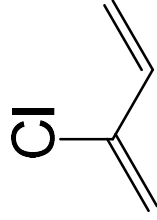


2.4. 1,3-Diènes

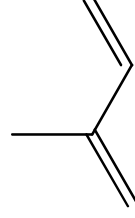
- Diènes conjugués aux positions 1 et 3 ont une **réelle importance en industrie**
- **Réactivité nettement supérieure** à leurs homologues non-conjugués
- Dans l'industrie les 1,3-diènes les plus importants sont:



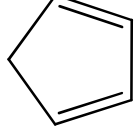
butadiène



chloroprène



isoprène



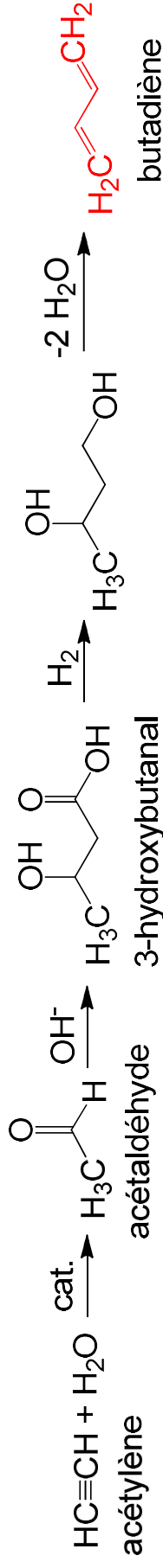
cyclopentadiène

- ❖ **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**

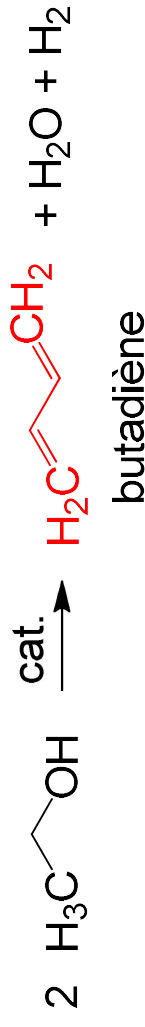
2.4. 1,3-Diènes

- 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



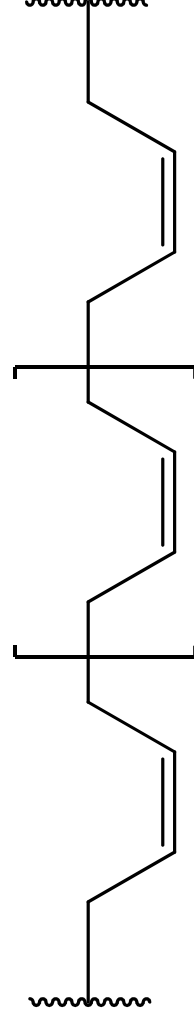
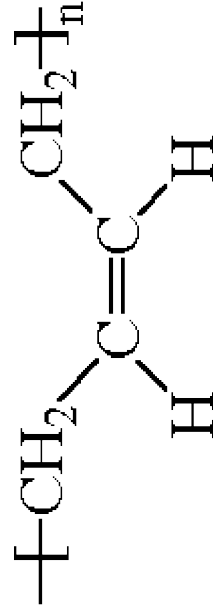
2) Procédé Lebedew (ex-URSS, Pologne, Brésil), déshydratation et dimérisation de l'éthanol ($370-390\text{ }^\circ\text{C}$, cat. = MgO/SiO_2)



- Aujourd'hui, le butadiène est obtenu principalement par coupe C_4 de craquage du naphtha et distillation (opération rentable)

