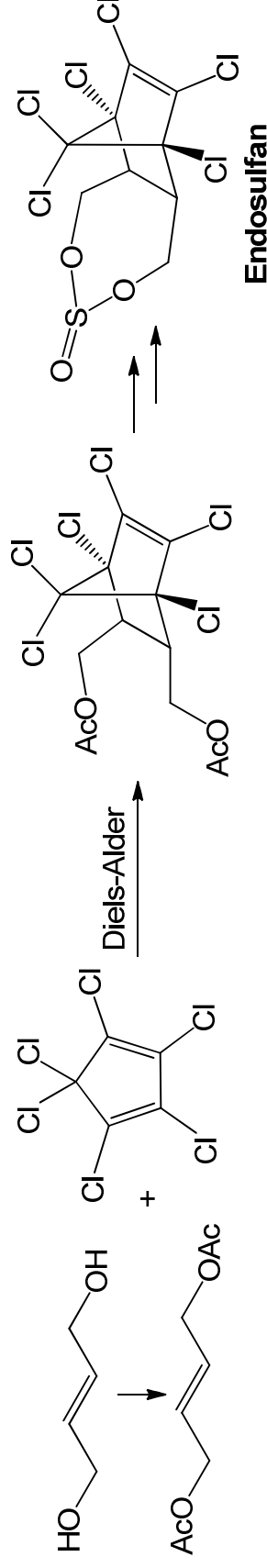
Walter Julius Reppe

2.3. Chimie de l'Acétylène

- L'acétylène est encore un substrat rentable pour la synthèse du butane-1,4-diol
- L'intermédiaire but-2-yne-1,4-diol est obtenu par traitement avec HCHO
- Le produit est ensuite hydrogéné pour conduire au butane-1,4-diol



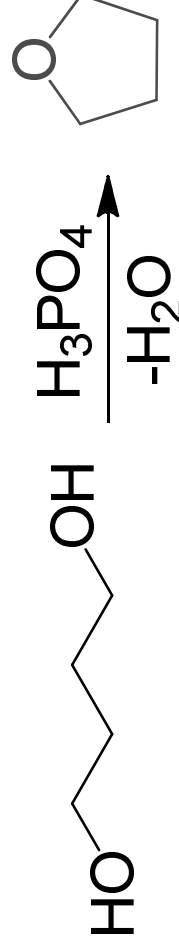
- Sous des conditions précises, l'hydrogénation peut s'arrêter au stade du but-2-ène-1,4-diol, composé trifonctionnalisés très intéressants pour l'industrie
- Le but-2-ène-1,4-diol est précurseur de l'insecticide Endosulfan



2.3. Chimie de l'Acétylène

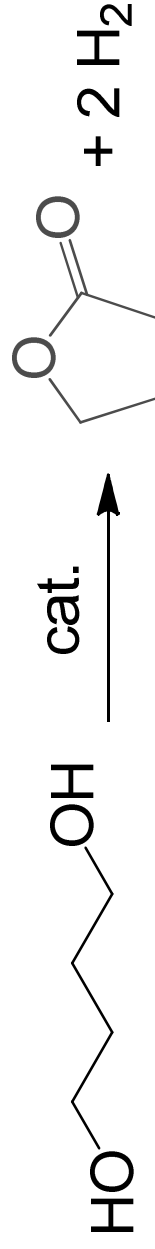
- Autres utilisations potentielles du butane-1,4-diol:

1) Synthèse du tétrahydrofurane (THF) par déshydratation



- THF est employé dans les polymères (70%) et comme solvant (25%)

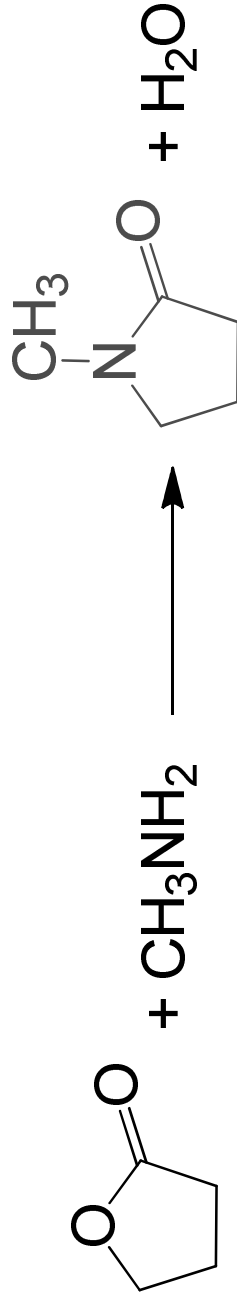
2) Synthèse de la γ -butyrolactone par déshydrogénation cyclisante



- Cat. = $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ou KMnO_4 ou $\text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})}$, etc.
- Cette molécule est utilisée comme solvant, intermédiaire pour les herbicides et dans l'industrie pharmaceutique

2.3. Chimie de l'Acétylène

- La γ -butyrolactone est un précurseur de la *N*-méthylpyrrolidinone (NMP), un autre solvant important industriellement:



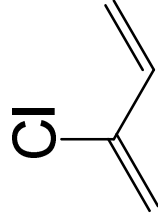
- La NMP sert à l'extraction de l'acétylène et du butadiène, comme solvant dans la fabrication du sulfure de polyphénylène et comme substitut des chlorofluorocarbones.
- Malgré l'intérêt d'utiliser un composé inorganique comme molécule de base (CaC_2), la technologie de l'acétylène a été progressivement remplacée par l'éthylène et/ou les produits en C_1 en raison de sa grande dangerosité:
 - explosif sous pression <5 atm -
 - sels explosifs avec les métaux lourds -

2.4. 1,3-Diènes

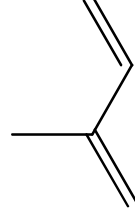
- Diènes conjugués aux positions 1 et 3 ont une réelle importance en industrie
- Réactivité nettement supérieure à leurs homologues non-conjugués
- Dans l'industrie les 1,3-diènes les plus importants sont:



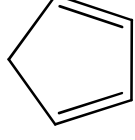
butadiène



chloroprène



isoprène



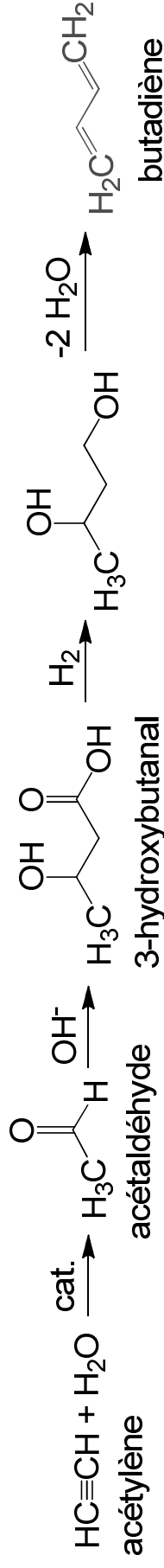
cyclopentadiène

- ❖ Butadiène
- Le plus important des diènes C₄/C₅ au plan industriel
- Utilisation comme monomère et co-monomère pour les élastomères, thermoplastiques et dispersions, couplé à très bonne disponibilité

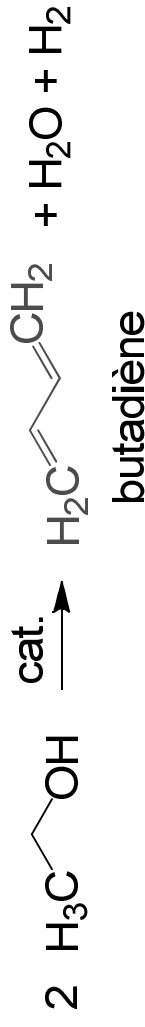
2.4. 1,3-Diènes

- Synthèses classiques du butadiène

1) Procédé en 4 étapes de l'ex-Allemagne de l'Est, i) hydratation de l'acétylène; ii) aldolisation; iii) réduction; iv) déshydratation



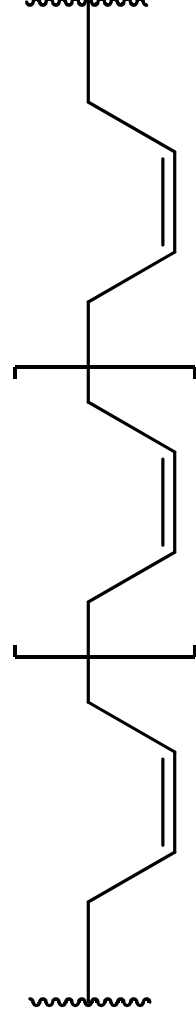
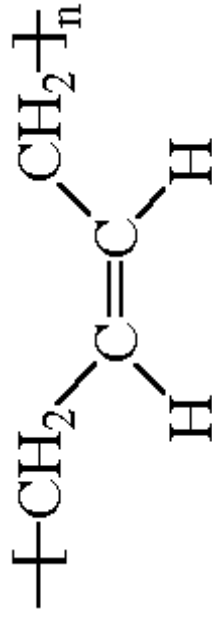
2) Procédé Lebedew (ex-URSS, Pologne, Brésil), déshydratation et dimérisation de l'éthanol (370-390 °C, cat. = MgO/SiO₂)



