LA SYNTHÈSE OXO EN LIPOCHIMIE*

II - Etude complémentaire de l'**hydroformylation** de l'**oléate de méthyle**

(Mémoire scientifique)

R. LAI, M. NAUDET et E. UCCIANI

Laboratoire de Chimie des Corps Gras — Département de Chimie organique
Faculté des Sciences — Marseille

RFCG-68-02

*RESUME***

L'influence de divers facteurs lors de l'oxonation de l'oléate de méthyle est étudiée. L'acétate de cobalt se révèle être le dérivé du cobalt le plus intéressant. Le dicobaltoctacarbonyle permet de supprimer le temps de latence et d'abaisser la température minimale de réaction, mais l'élimination finale du cobalt est difficile. La durée de la réaction (temps de latence non compris qui reste constant) diminue lorsque la proportion de cobalt augmente. La formation d'aldéhyde-ester est favorisée par une proportion faible de cobalt (0,5 %) tandis qu'en présence d'une proportion plus importante (2 %) c'est celle de l'alcool-ester qui est favorisée. Conduire la réaction au sein d'un solvant ne présente aucun avantage. Un schéma réactionnel général est enfin proposé.

Dans un précédent travail (1), nous avons montré que l'action sur l'oléate de méthyle d'hydrogène et d'oxyde de carbone à haute température et sous pression élevée en présence de dérivés du cobalt conduisait à la formation, à côté des aldéhyde-esters attendus

$$CH_3\text{-}(CH_2)_m\text{-}\underset{\underset{CHO}{|}}{CH}\text{-}(CH_2)_n\text{-}COOCH_3$$

$$m + n = 15$$

de divers autres composés :

— acide-esters

$$CH_3\text{-}(CH_2)_m\text{-}\underset{\underset{COOH}{|}}{CH}\text{-}(CH_2)_n\text{-}COOCH_3$$

résultant de l'oxydation de l'aldéhyde-ester,

— alcool-esters

$$CH_3\text{-}(CH_2)_m\text{-}\underset{\underset{CH_2OH}{|}}{CH}\text{-}(CH_2)_n\text{-}COOCH_3$$

dus à la réduction des aldéhyde-esters.

(*) Ce travail a été effectué dans le cadre d'une convention passée avec le Service de recherche du Département pour l'Agriculture des Etats-Unis d'Amérique, que nous sommes heureux de remercier ici pour l'aide apportée.

(**) Summary p. 41, Zusammenfassung s 42, Resumen p. 42.

— estolides provenant de réactions concomitantes d'alcoolyse intéressant les alcool-esters,

— stéarate de méthyle formé à la suite d'une hydrogénation directe du substrat.

Les proportions relatives des divers constituants dans les mélanges réactionnels dépendent des conditions opératoires. Les proportions de stéarate de méthyle et d'estolides sont toujours faibles. La pression totale initiale n'a que peu d'influence, une température peu élevée (150°) et un excès relatif de CO favorise la formation d'aldéhyde-ester, tandis que les alcool-esters sont formés préférentiellement à température plus élevée (190°) et en présence d'un excès d'hydrogène.

1) Nature du composé de cobalt utilisé

Le cobalt qui sert à former in situ le véritable catalyseur de la réaction, peut être introduit sous diverses formes.

Ayant utilisé précédemment le laurate et l'acétate de cobalt, nous avons jugé utile d'essayer d'autres composés : carbonate, oxalate et dicobaltoctacarbonyle.

Les résultats expérimentaux sont réunis dans le tableau I.

