

PROPRIÉTÉ OXYDANTE DE LA FONCTION SULFOXYDE GREFFÉE SUR POLYMERÈ

J. L. FOUREYS, T. HAMAIDE, E. YAACOUB et P. LE PERCHEC

Laboratoire des Matériaux Organiques CNRS, BP 24, 69390 Lyon, Vernaizon, France

(Reçu le 6 septembre 1984)

Résumé—La synthèse et le pouvoir oxydant de fonctions sulfoxydes sur un polymère support sont décrites. On montre que leur efficacité comparée au DMSO libre est maintenue dans le diglyme, en présence d'hydrogénocarbonate de sodium, en opérant dans des conditions stoechiométriques entre l'iodoctane ou le chlorure de benzyle, et les sulfoxydes supportés. En milieu non-polaire, la réaction n'est pas observée. Cet effet est attribué à la complexation du cation sodium par le diglyme, qui active la déprotonation de l'intermédiaire sulfoxonium formé.

INTRODUCTION

Dans son propre milieu, le diméthylsulfoxyde constitue un oxydant sélectif de choix des dérivés halogénés en composés carbonylés. [1-3] Le greffage de fonctions sulfoxydes sur support polymère offre à ce titre d'intéressantes perspectives comme oxydant organique régénérable. Cette approche implique toutefois de définir un milieu réactionnel susceptible de satisfaire les conditions stoechiométriques d'utilisation des réactifs libres ou greffés et d'obtenir une réactivité améliorée compatible avec la température de mise en oeuvre des supports polymères.

Une méthode préparative de greffage des fonctions sulfoxydes sur un support polymère est conduite ici en deux étapes. La réactivité de l'iodoctane, en quantité stoechiométrique par rapport aux unités sulfoxydes, est étudiée dans différents milieux, en relation avec le mécanisme de l'oxydation des halogénures en présence d'une base.

PARTIE EXPERIMENTALE

Préparation des polymères chlorométhylés

Les copolymères linéaires styrène-chlorométhylstyrène sont préparés en solution dans le toluène à 60° avec l'AIBN comme amorceur. Après réaction, le polymère est précipité dans un grand excès de méthanol, filtré, purifié par reprécipitation et séché sous vide à 50°. Les résines réticulées sont préparées par polymérisation en suspension dans l'eau, en présence de toluène (porogène solvant) ou d'heptane (porogène précipitant) [15]. Après réaction, les monomères résiduels sont extraits au soxhlet avec du méthanol et la résine est séchée sous vide à 50°.

Préparation des polymères sulfurés

Le copolymère chlorométhylé (10 g) est dissous dans 225 ml de benzène et ajouté à une solution aqueuse de méthaniolat de potassium préparé par barbotage de méthaniol dans une solution aqueuse de potasse à 36%. Après addition de 3,64 g d'hydroxyde de tétrabutylammonium, le mélange est agité pendant trois jours à température ambiante. Le polymère est ensuite précipité dans un grand excès

d'heptane, filtré, lavé et séché sous vide. Dans le cas des résines, celles-ci sont mises en suspension dans le benzène. Après réaction, elles sont filtrées, lavées à l'heptane puis au méthanol et séchées sous vide.

Le produit est caractérisé par i.r. (bande ν_{C-S-C} à 1240 cm^{-1} ; absence de bande ν_{C-C_1} à 1265 cm^{-1}) et par analyse élémentaire (par exemple: teneur en Cl initiale, 18,77%; teneur en S théorique, 15,95%; trouvée, 14,90%).

Oxydation des polymères sulfurés

L'oxydation des copolymères solubles est effectuée par le périodate de tétrabutylammonium dans le chloroforme à reflux: 1,3 g de Bu_4NIO_4 ($3 \cdot 10^{-3}$ mol) sont ajoutés à une solution de copolymère contenant $3 \cdot 10^{-3}$ mol en unités sulfures. La solution est portée à reflux pendant 4 hr, puis laissée à température ambiante pendant 10 hr. Le polymère est ensuite précipité dans l'éthanol, lavé et séché sous vide. La caractérisation est effectuée par i.r. (bande ν_{SO} à 1030 cm^{-1}) et analyse élémentaire. (par exemple: sur le produit décrit dans le paragraphe précédent, S théorique 13,86%; trouvé, 13,65%). Les résines sulfurées sont oxydées par l'eau oxygénée: 1 g de résine contenant $4 \cdot 10^{-3}$ mol d'unités sulfures est ajouté à 1 g d'une solution aqueuse à 30% d'eau oxygénée ($9,6 \cdot 10^{-3}$ mol) et 48 ml de méthanol. Le mélange est agité pendant 18 hr à température ambiante. Après réaction, la résine est filtrée, lavée à l'eau, puis au méthanol, séchée sous vide et caractérisée par i.r. et analyse élémentaire (par exemple: Cl initial, 15,62%; S théorique, 12,56%; trouvé, 12,21%).

Oxydation de l'iodooctane

Dans le diglyme. Dans un ballon de 100 ml, sous argon, on introduit 30 ml de diglyme, 2 g de $NaHCO_3$, 11 mequiv. en unités sulfoxydes et 0,5 ml de dodécane (référence interne lors des cinétiques). Quand la température est stabilisée à 150°, on ajoute 2 ml d'iodooctane (11 mmol). La réaction est suivie par CPG (colonne SE 30 de 5 m; 120°; gaz vecteur: hydrogène).

Dans le nitrobenzène ou le mésitylène. Mêmes conditions opératoires. L'éther-couronne (Dibenz-18-couronne-6) est éventuellement ajouté dans un rapport $[NaHCO_3]/[\text{éther-couronne}] = 4$.

Oxydation du chlorure de benzyle

La réaction est effectuée dans le diglyme, dans les conditions stoechiométriques définies ci-dessus. La disparition du chlorure de benzyle est suivie par chromatographie en phase vapeur.

RESULTATS ET DISCUSSION

Synthèse des polymères fonctionalisés

La méthode de modification chimique de polymères chlorométhylés, linéaires ou réticulés, a été préférée à celle de la copolymérisation de monomères fonctionnels [4] car elle assure une meilleure efficacité des sites réactionnels introduits [5] et permet la régénération spécifique du réactif oxydant après la réaction.

L'anion dimsyle a été préconisé pour l'introduction directe d'un groupe méthylsulfoxyde sur les polystyrènes halogénés; cependant, cette méthode apparaît peu sélective [6] et de rendement médiocre [7]. Une voie de préparation plus efficace consiste à opérer en deux étapes par alkylation de polymères chlorométhylés à l'aide d'un thiolate alcalin, suivie de l'oxydation spécifique ménagée des sulfures formés. Ces deux étapes ont déjà fait l'objet de travaux dans la littérature [7-10].

L'étape de sulfuration est effectuée en opérant dans les conditions de transfert de phase [9] (solution aqueuse de potasse - benzène) et par barbotage lent de méthanol à température ambiante. La transformation des chlorures benzyliques en méthylsulfures est totale (i.r.: $\nu_{C-S-C} = 1240 \text{ cm}^{-1}$; disparition de ν_{C-Cl} à 1265 cm^{-1}) après 72 hr de réaction.

L'oxydation spécifique de la fonction sulfure en sulfoxyde a été réalisée selon plusieurs voies. Avec le périodate de sodium, l'oxydation des résines sulfurées n'est pas observée à température ambiante. Après élévation de la température, on obtient un mélange de dérivés sulfoxydes et sulfones (i.r.-TF: $\nu_{SO} = 1030 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{SO_2} = 1140$ et 1325 cm^{-1}).

L'utilisation d'un périodate plus soluble en milieu organique (périodate de tétrabutylammonium) dans le chloroforme à reflux [11] améliore nettement la sélectivité en sulfoxyde, mais l'élimination de l'excès de réactif reste délicate (méthode a).

La mise en oeuvre de l'eau oxygénée en présence de $TiCl_3$ comme catalyseur [12] est violente et très peu sélective. Par contre, son utilisation directe dans un solvant protique tel que le méthanol à température ambiante [13] aboutit à l'obtention spécifique et quantitative des fonctions sulfoxydes greffées sur résines (méthode b). La méthode (b) est aussi applicable à la régénération des fonctions sulfures en sulfoxydes après l'oxydation des halogénures. La

méthode (a) a été mise en oeuvre essentiellement pour la sulfoxydation des copolymères linéaires généralement insolubles dans le méthanol (Schéma 1).

Propriétés oxydantes comparées des unités sulfoxydes libres (DMSO) et greffées, dans différents milieux réactionnels

Dans un premier temps, nous avons cherché à effectuer la réaction d'oxydation de l'iodoctane par le DMSO en conditions stoechiométriques dans plusieurs solvants (Tableau 1). Dans le toluène à 110° , en présence d'hydrogénocarbonate de sodium, les propriétés oxydantes sont maintenues tant que le rapport [DMSO]/[RI] est supérieur à 10, et disparaissent rapidement pour une concentration moindre en DMSO. Dans le mésitylène à 150° , pour un rapport molaire égal à l'unité, le DMSO se révèle inopérant. L'emploi du nitrobenzène, dont les caractéristiques de solvant dipolaire ($\mu = 35$, $\epsilon = 4,0 \text{ D}$) sont proches de celles du DMSO solvant ($\mu = 46$, $\epsilon = 3,9 \text{ D}$), conduit à l'oxydation de l'iodoctane en octanal. Le suivi de la réaction par chromatographie en phase gazeuse indique un taux de conversion de 59% en 24 hr. L'usage du diglyme, toujours à 150° , permet d'oxyder la totalité de l'iodeure en 24 hr. Dans ce même solvant, l'oxydation par le benzylméthylsulfoxyde considéré comme modèle moléculaire du DMSO supporté, donne des résultats analogues. Parallèlement, l'addition au mésitylène d'une petite quantité d'éther-couronne, complexant les cations alcalins, provoque l'oxydation avec une conversion de 40% en 24 hr.

Dans les conditions stoechiométriques définies ci-dessus, nous avons alors examiné les propriétés oxydantes des copolymères solubles ou réticulés possédant 3 à 4 mequiv. g d'unités sulfoxydes (Fig. 1). La Fig. 2 montre que la disparition de l'iodoctane suit une cinétique apparente d'ordre deux, conformément aux conditions stoechiométriques utilisées. Les copolymères fonctionnés ont des réactivités semblables pour des concentrations égales en unités sulfoxydes (k_{app} compris entre $1,19 \cdot 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$ et $1,55 \cdot 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$), plus faibles que le DMSO libre ($3,01 \cdot 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$) ou le benzylméthylsulfoxyde ($3,61 \cdot 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$).

La mise en oeuvre de résines macroporeuses conduit à un résultat légèrement amélioré par rapport aux copolymères solubles ou aux résines de type gel. La bonne accessibilité des sites réactionnels dont la concentration locale doit être supérieure à la concentration moyenne et une augmentation de l'effet hydrophobe dû au squelette polystyrène peu-

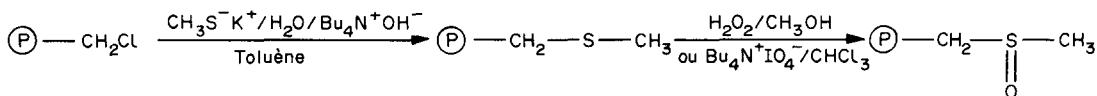
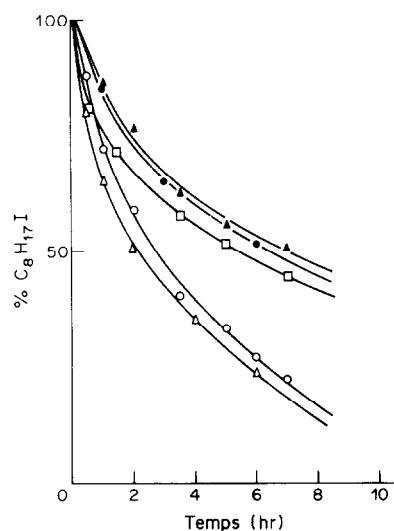
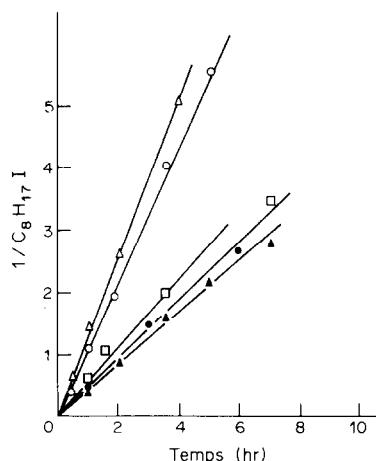


Schéma 1

Tableau 1. Oxydation de l'iodooctane par les sulfoxides dans différents solvants

Solvant	Oxydant	Conversion (%)*			Rendement†
		6 hr	9 hr	24 hr	
$\phi\text{-NO}_2$	DMSO $(\text{R})\text{-CH}_2\text{-SO-CH}_3$	50	89	59	59
Diglyme	DMSO	72	100	63	
	$\emptyset\text{-CH}_2\text{-SO-CH}_3$	77	100	65	
	$(\text{P})\text{-CH}_2\text{-SO-CH}_3$	49	71	66	
Mésitylène	DMSO $(\text{R})\text{-CH}_2\text{-SO-CH}_3$	0	0	0	
Mésitylène DMSO + E.C.	$(\text{R})\text{-CH}_2\text{-SO-CH}_3$	27	38	—	
			55	—	

