

POLYSULFONAMIDES OPTIQUEMENT ACTIFS  
SYNTHÈSE DES POLYCONDENSATS DE LA  
L-LYSINE ET DU DISULFOCHLORURE-1,3 BENZÈNE.  
PROPRIÉTÉS POLYELECTROLYTIQUES.  
CHELATION DES IONS Cu(II)

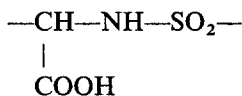
J. BEAUMAIS, J.-C. FENYO et E. SELEGNY

Laboratoire de Chimie Macromoléculaire, UER de Sciences Exactes et Naturelles,  
Université de Rouen, 76130-Mont-Saint-Aignan, France

(Received 17 July 1972)

**Résumé**—Nous avons élargi la synthèse de polycondensats entre le disulfochlorure-1,3 benzène et une diamine lorsque celle-ci est un amino-acide. L'exemple décrit est celui de la L-lysine. Pour que la polycondensation soit possible, il est nécessaire de bloquer la fonction acide que l'on libère une fois le polymère formé. On obtient une macromolécule linéaire qui inclut la fonction sulfonamide  $\alpha$ -carboxylique dans la chaîne principale. En solution aqueuse, ce polymère (PLL) se comporte comme un polydiacide dont nous avons déterminé les constantes d'ionisation; les résultats viscosimétriques mettent en évidence le caractère polyélectrolytique. Les propriétés chélatantes vis à vis des ions Cu(II) sont étudiées par potentiométrie, spectrophotométrie dans le visible et spectropolarimétrie. Une structure des complexes est proposée, par analogie avec le comportement d'une petite molécule présentant le même site chélatant.

NOUS AVONS décrit dans une étude antérieure<sup>(1)</sup> le caractère acide et les propriétés de chélation vis à vis des ions Cu(II) du groupement sulfonamide  $\alpha$ -carboxylique:



dans le cas d'une petite molécule: la N-tosyl L-alanine.

Cette fonction dérive de la condensation d'un sulfochlorure avec un acide  $\alpha$ -aminé. L'effet électroattracteur du groupement  $\text{—SO}_2\text{—}$  confère à l'atome d'hydrogène lié à l'azote un caractère acide comparable à celui d'un phénol.

Dans ce travail, nous exposons la synthèse et quelques caractérisations d'un nouveau type de polyélectrolyte où l'on retrouve ce groupement dans la chaîne principale.

Des polycondensats du formaldéhyde avec des phénols substitués en para où ce site est présent ont été préparés et étudiés pour leurs propriétés chirales.<sup>(2)</sup> Mais, d'une part les DP de ces polycondensats sont faibles, ce qui limite l'utilisation de certaines techniques d'étude des macromolécules, d'autre part la mise en évidence de l'ionisation de la fonction sulfonamide est gênée par la présence de la fonction phénol.

Un autre type de macromolécules pour lesquelles le groupement sulfonamide  $\alpha$ -carboxylique est inclus dans la chaîne peut être préparé par polycondensation d'un disulfochlorure avec un  $\alpha$ -amino-acide diaminé, par analogie avec les polycondensats de l'hexaméthylènediamine et du disulfochlorure-1,3 benzène.<sup>(3)</sup>

Nous décrirons tout d'abord la synthèse du polycondensat de la L-lysine et du disulfochlorure-1,3 benzène que nous désignerons par PLL; nous vérifierons ensuite par potentiométrie et spectrophotométrie dans l'ultra-violet qu'il se comporte comme

TABLEAU 1. SYNTHÈSE DE PLL.

Polycondensation interfaciale	
$n(\text{H}_2\text{N}-\underset{\text{COOC}_2\text{H}_5}{\text{CH}}-(\text{CH}_2)_4-\text{NH}_2 + \text{ClSO}_2-\phi-\text{SO}_2\text{Cl}) \rightarrow (-\text{SO}_2-\phi-\text{SO}_2-\text{NH}-\underset{\text{COOC}_2\text{H}_5}{\text{CH}}-(\text{CH}_2)_4-\text{NH}-)_n$	
$\uparrow$ (+ Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> dans H <sub>2</sub> O)	$\uparrow$ (dans CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )
Hydrolyse basique	
$(-\text{SO}_2-\phi-\text{SO}_2-\text{NH}-\underset{\text{COOC}_2\text{H}_5}{\text{CH}}-(\text{CH}_2)_4-\text{NH}-)_n \xrightarrow{(\text{OH}^-)} (-\text{SO}_2-\phi-\text{SO}_2-\text{NH}-\underset{\text{COOH}}{\text{CH}}-(\text{CH}_2)_4-\text{NH}-)_n$	PLL

un polydiacide dont nous donnerons les constantes d'ionisation; le caractère polyélectrolytique sera mis en évidence par les résultats de l'étude viscosimétrique dans l'eau à diverses forces ioniques. Enfin, la chélation des ions Cu(II) par PLL sera discutée.

## PREPARATION ET CARACTERISATION DE PLL

### Synthèse

Les méthodes de polycondensation entre une diamine et le disulfochlorure-1,3 benzène décrites par Morgan<sup>(4)</sup> n'ont pas abouti lorsque la diamine porte des fonctions  $\alpha$ -carboxylique libres. Si la réactivité des fonctions amine en  $\alpha$  des groupements carboxyliques est modifiée par estérification, la polycondensation devient possible; il suffit alors d'effectuer une hydrolyse alcaline pour régénérer les fonctions acide.

Le schéma réactionnel est donné dans le Tableau 1.

### Caractérisations de PLL

Nous nous limiterons ici à exposer la détermination de l'acidité des fonctions portées par le polymère et à donner des résultats viscosimétriques mettant en évidence son comportement polyélectrolytique en milieu aqueux.

*Détermination des constantes d'acidité de PLL.* PLL présente 2 types de fonctions acide liées à la présence des groupements carboxylique et sulfonamide.

*Fonctions carboxylique.* Le  $pK_c$  des fonctions carboxylique a été calculé à partir des courbes de neutralisation en retour dans NaClO<sub>4</sub> 1 M. La détermination n'est possible que pour  $\tau$  (taux de neutralisation des fonctions carboxylique) supérieur à 0,7. Dans ces conditions, on a trouvé  $pK_c^1 = 4,3$ , valeur indépendante de  $\tau$  dans le domaine considéré.

*Fonctions sulfonamide.* Cette étude a été réalisée par spectrophotométrie dans l'ultraviolet. Les spectres à divers pH sont représentés Fig. 1. En milieu basique, il apparaît un point isobestique à 239 nm. Même à pH 13,1 la neutralisation n'est pas totale et le calcul de  $pK_c^2$  a été effectué en utilisant la formule:

$$\bar{\epsilon} = \epsilon_{A^{2-}} - \frac{(H^+) (\bar{\epsilon} - \epsilon_{HA^-})}{K_c^2}$$

A une longueur d'onde donnée,  $\bar{\epsilon}$ ,  $\epsilon_{HA^-}$ ,  $\epsilon_{A^{2-}}$  sont respectivement les coefficients d'extinction moléculaires de la solution, de la forme sulfonamide non ionisée et de la forme ionisée. On connaît  $\epsilon_{HA^-}$ , on mesure  $\bar{\epsilon}$  à divers pH, et en portant  $\bar{\epsilon}$  en fonction du 2ème terme, on obtient une droite fonction de  $K_c^2$ . Nous avons trouvé par cette méthode pour 3 longueurs d'onde différentes (250, 260, 270 nm)  $pK_c^2 = 11,6$  dans NaClO<sub>4</sub> 0,5 M. Cette valeur est à rapprocher de celle que nous avons déterminée pour la N-tosyl alanine (12,0).

L'existence d'un point isobestique implique que les 2 fonctions sulfonamide créées dans le motif du polycondensat ne présentent pas une différence d'acidité décelable. Ceci est confirmé par la possibilité de calculer  $pK_c^2$  par une relation linéaire.

Sur la Fig. 1b sont comparés les spectres à  $\tau = 1$  de PLL et de la N-tosyl alanine (à force ionique nulle). Pour PLL, les valeurs de  $\epsilon$  ont été ramenées à 1 fonction sulfonamide (pour 2 présentes dans le motif). On observe:

	N-tosyl alanine	PLL
$\epsilon_{228}$	$1,2 \cdot 10^4$	$5 \cdot 10^3$
$\epsilon_{195}$	$4,2 \cdot 10^4$	$1,5 \cdot 10^4$

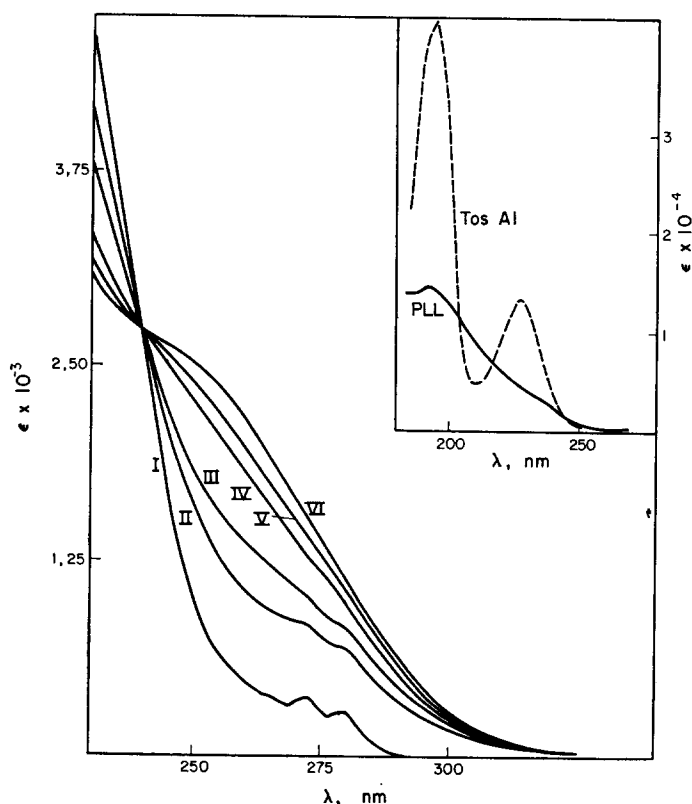


FIG. 1. Spectres d'absorption u.v. de PLL dans  $\text{NaClO}_4$  0,5 M (PLL)  $10^{-3}$  M;  $l = 0,1$  cm. pH: I 6,9; II 11,2; III 11,6; IV 12,3; V 12,6; VI 13,1 (1b) Spectres comparés pour  $\tau = 1$  de PLL et de la N-tosyl alanine.

Le pic dû à la transition  $^1L_a$  à 228 nm sur le modèle ne se traduit pour PLL que par un épaulement dans la même zone. Il en est de même pour la transition  $^1B$  à 195 nm.

*Viscosimétrie en milieu aqueux.* A force ionique nulle on observe (Fig. 2a) une forte augmentation de la viscosité réduite lorsque la concentration décroît

$C$ (g/100 ml)	0,522	0,0522	0,00522
$\eta_{sp}/C$ (ml/g)	280	910	1490

A concentration constante (0,522 pour cent) et  $\tau = 1$ , la viscosité réduite décroît lorsque la force ionique ( $\text{NaClO}_4$ ) augmente (Fig. 2b)

$I$ ( $\text{NaClO}_4$ )	0	0,0393	0,277
$\eta_{sp}/C$ (ml/g)	280	83	39

En appliquant la loi de Palls et Hermans,<sup>(5)</sup> on trouve pour  $I \rightarrow \infty$  une viscosité intrinsèque de 12 ml/g à cette concentration et pour  $\tau = 1$ .

Ce comportement anormal, caractéristique des polyélectrolytes, disparaît par addition à la solution d'un électrolyte fort créant un effet d'écran entre les charges

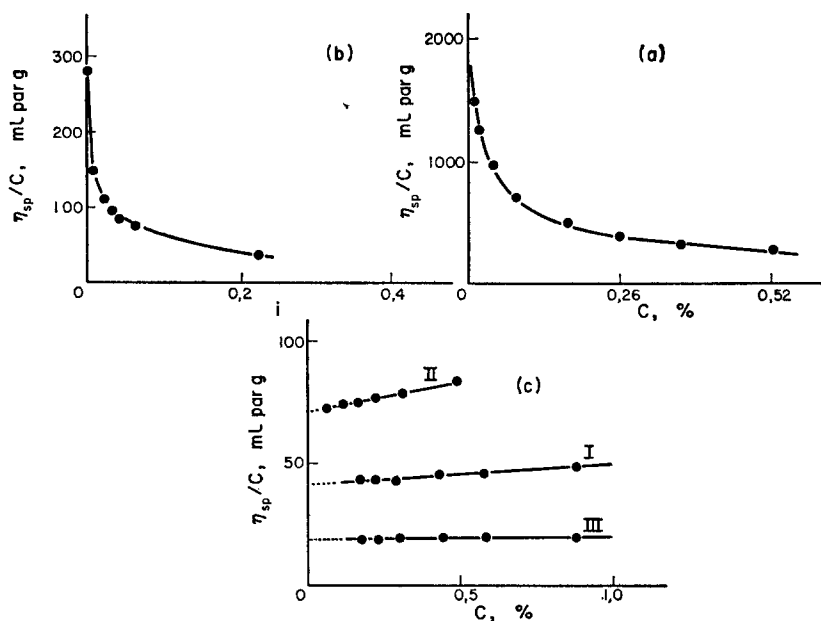
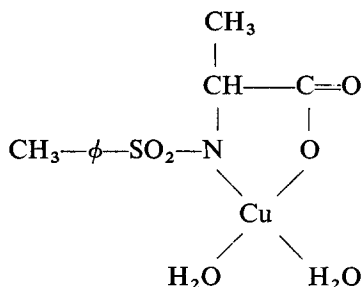


FIG. 2. Variations de la viscosité réduite de PLL. (a) En fonction de la concentration, à force ionique nulle et taux de neutralisation constant ( $\tau = 1$ ). (b) A concentration ( $C = 0,522$  pour cent) et taux de neutralisation ( $\tau = 1$ ) constants, en fonction de la force ionique de sel ajouté ( $\text{NaClO}_4$ ) (c) I. A taux de neutralisation ( $\tau = 1$ ) et force ionique (0,1 M en  $\text{NaClO}_4$ ) constants. II. Dans  $\text{NaOH}$  1 M. III. A taux de neutralisation ( $\tau = 1$ ) et force ionique (0,1 M en  $\text{NaClO}_4$ ) constants pour un rapport  $\text{Cu(II)/PLL}$  de 0,4.

portées par la macromolécule (Fig. 2c). Pour  $\tau = 1$ , PLL a une viscosité intrinsèque de 41 ml/g dans  $\text{NaClO}_4$  0,1 M. Dans la soude 1 M, on trouve 71 ml/g. Bien que la force ionique soit élevée, la densité de charge théorique est triple car toutes les fonctions sulfonamide sont elles aussi neutralisées dans ces conditions.

### PROPRIETES CHELATANTES DE PLL VIS A VIS DE $\text{Cu(II)}$

Nous avons établi que des petites molécules présentant la fonction sulfonamide  $\alpha$ -carboxylique formaient 2 complexes successifs avec les ions Cuivriques. Dans le cas de la N-tosyl alanine, le premier complexe est un chélate vert, soluble dans l'eau dont la structure est la suivante:



et qui se forme entre pH 4 et 6. Le second complexe (bleu, également soluble) dérive

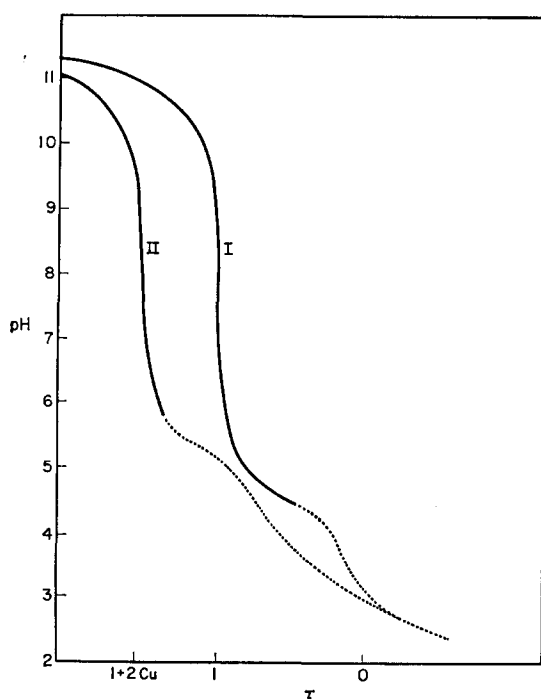


FIG. 3. Courbes de neutralisation (en retour par HCl 1 M). I. PLL ( $5,6 \cdot 10^{-3}$  M) dans  $\text{NaClO}_4$  0,1 M. II. En présence de Cu(II) ( $1,6 \cdot 10^{-3}$  M) dans  $\text{NaClO}_4$  0,1 M.

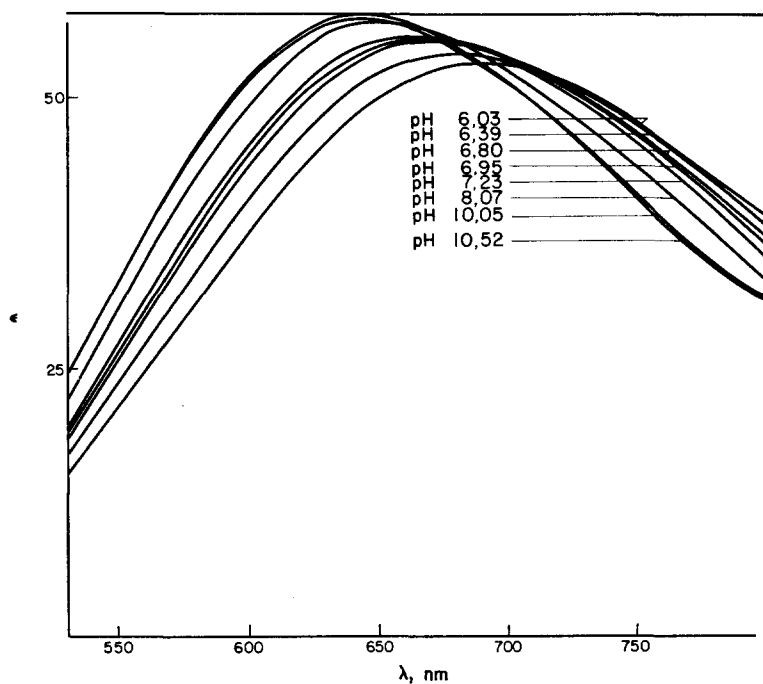


FIG. 4. Spectres dans le visible de mélanges de PLL ( $5,6 \cdot 10^{-3}$  M) et de Cu(II) ( $2,8 \cdot 10^{-3}$  M) pour divers pH, dans  $\text{NaClO}_4$  0,1 M.

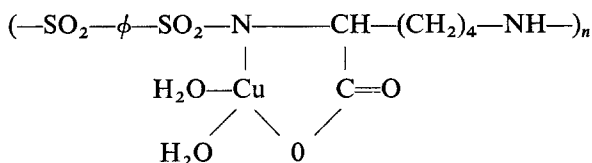
du premier par départ d'un proton d'une molécule d'eau liée au Cuivre entre pH 6 et 10.

La neutralisation de ces coordinats en présence de Cu(II) nécessite l'adjonction d'une quantité supplémentaire de 2 (OH<sup>-</sup>)/Cu(II), d'abord pour neutraliser le proton de la fonction sulfonamide dans des zones de pH où normalement il reste lié, formant ainsi le premier chélate, puis pour neutraliser le proton libéré par la formation du second en milieu plus basique.

### Potentiométrie

Figure 3 sont représentées les courbes de neutralisation (en retour) de PLL en l'absence et en présence d'ions Cu(II). Elles montrent un abaissement vers les milieux acides et un déplacement du point d'équivalence qui correspond à la neutralisation de 2 (OH<sup>-</sup>)/Cu(II) ajouté. Pour une force ionique de 0,1 M en NaClO<sub>4</sub> et au dessus de pH 6,11 la solution, homogène, est colorée en bleu. En dessous de pH 6, il y a apparition d'un précipité vert jusqu'à pH 3,5, évoluant ensuite vers un précipité blanc correspondant au polymère non chélaté.

Par analogie avec le comportement de la N-tosyl alanine, on peut proposer pour le premier complexe la structure suivante:



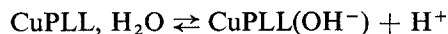
On aboutit ainsi à un polymère non chargé, insoluble en milieu fortement polaire.

### Spectrophotométrie dans le visible

Le second complexe étant soluble, nous avons suivi sa formation par spectrophotométrie dans le visible, la chélation des ions Cu(II) se traduisant par l'apparition de bandes d'absorption intenses dans cette zone.

Les spectres ont été tracés pour un rapport Cu(II)/motif PLL de 0,5 dans NaClO<sub>4</sub> 0,1 M à divers pH (Fig. 4). Il apparaît un point isosbestique vers 690 nm. On peut considérer qu'à pH 10 le chélate est entièrement formé, puisqu'une augmentation de pH ne modifie plus le spectre. Le coefficient d'extinction moléculaire est de 57 à 650 nm.

Si l'on admet que la réaction est du type:



avec:

$$K = \frac{(\text{CuPLL}(\text{OH}^-)) (\text{H}^+)}{(\text{CuPLL}, \text{H}_2\text{O})},$$

et qu'il n'existe plus d'ions Cu(II) libres à la fin de formation du premier complexe, ce qui est probable, on peut calculer  $K$  pour divers taux de formation du second chélate. De même, on peut comparer les densités optiques lues et calculées à partir de la composition du mélange des 2 formes, que l'on détermine par la stoechiométrie de la réaction. Les résultats figurent Tableau 2.

TABLEAU 2.

% calculé de CuPLL(OH <sup>-</sup> )	% calculé de CuPLL, H <sub>2</sub> O	-log K	Densité optique à 600 nm Lue	Calculée
75	25	6,76	0,63 <sub>9</sub>	0,65 <sub>6</sub>
66	34	6,66	0,62 <sub>3</sub>	0,63 <sub>4</sub>
57	43	6,68	0,61 <sub>0</sub>	0,60 <sub>1</sub>
40	60	6,59	0,56 <sub>9</sub>	0,56 <sub>8</sub>
21	79	6,60	0,52 <sub>8</sub>	0,52 <sub>0</sub>

La valeur sensiblement constante de  $K$ , ainsi que le bon accord entre les densités optiques lues et calculées confirment les hypothèses que nous avons émises ci-dessus.

#### *Autres manifestations de la chélation*

La viscosité intrinsèque du chélate est inférieure à celle du polymère libre dans les mêmes conditions de force ionique et de neutralisation (Fig. 2c).

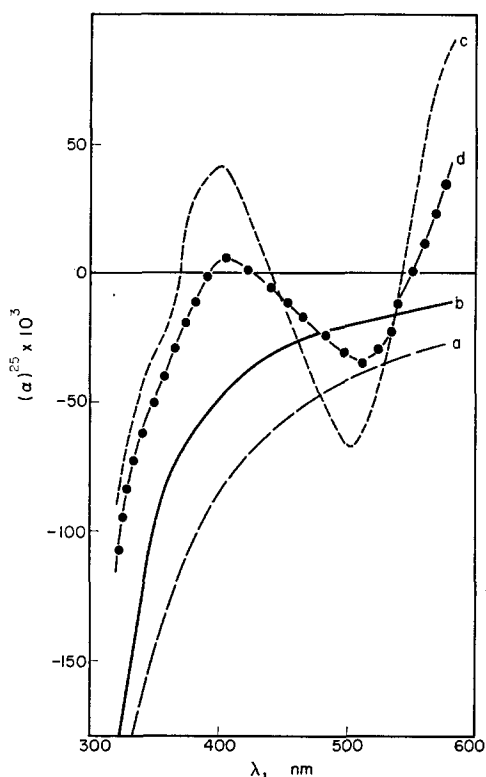


FIG. 5. Courbes de DRO de PLL. Pouvoirs rotatoires pour 1:0,5 dm (PLL):  $8 \cdot 10^{-3}$  M. (a)  $A \tau = 1$  (pH:9,8) dans  $\text{NaClO}_4$  0,1 M. (b) Dans  $\text{NaOH}$  0,36 M. (c) Avec  $[\text{Cu(II)}]: 4 \cdot 10^{-3}$  M dans  $\text{NaClO}_4$  0,1 M (pH:10,1). (d). Avec  $[\text{Cu(II)}]: 4 \cdot 10^{-3}$  M dans  $\text{NaClO}_4$  0,1 M (pH:5,9).



*Activité optique.* On retrouve dans PLL le centre chiral de la L-lysine. Les réactions de synthèse n'altèrent pas l'activité optique et l'on obtient un polymère optiquement actif. Les courbes de dispersion rotatoire sont représentées Fig. 5.

En l'absence d'ions Cu(II), on observe entre la courbe (a) ( $\tau = 1$ ) et la courbe (b) (PLL dans NaOH 0,36 M) que l'ionisation des fonctions sulfonamide provoque un déplacement de toute la courbe de DRO vers les pouvoirs rotatoires positifs par modification des effets Cotton situés dans l'ultraviolet lointain.

Les courbes (c) et (d) représentent le spectre de PLL à même concentration dans NaClO<sub>4</sub> 0,1 M en présence d'ions Cu(II). Pour (c), le second chélate est entièrement formé. Pour (d), on est en présence d'un mélange de 90 pour cent de PLL, H<sub>2</sub>O–10 pour cent de PLL, (OH<sup>-</sup>). Les deux courbes sont rendues complexes par l'apparition d'effets Cotton supplémentaires situés dans le visible et résultant de l'influence du Carbone asymétrique sur les transitions *d-d* de Cu(II) et sur les bandes de transfert de charge.

### CONCLUSIONS

Dans ce travail, nous avons décrit la méthode de synthèse d'un nouveau type de polyélectrolytes optiquement actifs qui résultent de la condensation d'un amino-acide diaminé et d'un disulfochlorure. Nous avons traité l'exemple de la réaction entre la L-lysine et le disulfochlorure-1,3 benzène. Nous disposons actuellement d'autres polycondensats de cette série préparés à partir de l'acide 2-5 diaminopimélique ou de la L-cystine. La méthode donnée ici semble donc généralisable. Signalons que nous avons pu l'étendre avec succès à la réaction entre la L-lysine et le trisulfochlorure-1,3,5 benzène qui permet d'obtenir un réseau tridimensionnel.

On retrouve pour le polymère les propriétés d'acidité des petites molécules présentant la fonction sulfonamide  $\alpha$ -carboxylique. Ceci paraissait prévisible dans la mesure où cette fonction résulte d'une réaction chimique identique: condensation d'un monosulfochlorure avec un  $\alpha$ -amino-acide monoaminé ou condensation d'un disulfochlorure avec un  $\alpha$ -amino-acide diaminé.

L'existence de répulsions de charges entre sites ionisés est mise en évidence par le comportement polyélectrolytique observé en viscosimétrie, bien que les fonctions carboxylique portées par la chaîne principale soient éloignées entre elles, par comparaison avec d'autres polyacides comme le polyacide acrylique.

La chélation des ions Cu(II) sur les sites sulfonamide  $\alpha$ -carboxylique de PLL, d'une manière analogue à des petites molécules modèles, se manifeste par potentiométrie, par spectrophotométrie et par d'importantes modifications de l'activité optique dans le visible. Il est intéressant de noter que PLL forme 2 chélates successifs avec Cu(II), alors que d'autres polyélectrolytes complexants de cet ion ont une très forte tendance à ne donner qu'un type de complexes.<sup>(6-8)</sup>

Les associations entre un polyélectrolyte et les ions compensateurs peuvent être de nature très diverse. La chélation de Cu(II) par PLL représente un cas particulier. Il apparaît indispensable de poursuivre cette étude en examinant le comportement d'autres cations bivalents voisins de Cu(II) (Ni, Co) ou bien difficilement coordinables (alcalino-terreux). En particulier, pour les cations bivalents qui ne se chélatent pas sur la fonction sulfonamide, l'éloignement des groupements carboxylique doit impliquer, soit la formation d'un "zwitter-ion" sur une fonction, soit une association faible, par pontage entre 2 fonctions.

## PARTIE EXPERIMENTALE

*Préparation du polycondensat*

**Polycondensation.** Dans un réacteur de 2 l., à température ambiante, on introduit 0,1 mole (24,7 g) du dichlorhydrate de l'ester éthylique de la L-lysine (Fluka), que l'on dissout dans 600 cm<sup>3</sup> d'eau. On ajoute 21,2 g de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (0,2 mole) et 8 g de lauryl sulfate de sodium (agent dispersant). Par ailleurs, on prépare une solution de 0,1 mole de disulfochlorure-1,3 benzène (KEK) (27,5 g) préalablement purifié, dans 800 cm<sup>3</sup> de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Sous forte agitation, on ajoute cette solution goutte à goutte et simultanément une solution de 21,2 g de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> dans 200 cm<sup>3</sup> d'eau. On poursuit l'agitation 4 hr pendant lesquelles le polymère apparaît et se rassemble sous forme d'un solide caoutchoutique jaunâtre.

Le milieu est lentement réacidifié par HCl au 1/2. Le polymère récupéré est dissout dans 100 cm<sup>3</sup> de DMF et reprécipité par addition d'eau. Il est séché à l'étuve à vide pendant 48 heures à 45°. On obtient 28 g de produit. (Rendement  $\approx$  70 pour cent).

	Analyse			
	C%	H%	N%	S%
Calculé	44,7	5,3	7,4	17,0
Trouvé	44,9	5,5	7,2	16,5

Un essai de dosage des fonctions sulfonamide dans la n-BuNH<sub>2</sub><sup>(9)</sup> par volumétrie en présence d'azo violet n'a pas donné de résultats significatifs car la zone de changement de couleur de l'indicateur est trop étalée. Par contre, dans un mélange de n-BuNH<sub>2</sub>-DMF (80-20), le dosage potentiométrique à l'aide du couple d'électrodes Tacussel DMF B-DMF C4 a permis de détecter environ 97 pour cent des fonctions. Toutefois la détermination du point d'équivalence est peu précise.

**Hydrolyse.** Le polycondensat est porté à reflux dans 200 ml de NaOH 2 M pendant 2 hr. Après refroidissement, on précipite par HCl au 1/2. On obtient un solide blanc caoutchoutique qui est purifié par dissolution en milieu basique et reprécipitation par HCl dilué. On obtient 23 g de polymère PLL. (Rendement global à partir de l'ester de la lysine  $\approx$  66 pour cent)..

	Analyse			
	C%	H%	N%	S%
Calculé	41,6	4,6	8,0	18,3
Trouvé	40,7	4,7	7,9	18,2

Le dosage potentiométrique des fonctions carboxyliques de PLL dissout dans un excès de soude, par HCl, donne M = 352 (masse calculée du motif: 348).

**Solubilité.** PLL est soluble dans des solvants organiques courants comme le dioxanne, l'acétone, le DMF. Le caractère acide des fonctions portées par PLL le rend soluble dans les solvants organiques basiques (amines) ou des solutions aqueuses alcalines. