

FORMATION DE RADICAUX LIBRES DANS DES SUBSTITUTIONS NUCLEOPHILES

POLYMERISATION DU STYRENE PAR LE SYSTEME: THIOLATE DE SODIUM-HALOGENURE BENZYLIQUE

E. FLESIA, M. P. CROZET et J.-M. SURZUR

Laboratoire de Chimie Organique B, Université Aix-Marseille III, Centre St Jérôme, rue Henri Poincaré, 13397
Marseille Cedex 4, France

et

R. JAUFFRED et C. GHIGLIONE

Laboratoire de Chimie Organique Diététique, Université Aix-Marseille II, Faculté de Pharmacie, 27, Bd J. Moulin,
13005 Marseille, France

(Received in France 14 November 1977; Received in the UK for publication 13 January 1978)

Résumé—La réaction entre thiolates de sodium et halogénures benzyliques donne lieu à la formation de radicaux libres, dont certains sont des radicaux benzyliques identifiés en RPE grâce à la méthode de piégeage. En outre la réaction étudiée est capable d'initier la polymérisation radicalaire du styrène. Un modèle est proposé qui permet de rendre compte des résultats expérimentaux.

Abstract—The reaction between sodium thiolates and benzylic halides gives rise to free radicals, some of which are benzylic radicals characterized by ESR spectroscopy using the spin-trapping technique. Furthermore the studied reaction is able to initiate the radical polymerization of styrene. A model which rationalizes the experimental results is proposed.

Les expériences maintenant classiques de Kornblum¹ et de Russell² ont montré de façon convaincante que la réaction SN₂ entre nucléophiles et certains substrats bons accepteurs d'électron, fait intervenir un mécanisme par transfert monoélectronique.

Plus récemment, Bank et Noyd³ ont suggéré la possibilité pour toutes les réactions SN₂ de procéder par un tel mécanisme. Ces auteurs s'appuient sur l'étude de la réaction entre le thiophénolate de lithium et le nosylate de butyle-2; en présence de phényl-tert-butyl-nitroène, cette réaction conduit à la formation d'un nitroxyde observable en RPE qui résulterait du piégeage du radical butyle-2. Contrairement à l'affirmation de ces auteurs, et en accord avec Kornblum,⁴ nous ne pensons pas que la réaction étudiée puisse être considérée comme une SN₂ suffisamment typique, car la présence d'un groupement *p*-nitrophényle dans le substrat doit rendre celui-ci particulièrement électron-accepteur comme le sont les substrats utilisés par Kornblum et Russell.

Nous avons montré dans un article précédent⁵ que des radicaux prennent naissance au cours de la réaction entre un thiolate de sodium et certains halogénures benzyliques (chlorure de trityle, bromure de benzyle, chlorure de *p*-nitrobenzyle). Ces résultats ont été obtenus en RPE grâce à la méthode de piégeage (spin-trapping), en utilisant le tri-*tert*-butyl-2,4,6 nitrosobenzène comme piège à radicaux; le Schéma 1, voies a et b s'accorde avec les observations expérimentales. La voie

a (étapes a₁ et a₂) fait intervenir la réduction du dérivé nitroso par le thiolate suivie d'une réaction "SN₂" du radical anion nitroso sur l'halogénure, et la voie b (étapes b₁-b₂-b₃-b₄) une réaction de transfert monoélectronique du thiolate vers l'halogénure benzylique suivie de la formation du radical benzylique et du piégeage de ce dernier par le composé nitroso.

Lorsque l'halogénure benzylique est le chlorure de *p*-nitrobenzyle, la voie b est largement prépondérante puisque seul le nitroxyde est observé. Lorsque l'halogénure est le bromure de benzyle, on observe simultanément les radicaux nitroxyde (voie b) et anilino (voie a). Ces résultats préliminaires méritaient d'être précisés sur d'autres halogénures benzyliques.