 $[\text{RI}] = [-\text{S}-] = 0.36\text{M}$. $[\text{NaHCO}_3] = 0.80\text{M}$.*Calculée d'après la consommation en iodooctane. $(\text{P})\text{-CH}_2\text{-SO-CH}_3$: polymère linéaire soluble dans le milieu considéré. $(\text{R})\text{-CH}_2\text{-SO-CH}_3$: résine réticulée, en suspension dans le milieu. E. C.: dibenzo-18-couronne-6.†Rendement calculé en % molaire d'après le poids de la dinitro-2,4-phénylhydrazone correspondante isolée (point de fusion = 107°).Fig. 1. Disparition de l'iodooctane dans le diglyme en fonction du temps. $[\text{C}_8\text{H}_{17}\text{I}] = [\text{SO-}] = 0.36\text{M}$. $[\text{NaHCO}_3] = 0.80\text{M}$. (\blacktriangledown) $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-SO-CH}_3$, (\circ) $\text{CH}_3\text{-SO-CH}_3$, (\square) $(\text{R})\text{-CH}_2\text{-SO-CH}_3$; résine macroporeuse. (\bullet) $(\text{P})\text{-CH}_2\text{-SO-CH}_3$; polymère soluble. (\blacktriangle) $(\text{R})\text{-CH}_2\text{-SO-CH}_3$; résine de type gel.Fig. 2. Mesure des constantes de vitesse de disparition de l'iodooctane. $1/[\text{C}_8\text{H}_{17}\text{I}] = f(\text{temps})$. Mêmes symboles que pour la Fig. 1.

vent être des facteurs favorables dans ce cas [5]. Les conditions stoechiométriques de la réaction permettent la formation réversible de l'iodure de diméthylsulfoxonium intermédiaire (Schéma 2).

La réactivité observée avec le diglyme ou l'éther-couronne, tous deux complexants du cation Na^+ , implique que l'oxydation de l'iodure d'octyle est directement dépendante de l'étape de déprotonation, consécutive à l'activation basique de l'anion hydrogénocarbonate (Schéma 3).

En conséquence, les faibles différences de réactivité entre les supports polymériques considérés peuvent être attribuées à ce mécanisme en deux étapes où le polymère n'intervient qu'au niveau de la formation du complexe intermédiaire (possibilité d'un équilibre rapide) et non au niveau de la déprotonation (étape lente).

Enfin, la cinétique d'apparition de l'octanal, suivie parallèlement à la disparition de l'iodure d'octyle, montre que le rendement global de la réaction en aldéhyde se situe autour de 65%. Ce résultat a été confirmé après extraction de l'octanal et caractérisation par la dinitro-2,4-phénylhydrazone correspondante ($F = 107^\circ$).

Parmi les sous-produits de la réaction effectuée avec le DMSO libre, nous avons pu identifier de façon qualitative par spectrographie de masse un octène, le produit de crotonisation de l'octanal, le dioctyléther et le dioctylsulfure. Ce dernier produit est probablement issu d'une réaction intervenant au

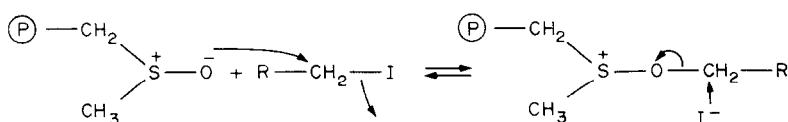


Schéma 2

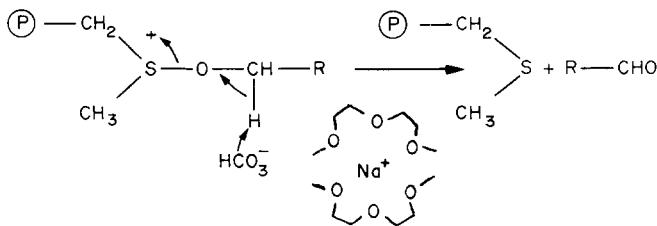


Schéma 3

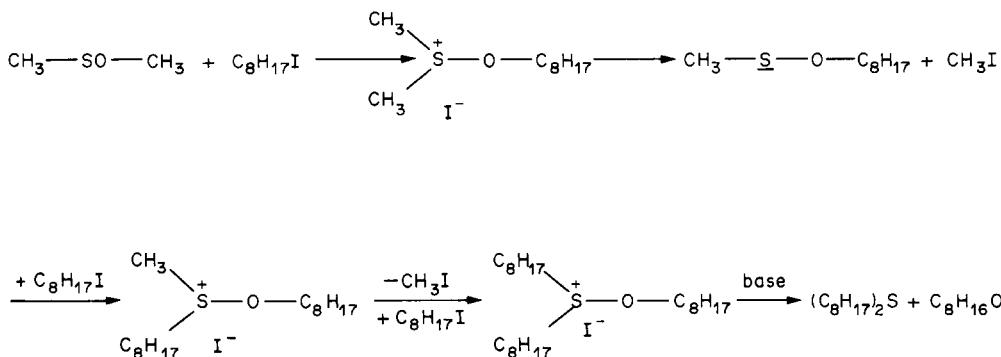


Schéma 4

niveau de l'ion diméthylsulfoxonium intermédiaire, par élimination d'iodure de méthyle volatil et formation consécutive de l'iodure d'octylsulfoxonium (Schéma 4).

Selon ce mécanisme, on peut prévoir une amélioration du rendement de la réaction d'oxydation par l'utilisation d'un sulfoxyde dont les groupements alkyles seraient identiques à ceux de l'iodure à oxyder.

CONCLUSION

Les polymères porteurs de fonctions sulfoxydes se révèlent être des agents d'oxydation des iodures d'alkyles en travaillant dans le diglyme en quantité stoechiométrique. Récemment, l'usage des *N*-oxydes d'amines supportées sur polymère a été préconisé par Frechet [14] pour l'oxydation des halogénures d'alkyles. Comparativement, ces dernières apparaissent plus efficaces (réaction dans le toluène à 80°), mais l'apparition d'une amine tertiaire après le transfert de l'oxygène peut aussi être un facteur limitant pour certaines applications du fait de la formation compétitive d'oléfines.

La synthèse de nouveaux copolymères à base de macromères du polyoxyéthylène [16] et de DMSO supporté devrait permettre l'utilisation de solvants non polaires à des températures moindres.

REFERENCES

1. N. Kornblum, W. J. Jones et G. J. Anderson, *J. Am. chem. Soc.* **81**, 4133 (1959).
2. H. R. Nace et J. J. Monagle, *J. org. Chem.* **24**, 1792 (1959).
3. A. P. Johnson et A. Pelter, *J. chem. Soc.* 520 (1964).
4. S. Kondo, K. Ohta et K. Tsuda, *Makromolek. Chem. Rapid Commun.* **4**, 145 (1983).
5. T. Hamaide, J. L. Fourey, P. Le Perche et A. Guyot, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **22**, 3091 (1984).
6. J. T. Ayres et C. K. Mann, *Polym. Lett.* **3**, 505 (1965).
7. J. A. Davies et A. Sood, *Makromolek. Chem. Rapid Commun.* **4**, 777 (1983).
8. G. A. Crosby, U.S. Patent 3.928.293 (1975).
9. J. M. J. Frechet, M. D. Smet et M. J. Farrall, *J. org. Chem.* **44**, 1774 (1979).
10. V. Janout, J. Kahovec, H. Hrudkova, F. Svec et P. Cefelin, *Polym. Bull.* **11**, 215 (1984).
11. R. Santaniello, A. Manzucchi et C. Farachi, *Synthesis* 563 (1981).
12. Y. Watanabe, T. Numato et S. Oae, *Synthesis* 204 (1981).
13. J. Drabowicz et M. Mikolajczyk, *Synthet. Commun.* **11**, 1025 (1981).
14. J. M. J. Frechet, M. J. Farrall et G. Darling, *React. Polym.* **1**, 27 (1982).
15. A. Guyot et M. Bartholin, *Prog. Polym. Sci.* **8**, 27 (1982).
16. T. Hamaide, A. Revillon et A. Guyot, *Eur. Polym. J.* **20**, 855 (1984).

Abstract—The synthesis and the oxidative power of grafted sulfoxides on various polymer supports have been reported. It is shown that their efficiency compared to DMSO itself is maintained in diglyme, in the presence of sodium bicarbonate and under stoichiometric conditions towards iodooctane or benzyl chloride and sulfoxides. No reaction occurs in non-polar solvent. The complexing effect of diglyme on the sodium cation, which enhances the deprotonation-oxidation step, is proposed as the key step of the reaction.