- Aujourd'hui, le butadiène est obtenu principalement par coupe C₄ de craquage du naphtha et distillation (opération rentable)

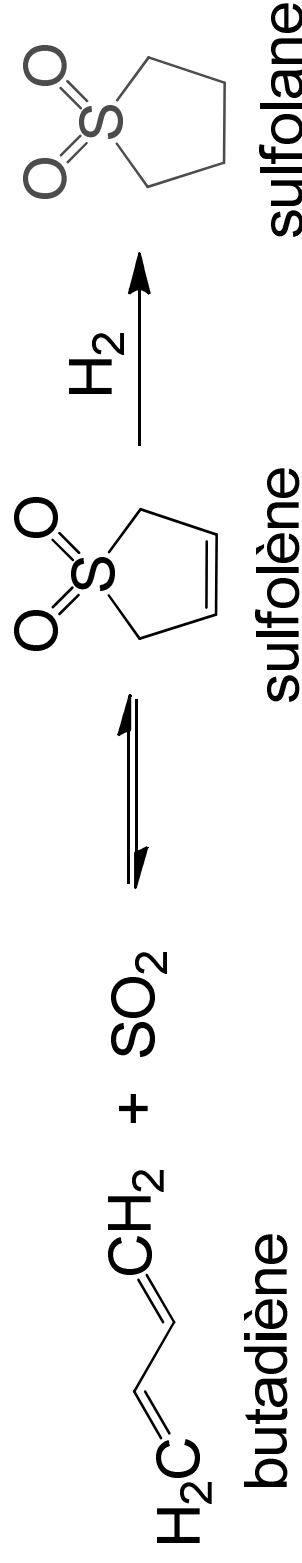
2.4. 1,3-Diènes

- Utilisations principales du butadiène: polybutadiène ou co-polymère qui sont des « caoutchoucs synthétiques » de grande qualité
- En fonction de leurs structures, divers types de caoutchouc peuvent être obtenus avec pour propriétés:
élasticité, résistance à l'abrasion, à l'usure, au froid, à la chaleur, stabilité vis-à-vis de l'oxydation, du vieillissement, des solvants



2.4. 1,3-Diènes

- Le butadiène réagit avec le SO_2 par addition 1,4-réversible pour former le sulfolène qui après hydrogénation donne le sulfolane (Shell et Phillips)



- Le sulfolane est un solvant industriel aprotique de grande stabilité utilisé pour:
 - *Distillation extractive des aromatiques*
 - *Purification des gaz acides*

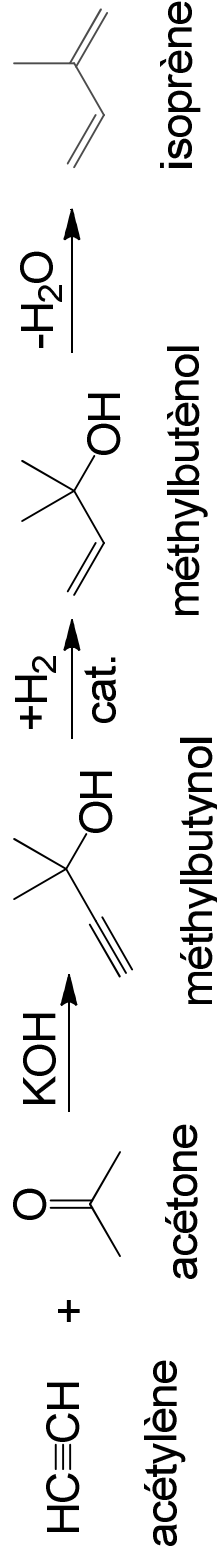
❖ Isoprène

- Découverte de la polymérisation stéréosélective de l'isoprène générant du 1,4-*cis*-polyisoprène, similaire au caoutchouc naturel
- Obtenu des coupes C_5 du craquage du naphta ou par synthèse

2.4. 1,3-Diènes

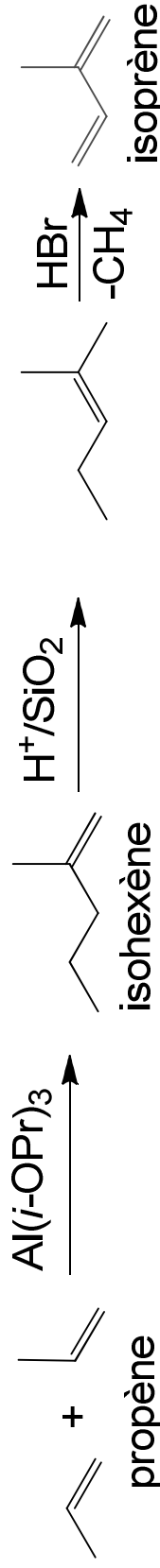
- Voies de synthèse de l'isoprène

1) Addition d'acétone à l'acétylène suivie d'une hydrogénation et déshydratation



- Fonctionné en Italie jusqu'en 1982

2) Dimérisation du propène en isohexène puis déméthanation

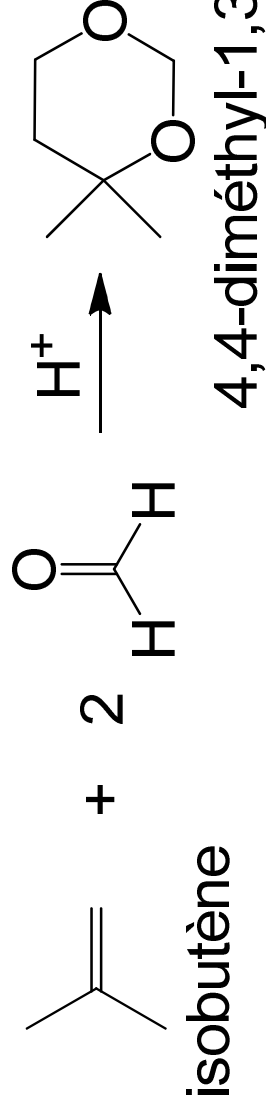


- Procédé Goodyear-Scientific Design, rendement de 50%
- Arrêté pour raisons économiques

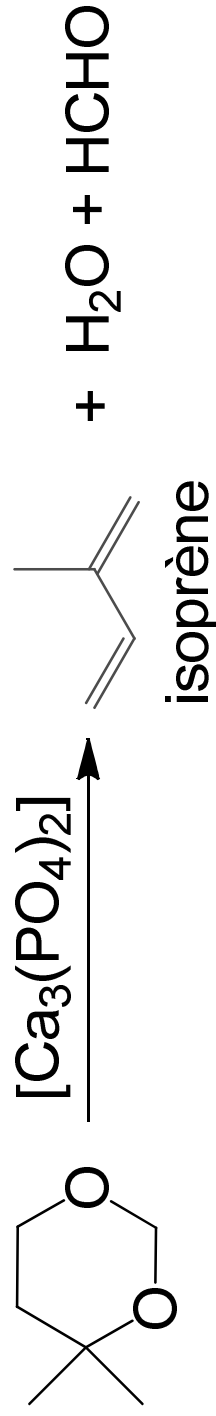
2.4. 1,3-Diènes

3) Double addition de HCHO à l'isobutène puis déshydratation et élimination

a) « Réaction de Prins »



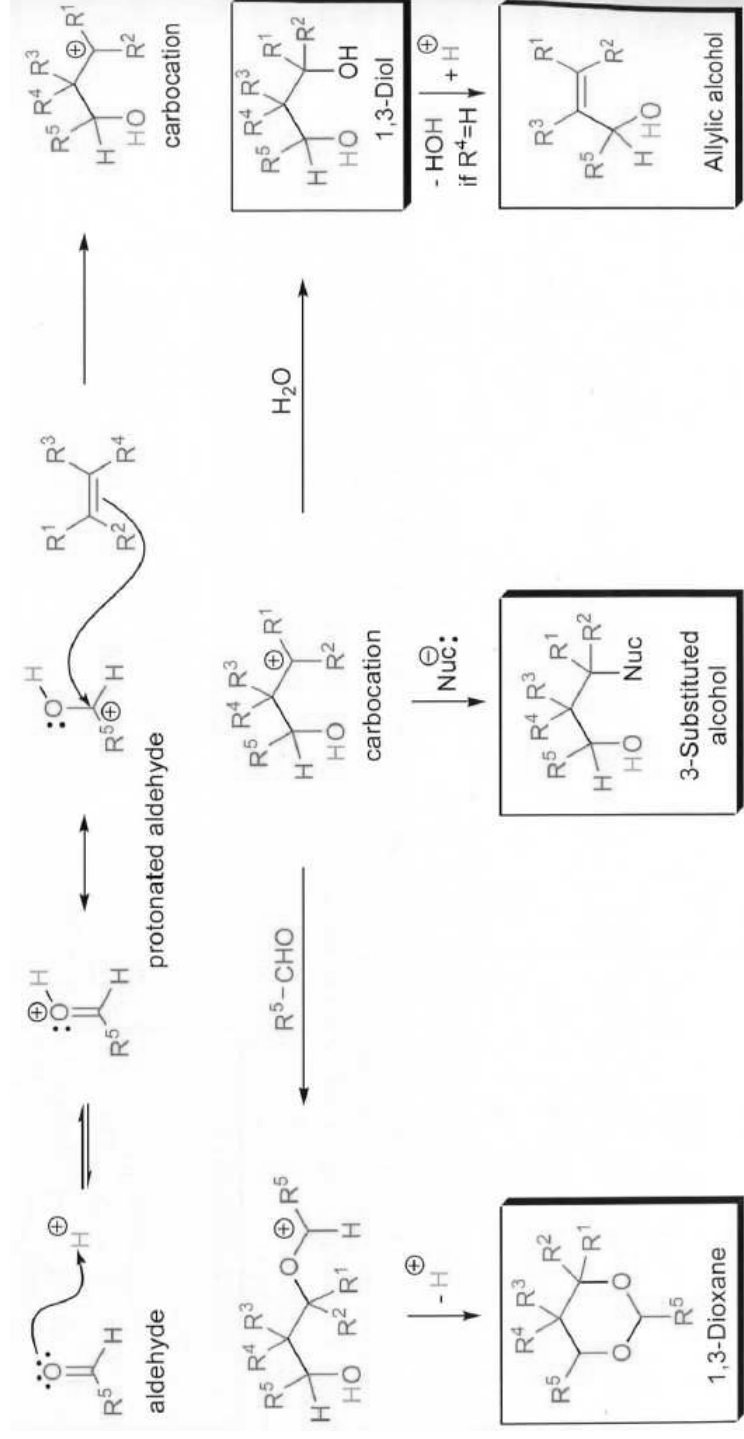
b) Décomposition du dioxane



- Voie exploitée par Bayer, IFP, Marathon Oil, Kuraray et ex-URSS
- Rendement de 77% à partir de l'isobutène

2.4. 1,3-Diènes

- Mécanisme de la « réaction de Prins »

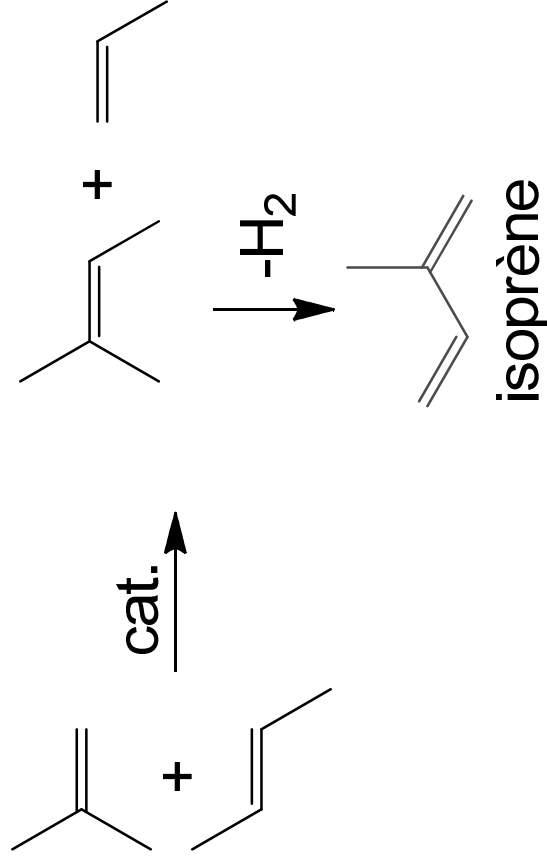


**Henrick J. Prins
(1820-1879)**

- Selon les conditions réactionnelles, un large éventail de produits peuvent être formés: 1,3-dioxane, alcools substitués, alcools allyliques, 1,3-diols,...

2.4. 1,3-Diènes

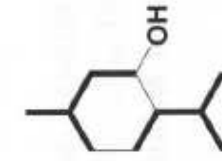
4) Métathèse de l'isobutène et du but-2-ène



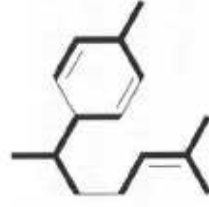
- Procédé développé par Philips Petroleum non-exploité industriellement, mais très intéressant
- L'isoprène est principalement utilisé pour la synthèse du caoutchouc 1,4-*cis*-polyisoprène

Les Unités Isoprènes Naturelles

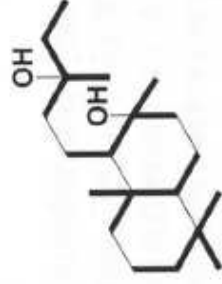
- Monomère essentiel chez les organismes vivants pour la biosynthèse des terpènes (mono-, di-, sesqui-, tri-, tétraterpènes)



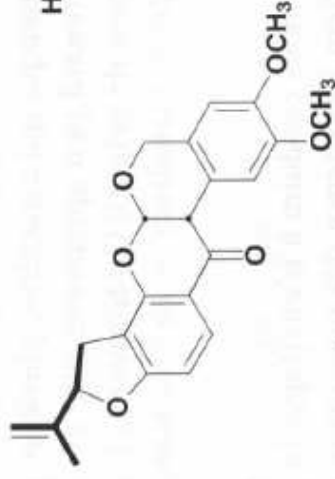
menthol



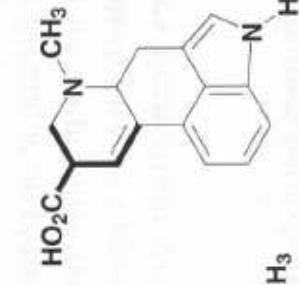
zingibérène



sclaréol



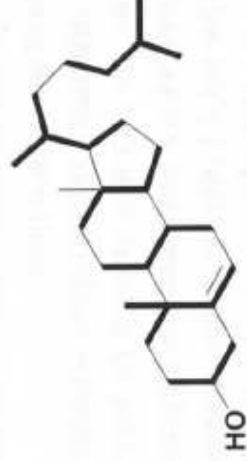
roténone



acide lysergique

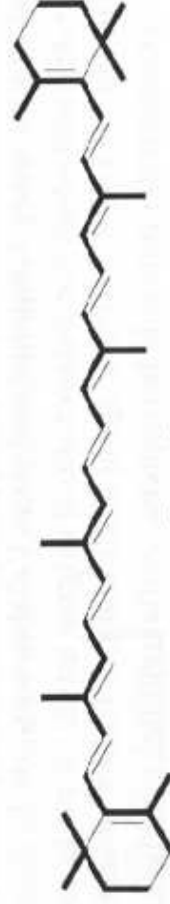


acide oléanolique

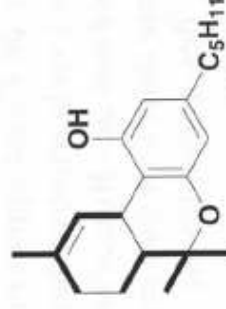


cholestérol

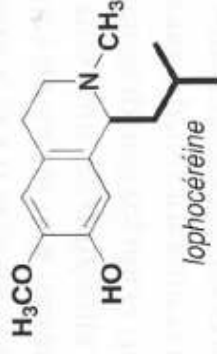
(élimination et migration de méthyles)



β -carotène



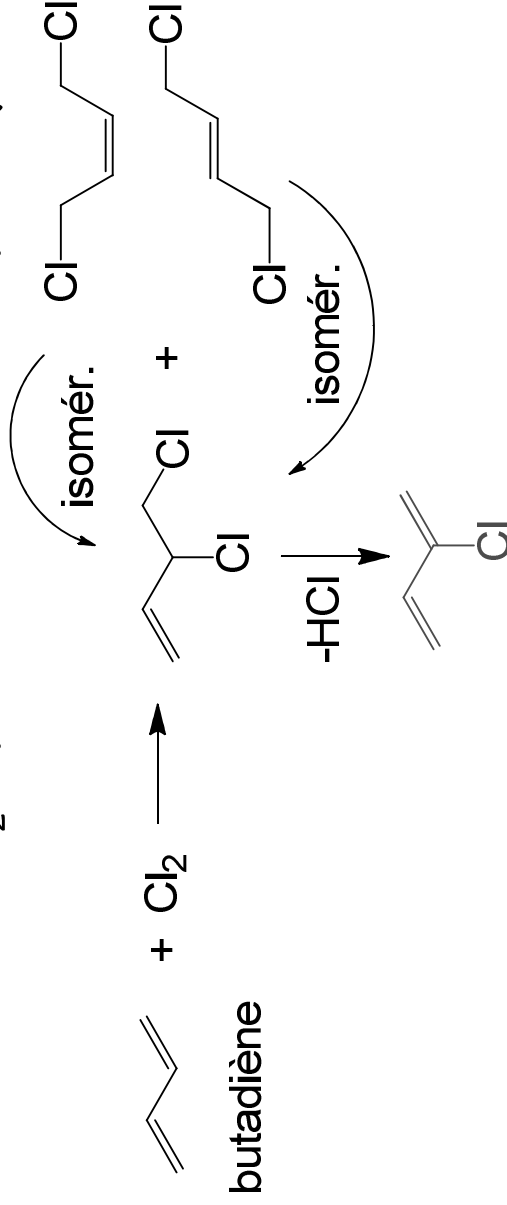
tétrahydrocannabinol



lophocérine

2.4. 1,3-Diènes

- ❖ Chloroprène
 - Utilisé principalement pour l'élaboration du caoutchouc synthétique (Néoprène[®], Baypren[®])
 - Ancienne synthèse du chloroprène (2 étapes)
 - a) Dimérisation de l'acétylène; b) Addition de HCl
- $$2 \text{ HC}\equiv\text{CH} \xrightarrow{\text{HCl}_{(\text{aq.})}, \text{CuCl}} \text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(\text{Cl})=\text{CH}_2 + \text{HCl} \xrightarrow{\text{HCl}_{(\text{aq.})}, \text{CuCl}} \text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(\text{Cl})=\text{CH}_2$$
- chloroprène
- Synthèse actuelle en 3 étapes
 - a) Addition radicalaire de Cl₂; b) isomérisation cat.; c) déshydrochloration



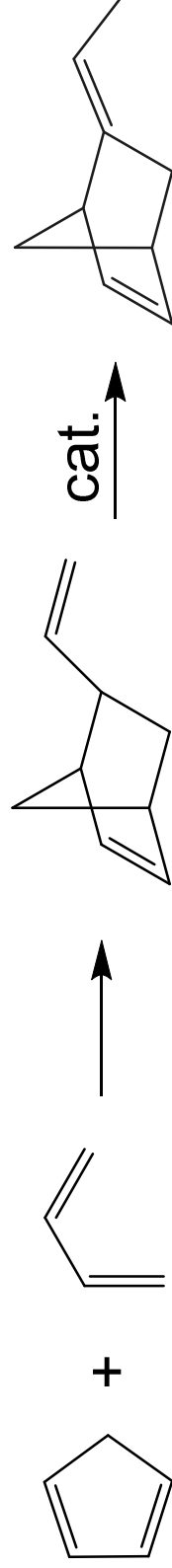
2.4. 1,3-Diènes

- ❖ Cyclopentadiène
- Un autre 1,3-diène d'intérêt industriel obtenu du goudron de houille ou de la coupe en C_5 du naphta
- La coupe en C_5 s'effectue entre 140-150 °C sous pression élevée entraînant la dimérisation du cyclopentadiène par une réaction de Diels-Alder
- L'obtention du monomère se fait par décomposition thermique à 300 °C (rendement 80-85%)
- Transporté et stocké sous forme dimérique:



2.4. 1,3-Diènes

- Le cyclopentadiène est utilisé dans la fabrication des résines et de polymères
- Mis en oeuvre dans des cycloadditions [4 + 2] de Diels-Alder
- Exemple: Synthèse du 5-éthylidènenorbornène (2 étapes)



Otto Paul Hermann Diels
(Prix Nobel de Chimie en 1950)



Kurt Alder
(Prix Nobel de Chimie en 1950)