RESULTATS

Pour cette raison nous avons étudié le chlorure et l'iode de benzyle dont on peut déduire qu'ils doivent être respectivement moins réductible et plus réductible que le bromure de benzyle.⁶

Par RPE, dans les conditions habituelles,⁵ on constate aisément que le rapport N/A = (quantité de nitroxyde formée)/(quantité d'anilino formée) estimé d'après le spectre de RPE au début de la réaction, augmente avec la facilité de réduction de l'halogénure:

$\phi\text{CH}_2\text{Cl}$, $E_{1/2} = -1.54 \text{ V}^{\text{a}}$: on observe essentiellement le radical anilino (pour observer le spectre du nitroxyde il faut augmenter le gain de l'appareil de RPE).

$\phi\text{CH}_2\text{Br}$, $E_{1/2} = -1.329 \text{ V}^{\text{a}}$: beaucoup de radical anilino mais la quantité de nitroxyde devient importante.

$\phi\text{CH}_2\text{I}$: beaucoup de nitroxyde même au tout début de la réaction.

$p\text{NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Cl}$, $E_{1/2} = -1.09 \text{ V}^{\text{a}}$: uniquement le nitroxyde.

En revanche, pour les halogénures autres que ben-

^aTous les $E_{1/2}$ donnés dans cet article ont été mesurés par rapport à l'électrode au calomel saturée. Les conditions n'étant malheureusement pas identiques dans tous les cas, ces valeurs doivent être considérées comme simplement indicatives d'une tendance (à la hausse ou à la baisse).

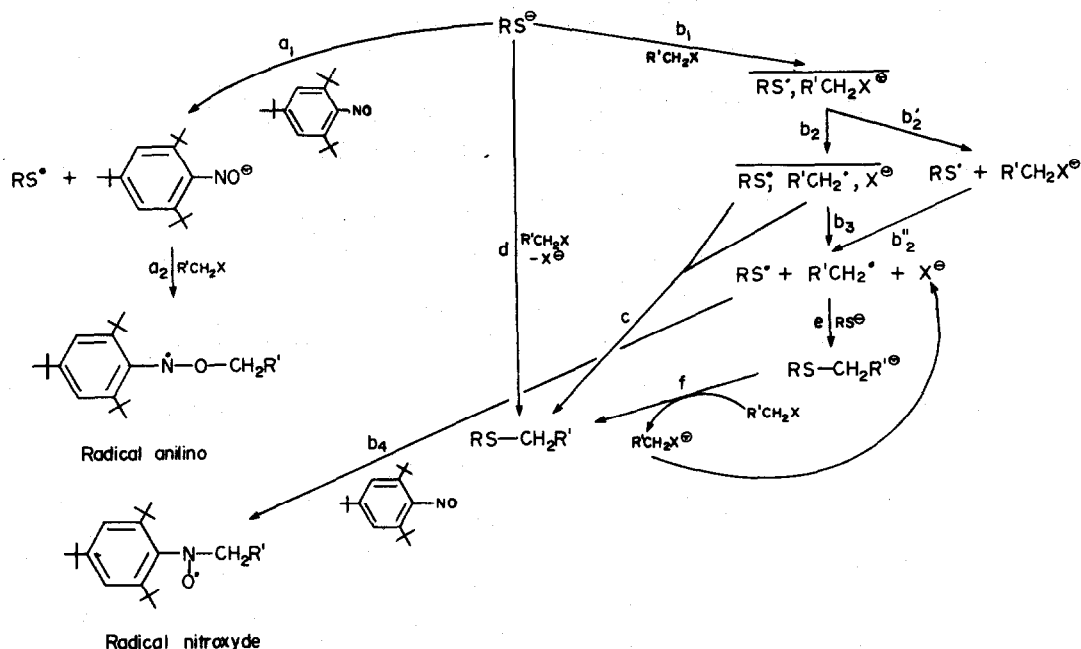


Schéma 1.

zyliques, la méthode de piégeage en RPE ne permet pas de conclure car seul le radical anilino est observé (Schéma 1—voie a).⁵ Ceci pouvant signifier ou bien que la suite de réactions b_1 – b_2 – b_3 ne se produit pas ou bien qu'elle ne peut être mise en évidence (soit parce que son importance est très minime soit à cause de l'efficacité de la réaction compétitive c qui empêche l'étape b_3 de se produire).

Aussi, pour essayer de cerner l'importance du processus de transfert monoélectronique dans la SN_2 , nous avons pensé effectuer la réaction entre un thiolate de sodium et divers halogénures (benzyliques et non benzyliques) dans le styrène, le but étant de détecter les radicaux libres éventuels par polymérisation du styrène. Afin de pouvoir comparer les résultats entre eux, les expériences ont été réalisées dans des conditions standardisées (2×10^{-2} mole de chacun des réactifs dans 30 cm^3 de styrène, avec agitation pendant 72 h à 18°C sous atmosphère inerte).

Les résultats obtenus avec les halogénures benzyliques sont reportés dans le Tableau 1, où nous avons également fait figurer les expériences de contrôle dans les mêmes conditions. Chaque expérience a été effectuée plusieurs fois et les variations dans V quantité de polystyrène formée sont faibles (<8%), pourvu que les conditions opératoires soient scrupuleusement respectées, en particulier en ce qui concerne l'absence d'oxygène atmosphérique.

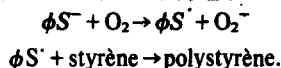
Les halogénures non-benzyliques donnent des quantités de polystyrène toujours inférieures à 0.3 g, apparemment quelle que soit leur facilité de réduction. C'est ainsi qu'en présence de thiophénolate de sodium, l'iodure de méthyle ($E_{1/2} = -1.63 \text{ V}^9$), le bromure de *n*-butyle ($E_{1/2} = -2.243 \text{ V}^{10}$), le bromure de cyclohexyle, le bromure de *tert*-butyle ($E_{1/2} = -1.91 \text{ V}^{11}$), le bromure d'allyle ($E_{1/2} = -1.29 \text{ V}^{12}$), le tétrachlorure de carbone ($E_{1/2} = -0.78 \text{ V}^9$), et le bromotrichlorométhane, conduisent à des quantités de polystyrène toujours inférieures à 0.3 g.

Nous pensons toutefois, compte tenu des expériences

Tableau 1. Essais de polymérisation de 30 cm^3 de styrène par divers réactifs pendant 72 h à 18°C

Expérience No.	Réactifs (2×10^{-2} mole de chaque)	Quantité de polystyrène obtenue (g)
1	aucun	0
2	ϕSNa	0.25
3	$\phi\text{CH}_2\text{Br}$	0
4	$\phi\text{SCH}_2\phi$	0
5	NaBr	0
6	$\phi\text{SCH}_2\phi$	0.27
7	ϕSNa $\phi\text{SCH}_2\phi$ $\phi\text{CH}_2\text{Br}$	0
8	CuCl $\phi\text{CH}_2\text{Br}$	0
9	CuCl Phénanthroline $\phi\text{CH}_2\text{Br}$	0
10	ϕSNa CuCl_2	0
11	ϕSNa $\phi\text{CH}_2\text{Cl}$	2.3
12	ϕSNa $\phi\text{CH}_2\text{Br}$	7
13	ϕSNa $\phi\text{CH}_2\text{I}$	0.85
14	ϕSNa $p\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Cl}$	2.7
15	$(\phi\text{CO}_2^-)_2$	8.8
16	O \parallel $(t\text{Bu}-\text{O}-\text{O}-\text{C}-)_2$	Polymérisation totale

2 et 6, que les rendements en polystyrène inférieurs à 0.3 g ne sont pas significatifs, des traces d'oxygène pouvant être responsables de la formation de polymère; un mode d'initiation possible étant le suivant:²²



En effet le rendement en polystyrène augmente sensiblement (il est multiplié par 4 ou 5), si l'expérience 2 est effectuée à l'air libre.

En revanche, les expériences 11 à 14 nous paraissent significatives et montrent que des radicaux libres prennent naissance au cours de la réaction entre le thiophénolate de sodium (le benzylthiolate de sodium a donné des résultats identiques dans les quelques cas que nous avons étudiés) et les halogénures benzyles.

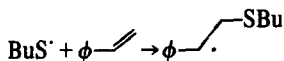
Les expériences 1-7 montrent que la formation de polystyrène ne peut être liée à un artefact ou à une réaction compétitive, par exemple de polymérisation anionique.

Les expériences 8 et 9 ont été effectuées dans le but de vérifier que la polymérisation ne pouvait pas être due à la présence dans le thiophénolate de sodium d'une impureté réductrice (comme CuCl , en présence ou en l'absence de phénanthroline¹³).

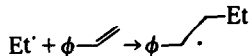
Quant à l'expérience 10, elle montre de la même façon que la polymérisation ne peut être due à la présence d'une impureté oxydante (comme CuCl_2) dans l'halogénure de benzyle. Signalons au passage que dans cette dernière expérience on obtient en fin de réaction, moins de 3 grammes d'un solide verdâtre, ne fondant pas à 350°C et qui semble donc ne pas contenir de polystyrène.

Les variations du rendement en polystyrène en fonction de la nature de l'halogénure benzyle peuvent être interprétées de différentes manières; toutefois devant l'absence d'expériences décisives nous préférons éviter de spéculer sur ce sujet.

L'expérience 14 ainsi que celles déjà citées sur les halogénures aliphatiques même très réductibles sont particulièrement intéressantes car elles montrent que la valeur numérique de $E_{1/2}$ n'est pas le critère essentiel déterminant la formation de radicaux libres. Ainsi le chlorure de *p*-nitrobenzyle est de loin l'halogénure benzyle le plus réductible que nous ayons étudié, mais ce n'est pas lui qui donne la plus grande quantité de polystyrène. On peut comprendre ce résultat si l'on sait que la réaction entre un thiolate et le chlorure de *p*-nitrobenzyle est une réaction en chaîne (Schéma 1, étapes b_1 - b_2 - b_2' - e - f) dans laquelle le radical thiyle n'est formé que dans l'étape d'initiation (étape b_1). L'espèce essentiellement responsable de la polymérisation du styrène serait donc le radical thiyle plutôt que le radical carboné benzyle, ce qui n'est pas surprenant si l'on compare les constantes de vitesse des réactions suivantes:



$$k = 1.2 \times 10^9 \text{ l. mole}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ à } 25^\circ\text{C}^{14}$$



$$k = 1.74 \times 10^5 \text{ l. mole}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ à } 109^\circ\text{C}^{15}$$

L'expérience 15 montre que le peroxyde de benzoyle est capable d'initier la polymérisation du styrène dès 18°C , alors que la durée de demi-vie de cet initiateur est très grande à cette température. Malgré le phénomène d'homolyse induite qu'on ne peut écarter dans ce cas, ce résultat indiquerait qu'une quantité très faible de radicaux libres suffit pour donner naissance à environ 8 g de polystyrène. En effet, l'expérience 16 montre qu'avec le

di-peroxalate de di-*tert*-butyle (initiateur qui se décompose rapidement dès 18°C) la polymérisation est totale et on obtient un bloc de polystyrène vitreux.

DISCUSSION

L'ensemble de ces résultats montre que dans la réaction entre un thiolate de sodium et un halogénure benzyle, des radicaux libres sont formés. Le nombre de ceux capables d'initier la polymérisation du styrène doit être très faible; ceci ne signifiant pas forcément que la quantité de radicaux formée soit très faible, car si ces radicaux se recombinaient en cage (Schéma 1—voie c) plus rapidement qu'ils ne s'additionnent sur le styrène, on ne pourra pas les mettre en évidence.

Or une telle recombinaison en cage sera d'autant plus favorisée que l'étape b_2 sera rapide, c'est-à-dire que le radical thiyle et le radical-anion formés selon b_1 n'auront pas eu le temps de diffuser selon b_2' . Ceci se produira si le radical-anion de l'halogénure est dissociatif (c'est-à-dire s'il se décompose dans le temps d'une vibration de la liaison C-X), ce qui est certainement le cas pour les halogénures d'alkyle simples.^{16,17} Il faut naturellement aussi que la recombinaison en cage c soit rapide par rapport à la diffusion b_3 .

En revanche, si la dissociation du radical-anion de l'halogénure n'est pas aussi rapide, une partie des radicaux libres formés va avoir la possibilité de diffuser selon b_2' . Le radical thiyle pourra alors s'additionner sur le styrène, initiant ainsi sa polymérisation.

Enfin, si la dissociation du radical-anion de l'halogénure est suffisamment lente, tous les radicaux libres formés auront le temps de diffuser selon b_2' . Le radical-anion ne sera alors plus en présence du radical thiyle et ne pourra qu'évoluer suivant b_2' et donner ainsi naissance à un radical benzyle. Ce dernier n'aura pas d'autre possibilité que de se combiner avec un anion thiolate suivant la voie e. C'est ce qui se passe par exemple, avec le chlorure de *p*-nitrobenzyle pour lequel la constante de vitesse de dissociation du radical-anion est de $2 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$.¹⁸ On a alors la réaction classique décrite par Kornblum⁴ et Russell,² qui est une réaction en chaîne.¹⁹ Les réactions dites SRN1 de Bunnett²⁰ sur les halogénures aromatiques procèdent par un mécanisme similaire et peuvent être interprétées par les mêmes considérations.

CONCLUSION

Il semble à la suite de ces observations, qu'on puisse affirmer qu'il se forme des intermédiaires radicalaires dans des réactions habituellement considérées comme procédant par un mécanisme SN_2 classique et faisant intervenir un nucléophile pourtant considéré comme très efficace (thiophénolate de sodium) sur des substrats particulièrement réactifs (halogénures de benzyle).

Notons toutefois que les nucléophiles étudiés ici (ion alkylthiolate) sont aussi relativement bons réducteurs et les substrats (halogénures de benzyle) relativement facilement réductibles et qu'il pourrait donc être dangereux de vouloir généraliser ces observations à d'autres systèmes. De plus il n'est pas possible de dire si la formation d'espèces radicalaires ne constitue qu'un chemin réactionnel très mineur (Schéma 1, étapes b_1 et suivantes) en compétition avec la SN_2 (Schéma 1, étape d), ou si on peut considérer un mécanisme par transfert d'électron (Schéma 1, étapes b_1 - b_2 -c) comme une alternative possible au mécanisme classique SN_2 .

Quoiqu'il en soit ces observations conduisent à deux

remarques sur le plan pratique. La première est la possibilité d'intervention de mécanismes radicalaires avec risque de formation de sous-produits indésirables lors de certaines réactions considérées comme des SN_2 classiques. La seconde suggère par amélioration des conditions décrites ici (telles que l'emploi d'un milieu plus homogène, de milieu biphasique ou d'agents cryptants, de substrats plus réductibles etc.) de pouvoir initier des réactions de polymérisation radicalaire, dans des conditions plus commodes sur le plan préparatif que celles nécessitant par exemple l'emploi de peroxydes.

PARTIE EXPERIMENTALE

Préparation du thiophénolate de sodium. A une solution de 0.5 mole de thiophénol dans 300 cm³ d'éthanol absolu, on ajoute 0.5 mole de soude en pastilles par petites portions successives jusqu'à dissolution totale. L'éthanol est alors chassé sous vide et le précipité de thiophénolate de sodium est abondamment lavé à l'éther, puis séché en évitant un contact trop prolongé avec l'air.

Expériences de RPE par la méthode de piégeage. Les expériences de RPE ont été effectuées sur un appareil Varian E3. Une expérience typique consiste à enregistrer le signal de RPE d'un échantillon préparé de la façon suivante: 1 mg de tri-*tert*-butyl-2,4,6 nitrosobenzène²¹ + 5 mg de thiophénolate de sodium + 10 μ l d'halogénure d'alkyle ou de benzyle + 50 à 100 μ l de solvant (généralement HMPT). La désoxygénation poussée de l'échantillon a un effet pratiquement négligeable et peut être évitée. L'analyse des spectres de RPE a été publiée précédemment.⁵

Essais de polymérisation du styrène. L'ensemble des manipulations est effectué sous atmosphère inerte (azote ou argon).

On fait réagir 2×10^{-2} mole de thiophénolate de sodium fraîchement préparé^b sur 2×10^{-2} mole d'halogénure d'alkyle dans 30 cm³ de styrène fraîchement distillé. On laisse la réaction s'effectuer à 18°C sous agitation. Au bout de 72 h, on ajoute 300 cm³ d'éthanol absolu. On obtient alors généralement une suspension blanchâtre avec parfois un dépôt très visqueux. On centrifuge le tout, et le culot de centrifugation est bien lavé à l'éthanol (pour éliminer les produits de départ et le sulfure formé) et séché à l'air. Une petite portion est transformée en film par un traitement mécanique avant séchage, de façon à pouvoir enregistrer le spectre IR qui est pratiquement superposable à celui du film de polystyrène fourni par la société Perkin-Elmer pour le calibrage de ses spectromètres.

^b L'utilisation de thiophénolate de sodium non fraîchement préparé se traduit parfois par une diminution importante du rendement en polystyrène.

Remerciements—Nous remercions vivement le C.N.R.S. pour son aide financière dans le cadre de l'A.T.P.: Etats Intermédiaires à Courte Durée de Vie, et l'équipe du Dr. P. Tordo pour des dons généreux de tri-*tert*-butyl-2,4,6 nitrosobenzène.

BIBLIOGRAPHIE

- ¹N. Kornblum, R. E. Michel et R. C. Kerber, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 5660 (1966); N. Kornblum, R. E. Michel et R. C. Kerber, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 5662 (1966).
- ²G. A. Russell et W. C. Danen, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 5663 (1966).
- ³S. Bank et D. Noyd, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 8203 (1973).
- ⁴N. Kornblum, *Angew. Chem. Internat. Edit.* **14**, 734 (1975); et références citées.
- ⁵M. P. Crozet, E. Flesia, J. M. Surzur, M. Boyer et P. Tordo, *Tetrahedron Letters* 4563 (1975).
- ⁶J. Zabicky et S. Ehrlich-Rogozinsky, Dans *The Chemistry of the Carbon-Halogen Bond*, Part 1, p. 159 (Ed. S. Patai). Wiley, New York (1973).
- ⁷A. Streitwieser, Jr. et C. Perrin, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 4938 (1964).
- ⁸G. Klopman, *Helv. Chim. Acta* **44**, 1908 (1961).
- ⁹J. Casanova et L. Ebersson, Dans *The Chemistry of the Carbon-Halogen Bond*, Part 2, p. 982 (Ed. S. Patai). Wiley, New York (1973).
- ¹⁰F. L. Lambert, *J. Org. Chem.* **31**, 4184 (1966).
- ¹¹A. J. Fry et R. L. Krieger, *J. Org. Chem.* **41**, 54 (1976).
- ¹²Réf. 9, p. 983.
- ¹³M. Julia, B. Mansour et D. Mansuy, *Tetrahedron Letters* 3443 (1976).
- ¹⁴C. Sivertz, *J. Phys. Chem.* **63**, 34 (1959).
- ¹⁵J. A. Kerr et M. J. Parsonage, *Evaluated Kinetic Data on Gas Phase Addition Reactions: Reactions of Atoms and Radicals with Alkenes, Alkynes and Aromatic Compounds*, p. 195. Butterworth, Southampton (1972).
- ¹⁶Réf. 9, p. 1016.
- ¹⁷S. P. Mishra et M. C. R. Symons, *Tetrahedron Letters* 2597 (1975).
- ¹⁸D. E. Bartak et M. D. Hawley, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 640 (1972).
- ¹⁹M. Barreau et M. Julia, *Tetrahedron Letters* 1537 (1973).
- ²⁰J. F. Bunnett et X. Creary, *J. Org. Chem.* **39**, 3611 (1974); et références citées.
- ²¹R. Okazaki, T. Hosogai, E. Iwadare, M. Hashimoto et N. Inamoto, *Bull. Chem. Soc. Japan* **42**, 3611 (1969).
- ²²G. Capozzi et G. Modena, Dans *The Chemistry of the Thiol Group*, Part 2, p. 809 et références citées (Ed. S. Patai). Wiley, New York (1974).