On constatera tout d'abord que toutes choses égales par ailleurs, les seules différences qui doivent être relevées sont des différences de durées

TABLEAU I

Influence de la nature du composé de cobalt sur l'oxonation de l'oléate de méthyle

(pression totale : 160kg/cm2 - pH_2 = pCO - température (°C): 150 - 1% Co/oléate Me - élimination du catalyseur : acide oxalique dans l'éther)

essais n°	composé du cobalt	durée de la réaction (min.)	durée du traitement ultérieur (min.)	composition (g/100g) (*)			
				acide-esters	alcool-esters	aldéhyde-esters	stéarate de méthyle
1	$(C_{12}H_{23}COO)_2Co$	55	40	6(**)	16,5	66,5	6
2	$(CH_3COO)_2Co$	37	20	5,5	20	71,5	7
3	CO_3Co	345	45	7	23	69	5
4	$(COO)_2Co$	pas de réaction	-	-	-	-	-
5	$Co_2(CO)_8$	28	90	7,5	19	69,5	10

(*) Les produits ne contiennent plus d'oléate de méthyle et pas d'estolides.
(**) L'acidité apportée par l'acide laurique n'est pas comprise.

Le présent mémoire est consacré à l'étude de l'influence de quelques facteurs expérimentaux complémentaires, à une étude cinétique de la réaction et à un essai d'interprétation des phénomènes observés.

I. — ETUDE DE L'INFLUENCE DE QUELQUES FACTEURS EXPERIMENTAUX.

Parmi les facteurs non encore examinés dont il convenait d'étudier l'influence nous avons retenu :

— la nature du composé de cobalt mis en jeu,

— la proportion de cobalt,

— la dilution du milieu par un solvant.

tant au cours de la réaction que lors du traitement ultérieur d'élimination du cobalt. La composition des divers mélanges obtenus reste sensiblement constante.

Les remarques complémentaires suivantes doivent être faites :

— Le laurate de cobalt, très facile à préparer, est aisément soluble à chaud dans l'oléate de méthyle. Il faut toutefois noter que son efficacité baisse en fonction du temps ; de plus il introduit dans le mélange réactionnel un constituant supplémentaire — l'acide laurique — qui ne peut être éliminé.

— L'acétate de cobalt, également très soluble, se conserve parfaitement sans perte d'activité ; il est soigneusement déshydraté et n'introduit pas de composant complémentaire gênant.

— Le carbonate de cobalt — non hygroscopique — a malheureusement une faible réactivité et ne se transforme que lentement en catalyseur actif.

— L'oxalate de cobalt n'entre pas en réaction.

— Le dicobaltoctacarbonyle pour sa part mérite une attention particulière. Il peut être assez aisément préparé par la méthode de Wender et coll. (2), bien que le rendement soit faible. Il se dissocie facilement :

$$Co_2(CO)_8 \rightleftharpoons 8\,CO + 2\,Co$$

et sa stabilité n'est bonne qu'à basse température (— 20° C) sous atmosphère d'oxyde de carbone. Ayant constaté qu'il était particulièrement réactif, nous lui avons consacré une étude particulière.

Le tracé de la courbe de variation de pression en fonction du temps à 150° (courbe A - fig. 1) montre que la pression diminue avant d'atteindre la valeur maximale prévisible, ce qui indique qu'il n'y a pas de temps de latence.

La température peut être abaissée à 130° (courbe B - fig. 1) sans modifier de façon sensible le temps de réaction.

L'absence de temps de latence, jamais rencontrée lorsque l'on utilise un sel de cobalt à 150°, confirme que cette période correspond bien à la

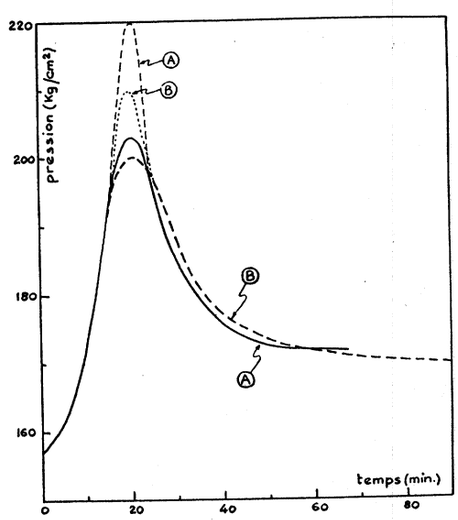


Figure 1

Courbes d'évolution de la pression en présence de $Co_2(CO)_8$

A à 150°
B à 130°

formation du ou des catalyseurs vrais de la réaction dont $CO_2(CO)_8$ fait vraisemblablement partie.

Il faut cependant signaler que le dicobaltoctacarbonyle, s'il permet de réaliser des réactions rapides à température peu élevée, conduit à des dérivés du cobalt dont la décomposition en fin de réaction est laborieuse.

2) Proportion de cobalt

Tous les essais précédemment reportés ont été faits en présence d'une quantité constante de catalyseur correspondant à 1 % en poids de cobalt. En dehors de l'effet prévisible sur la durée de la réaction proprement dite, quelle peut être l'influence d'une variation de la teneur en catalyseur sur le temps de latence et éventuellement sur la composition des mélanges finaux ?

Les résultats des essais consignés dans le tableau II répondent à ces questions.

— Quelle que soit la température de travail, les durées globales de réaction sont d'autant plus courtes que la proportion de cobalt est plus élevée.

— A une température donnée, les temps de latence sont sensiblement constants, ce qui indique que la vitesse de formation du catalyseur vrai est indépendante de la quantité de cobalt.

— Les durées de réaction proprement dite décroissent très rapidement lorsque la proportion de cobalt augmente, ce qui est un argument en faveur d'une catalyse homogène.

— Les compositions trouvées sont du même ordre que celles déjà rencontrées. On remarque cependant que quelle que soit la température, la proportion d'aldéhyde-esters (+ acide-esters) diminue, et que celle d'alcool-esters (+ estolides) augmente, lorsque la proportion de cobalt croît. Par suite si l'on veut orienter la réaction vers la formation d'aldéhyde-esters on aura intérêt à accepter une plus grande durée de réaction liée à l'emploi d'une faible quantité de cobalt, tandis que si l'on veut former préférentiellement des alcool-esters, on pourra bénéficier de l'accélération de la réaction liée à l emploi d'une proportion élevée de catalyseur.

3) Dilution par un solvant

A la suite de certains auteurs qui préconisent de conduire la réaction oxo au sein d'un solvant (2, 3, 4) nous avons examiné l'influence possible d'une dilution de notre milieu réactionnel. Les résultats

TABLEAU II

Influence de la proportion de cobalt sur l'oxonation de l'oléate de méthyle
(pression totale: 160kg/cm2 - pH_2 = pCO - $(AcO)_2Co$)

essais n°	température (°C)	cobalt/ oléate Me (g/100g)	durée de la réaction (min.)	composition (g/100g) (*)				
				acide-esters	alcool-esters	aldéhyde-esters	stéarate de méthyle	estolides
6	150	0,1	203	7	10	79	8	0
7		0,2	89	7	10	79,5	7	0
8		0,5	55	8,5	11,5	73,5	10	0
		1,0	37	5,5	20	71,5	7	0
9		2,0	20	12,5	22	55,5	13	0
10	190	0,1	133	2,5	40,5	29,5	5	22,5
11		0,2	116	1	45,5	15,5	4	34
12		0,5	117	0	55,5	5	5	34,5
13		1,0	40	1,5	49	11	4	34,5
14		2,0	38	0	54,5	0	4	41,5

(*) Les produits ne contiennent plus d'oléate de méthyle.

reportés sur le tableau III sont peu encourageants.

La dilution par un solvant a pour principal effet de ralentir considérablement la réaction, le phénomène étant plus marqué dans le benzène que dans l'éther sulfurique. La composition des produits finaux est inchangée.

TABLEAU III

Influence des solvants sur l'oxonation de l'oléate de méthyle
(pression totale: 160kg/cm2 - pH_2 = pCO - $Co_2(CO)_8$ (1% Co/oléate Me)
solvant: 0,5cm³/g oléate Me)

essais n°	température (°C)	solvant	durée de la réaction (min.)	composition (g/100g) (*)			
				acide-esters	alcool-esters	aldéhyde-esters	stéarate de méthyle
15	130	sans	97	11,5	14	68	10
16		éther	187	7,5	10	78	8
17		benzène	225	17	13	64	12
5	150	sans	28	7,5	19	69,5	10
18		éther	52	6	17	71	11
19		benzène	73	14	18	62	11

(*) Les produits ne contiennent plus d'oléate de méthyle et pas d'estolides.

II. — ETUDE CINETIQUE

Afin de préciser comment, en fonction du temps, apparaissent les fonctions branchées et disparaît l'insaturation, nous avons effectué d'abord, à 150° puis à 190°, un certain nombre d'essais dans les conditions habituelles, en arrêtant la réaction au moment voulu comme indiqué sur les courbes expérimentales P = f (t) de la figure 2.

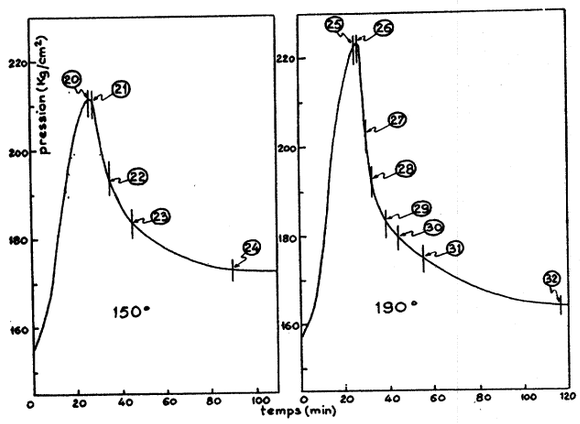


Figure 2

Localisation des essais cinétiques sur les courbes d'évolution de la pression

Les caractéristiques des produits obtenus sont reportées dans le tableau IV. L'évolution des divers constituants en fonction du temps est exprimée graphiquement sur la figure 3.

1) Réaction à 150°

On constate les faits suivants :

— L'essai 20 est arrêté au moment où la pression maximale est atteinte. L'acétate de cobalt est récupéré inchangé et aucune fonction nouvelle n'est apparue.

— Les autres essais (21 à 24) correspondent à des durées de réaction plus longues. La coloration des produits réactionnels bruts indique la présence de $Co_2(CO)_8$ qui est caractérisé par ses bandes IR (5), mais l'acétate de cobalt ne disparaît en fait totalement que dans l'essai 23.

— Les fonctions branchées apparaissent dès que se forme le dicobaltoctacarbonyle. L'hydrogénation de l'oléate de méthyle débute alors elle aussi puis-

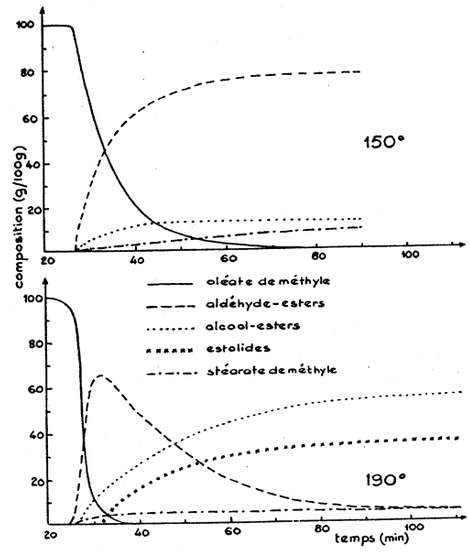


Figure 3

Evolution de la composition des mélanges réactionnels en fonction du temps

que le stéarate de méthyle est présent dès l'essai 21. La concentration en dérivés branchés et en stéarate croît ensuite progressivement. La formation des alcool-esters semble concomitante de celle des aldéhyde-esters.

Dans l'ensemble le rapport entre les différents produits reste constant du début à la fin de la réaction.

2) Réaction à 190°

Le phénomène est sensiblement différent :

— L'augmentation de la vitesse de la réaction par rapport aux essais effectués à 150°, se traduit par une décroissance plus rapide de la proportion d'oléate dans le milieu.

— La réaction commence avant que la pression maximale soit atteinte ; en effet le produit correspondant à l'essai 25 contient déjà des aldéhyde-esters (rappelons qu'à 190° la pression maximale n'atteint jamais la valeur attendue).

— Les aldéhyde-esters apparaissent en premier ; il faut que leur taux atteigne une certaine valeur (> 25 %) pour qu'apparaissent les alcool-esters.

— Dès l'essai 29 tout l'oléate a disparu et la réaction continue par la réduction des aldéhydes en alcool-esters, et la transformation de ces derniers en estolides.

TABLEAU IV

Caractéristiques des essais cinétiques d'oxonation

(pression initiale : 160kg/cm2 - pH_2 = pCO - $(ACO)_2Co$ (0,5% Co/oléate Me)

essais n°	température (°C)	temps (min)	pression atteinte (kg/cm³)	composition (g/100g)					
				acide-esters	alcool-esters	aldéhyde-esters	oléate méthyle	stéarate méthyle	esto-lides
20	150	27	214	0	0	0	100	0	0
21		28	213	0	3	13	82	1	0
22		35	195	1	8,5	50	38	2	0
23		45	184	4,5	13	67	12	4	0
24		90	173	7,5	11,5	73,5	0	8	0
25	190	26	223	0	0	5	94	1	0
26		27	224	0	0	25	73	1	0
27		29	203	4	12	54,5	30	3	0
28		32	193	6	17	65,5	5	4	0
29		38	183	2	22,5	52,5	0	5	18
30		43	179	1	26	43,5	0	5	24,5
31		55	175	1,5	41	25	0	5	27,5
32		117	164	0	55,5	5	0	5	34,5

III. — ESSAI D'INTERPRETATION DES PHENOMENES OBSERVES.

Les résultats rapportés dans l'ensemble de ce travail permettent d'envisager une interprétation des divers phénomènes observés ; certains aspects de ces phénomènes ont d'ailleurs déjà été proposés par d'autres auteurs (6, 7, 8, 9).

La première étape de la réaction est très vraisemblablement la formation de dicobaltoctacarbonyle à partir du sel de cobalt et des réactifs gazeux.

$$(R)_2Co \xrightarrow{H_2} 2RH + Co \xrightarrow{CO} Co_2(CO)_8$$

(R : anion monovalent - RH : acide).

Le dicobaltoctacarbonyle doit à son tour être transformé en hydrure de cobalt tétracarbonyle, très instable mais très réactif, qui peut être considéré comme le véritable catalyseur de la réaction :

$$Co_2(CO)_8 \xrightarrow{H_2} HCo(CO)_4$$

Par action sur une chaîne oléfinique, l'hydrure de cobalt tétracarbonyle donnerait un composé alcoyl-cobaltcarbonyle

$$-CH{=}CH- + HCo(CO)_4 \longrightarrow -\underset{\underset{Co(CO)_4}{|}}{CH}-CH_2-$$

Ce dernier composé peut tout d'abord réagir avec CO en se transformant en acylcobaltcarbonyle :

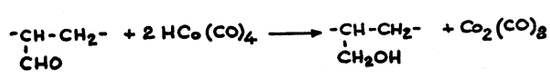
$$-\underset{\underset{Co(CO)_4}{|}}{CH}-CH_2- \xrightarrow{CO} -\underset{\underset{CO-Co(CO)_4}{|}}{CH}-CH_2-$$

Cet acylcobaltcarbonyle serait à son tour réduit soit par l'hydrogène, soit mieux, par l'hydrure de cobaltcarbonyle, en aldéhyde branché

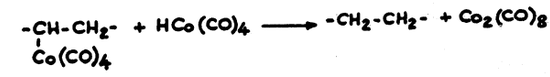
$$-\underset{\underset{CO-Co(CO)_4}{|}}{CH}-CH_2- \longrightarrow \begin{cases} \xrightarrow{H_2} -\underset{\underset{CHO}{|}}{CH}-CH_2- + HCo(CO)_4 \\ \xrightarrow{HCo(CO)_4} -\underset{\underset{CHO}{|}}{CH}-CH_2- + Co_2(CO)_8 \end{cases}$$

A partir des aldéhydes branchés, nous avons déjà expliqué la formation des acides branchés par une oxydation ultérieure.

La transformation des aldéhydes branchés en alcools branchés résulterait de leur réduction par $HCo(CO)_4$:



Enfin l'hydrogénation de la double liaison peut s'expliquer par l'action directe de $HCo(CO)_4$ sur l'alcoylcobaltcarbonyle :



La formation de tous les produits décelés se trouve donc expliquée par une série de réactions simples se produisant à des vitesses différentes ; toutes ces réactions mettent en jeu $HCo(CO)_4$ qui se transforme alors en $Co_2(CO)_8$ à partir duquel il peut se reformer.

Dans les conditions usuelles, seul le dicobaltoctacarbonyle peut être caractérisé en fin de réaction en raison de la très grande instabilité de l'hydrure de cobalt tétracarbonyle. Néanmoins signalons ici que celui-ci peut être mis en évidence si on prend la précaution de refroidir à — 80° C l'autoclave où a eu lieu la réaction avant de récupérer le mélange réactionnel.

Des vérifications de ces hypothèses sont en cours grâce à l'étude de l'action directe de $HCo(CO)_4$ et à l'étude des isomérisations survenant pendant la réaction sous l'influence des cobaltcarbonyles.

CONCLUSION

Ce travail et celui qui le précède permettent de fixer les conditions expérimentales optimales de la synthèse oxo appliquée à l'oléate de méthyle selon la nature du composé que l'on désire principalement obtenir :

La formation d'aldéhyde-esters, susceptibles d'être transformés ultérieurement, entre autres en acide-esters, est favorisée par une température peu élevée (150°), une faible proportion de catalyseur (0,5 % en poids de Co) et un excès d'oxyde de carbone par rapport à l'hydrogène (2/1).

La formation des alcool-esters est préférentielle lorsque l'on travaille à température élevée (190°) avec une forte proportion de catalyseur (2 % de Co) et un défaut d'oxyde de carbone par rapport à l'hydrogène (1/2).

La préparation à l'état pur et l'étude des propriétés de ces composés ainsi que de tous ceux que l'on peut obtenir par hydroformylation des dérivés primaires des acides oléique et érucique sont en cours.

BIBLIOGRAPHIE

(1) R. Laï, M. Naudet et E. Ucciani, *Rev. franç. Corps gras* (1966) *13*, 737.

(2) I. Wender, S. Metlin, S. Ergun, H.W. Sternberg et H. Greenfield, *J. Am. Chem. Soc.* (1956) *78*, 5401.

(3) S. Kodama, I. Tamigushi, S. Yuara, A. Watanabé et I. Yoshida, *J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect.* (1954), *57*, 395.

(4) Y. Takegami, C. Yokokawa et Y. Watanabé, *Bull. Chem. Soc. Japan* (1966) *39*, 2430.

(5) M. Orchin, L. Kirch et I. Goldfarb, *J. Am. Chem. Soc.* (1956) *78*, 5450.

(6) I. Wender, M. Orchin et H.H. Sorch, *J. Am. Chem. Soc.* (1950) *72*, 4842.

(7) L. Kirch et M. Orchin, *J. Am. Chem. Soc.* (1958) *80*, 4428 ; (1959) *81*, 3597.

(8) R.F. Heck et D.S. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.* (1960) *82*, 4438 ; (1961) *83*, 4023.

(9) R.B. Goetz et M. Orchin, *J. Am. Chem. Soc.* (1963) *85*, 2782.