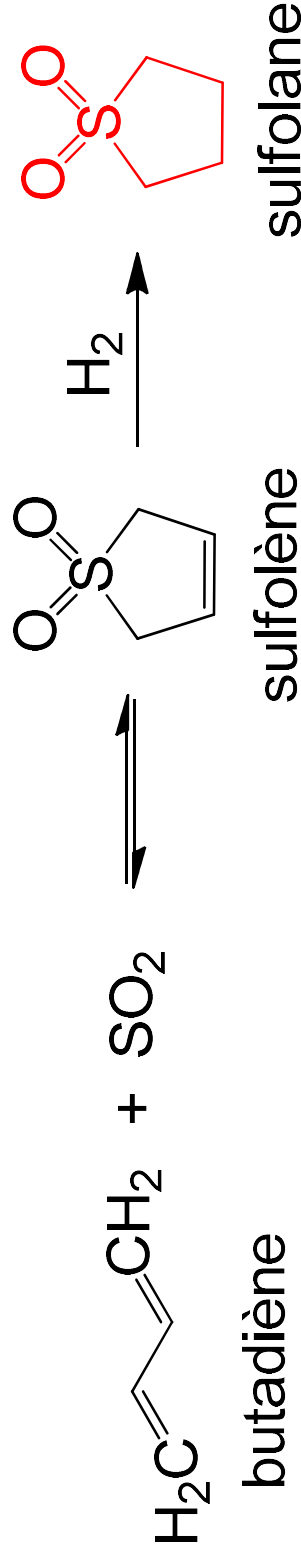
2.4. 1,3-Diènes

- 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*

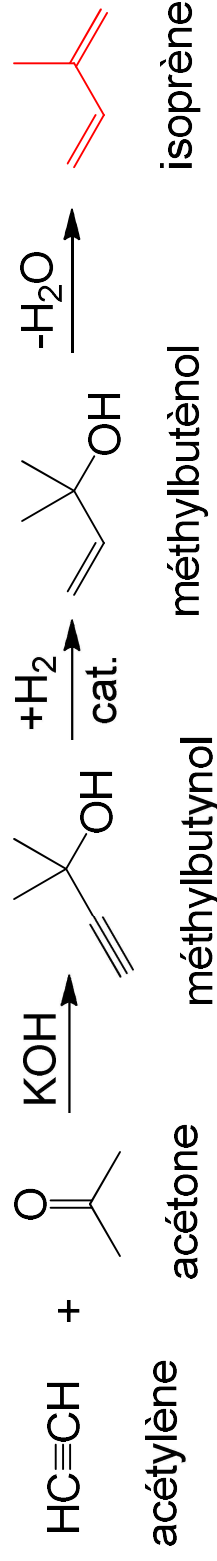
❖ Isoprène

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

2.4. 1,3-Diènes

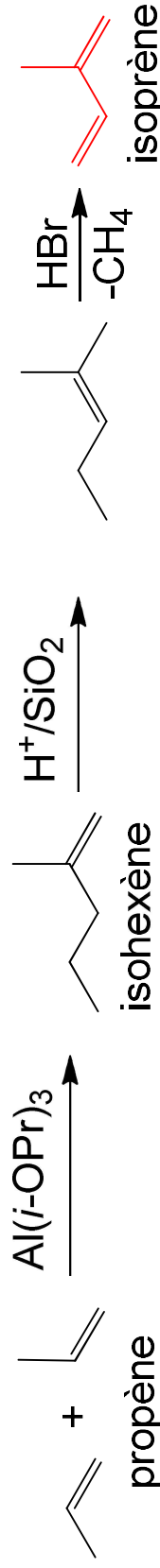
- Voies de synthèse de l'isoprène

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

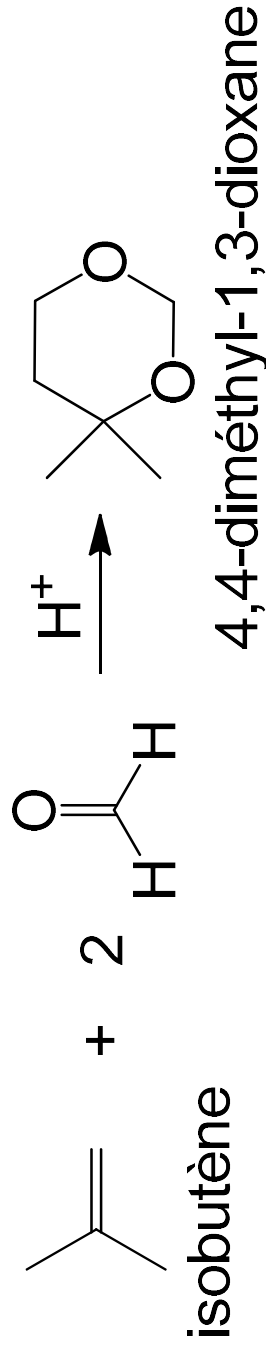


- Procédé Goodyear-Scientific Design, rendement de 50%
- Arrêté pour raisons économiques

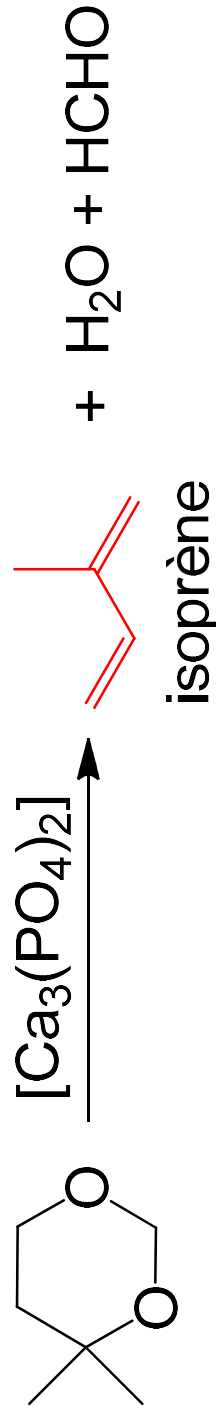
2.4. 1,3-Diènes

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

a) « Réaction de Prins »



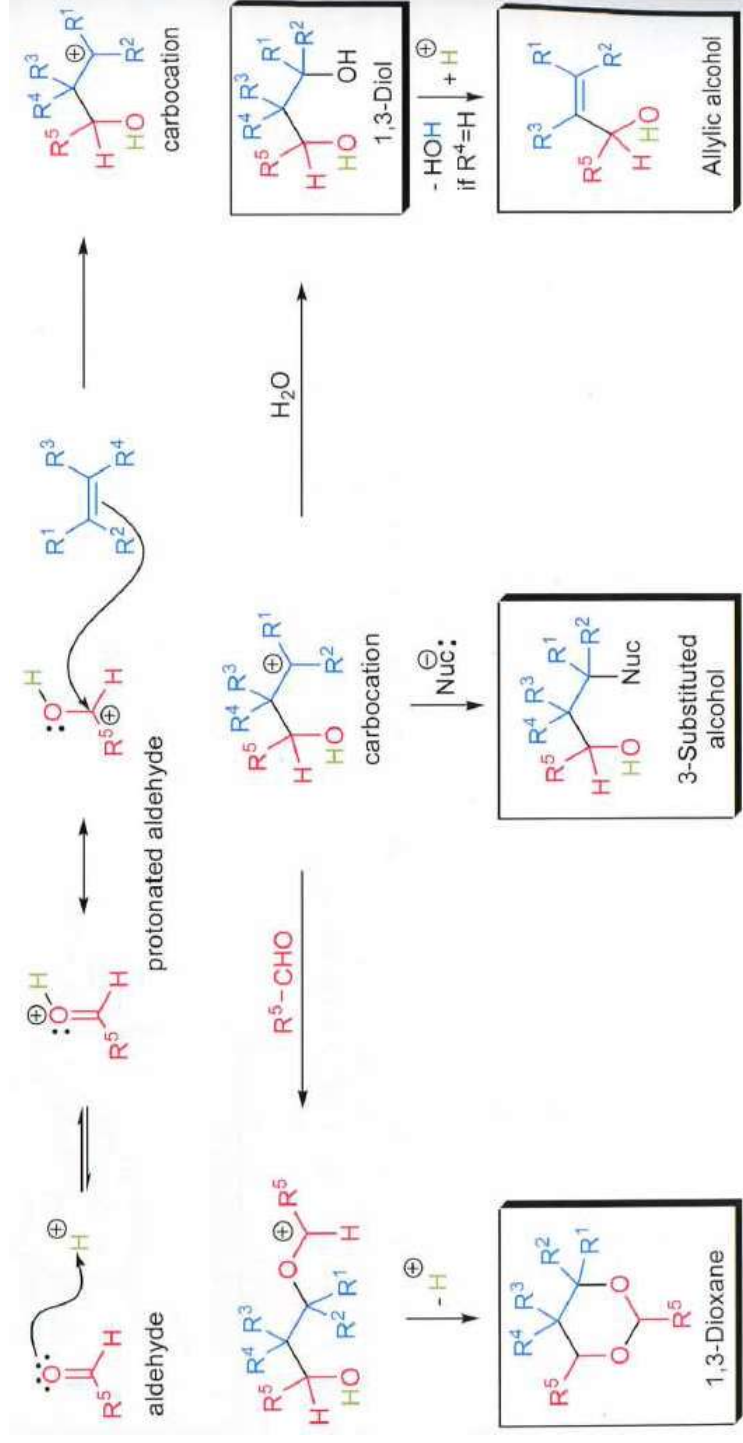
b) Décomposition du dioxane



- 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 »

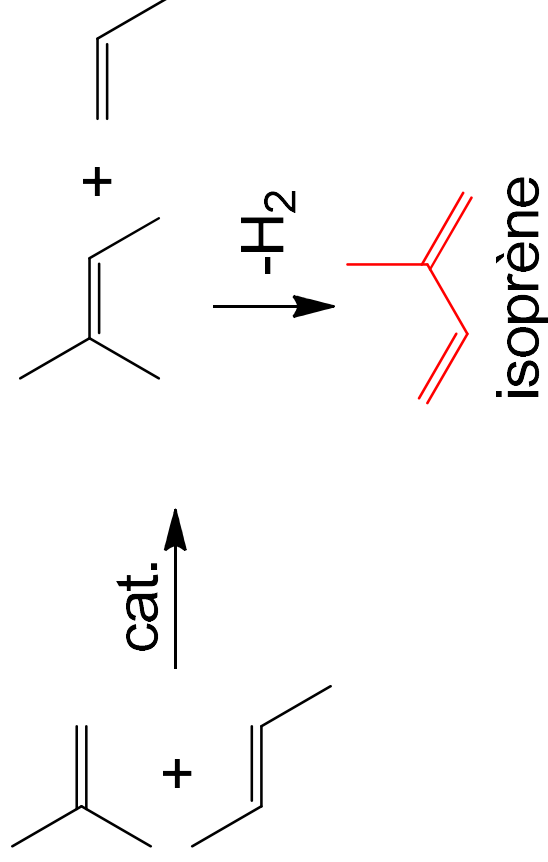


Henrick J. Prins
(1820-1879)

- 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

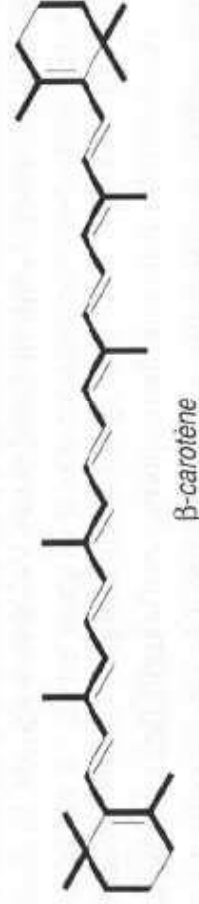
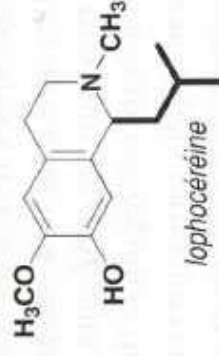
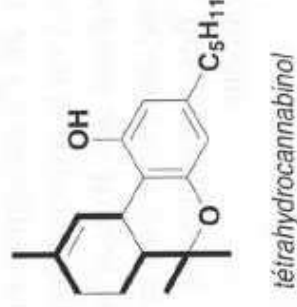
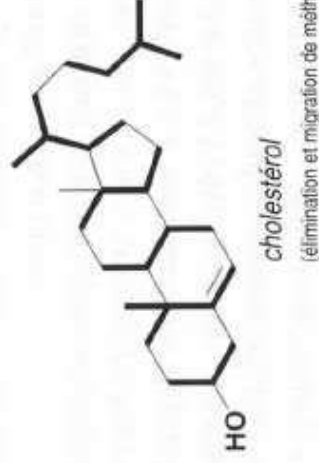
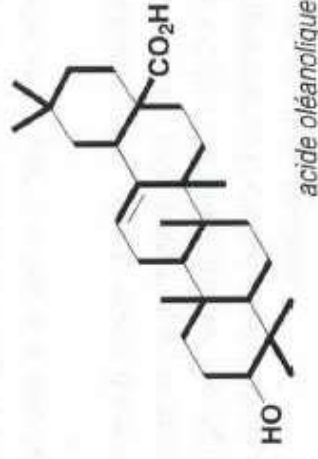
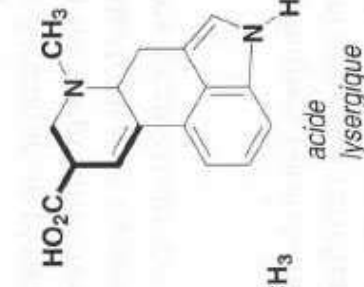
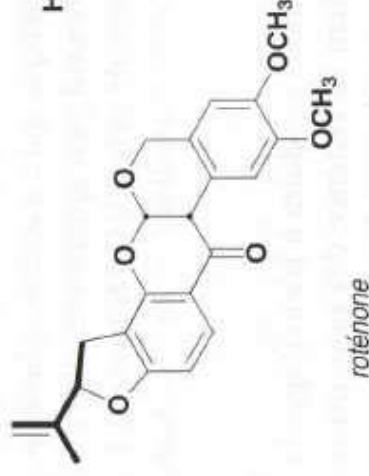
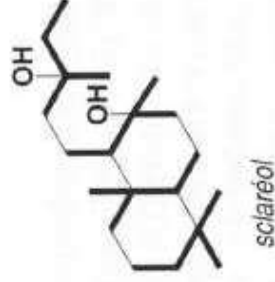
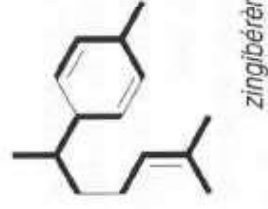
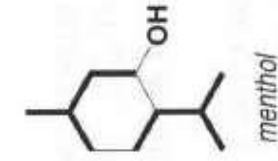
4) Métathèse de l'isobutène et du but-2-ène



- 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)



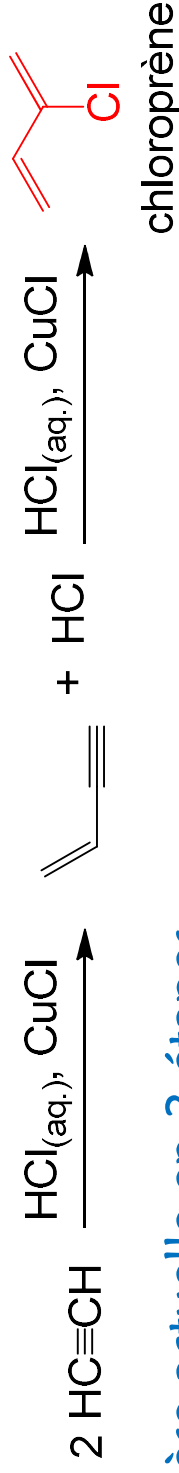
2.4. 1,3-Diènes

❖ Chloroprène

- Utilisé principalement pour l'élaboration du caoutchouc synthétique (Néoprène[®], Baypren[®])

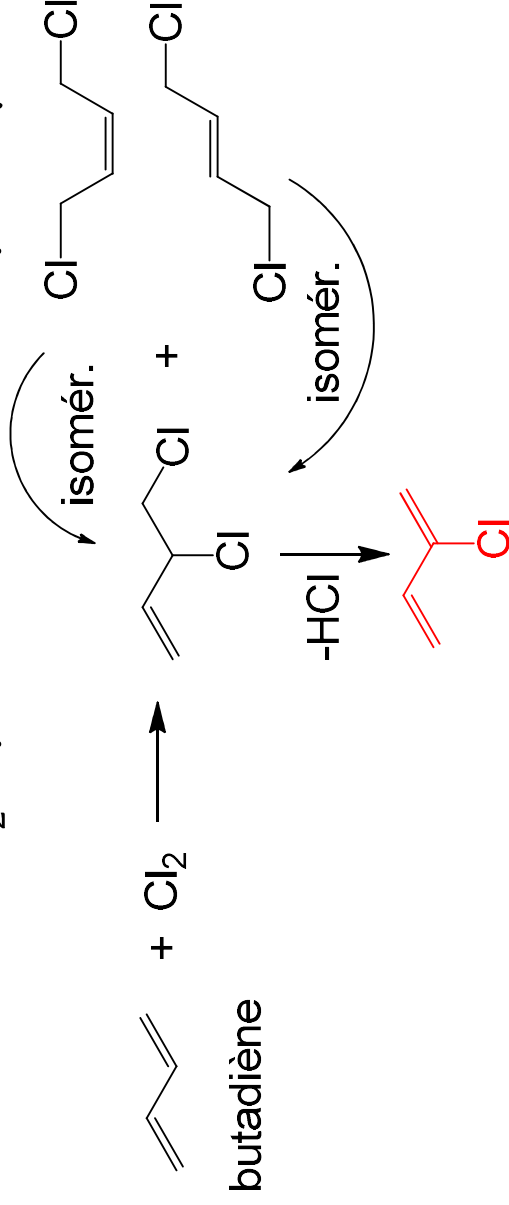
- Ancienne synthèse du chloroprène (2 étapes)

a) Dimérisation de l'acétylène; b) Addition de HCl



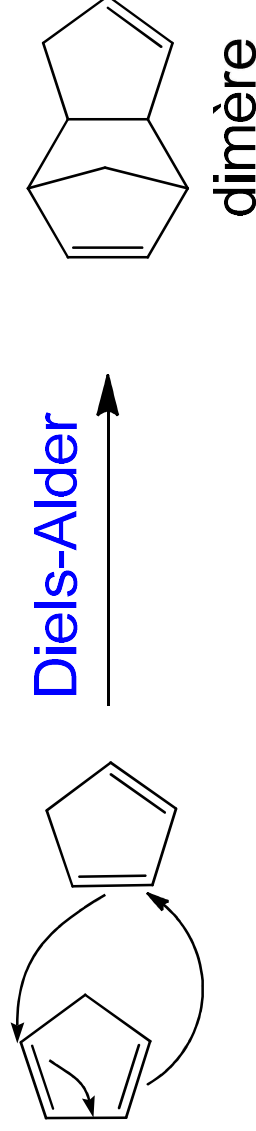
- Synthèse actuelle en 3 étapes

a) Addition radicalaire de Cl₂; b) isomérisation cat.; c) déshydrochloration



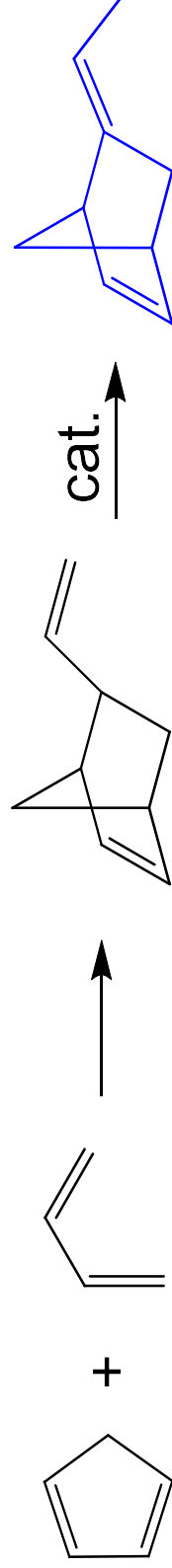
2.4. 1,3-Diènes

- ❖ **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)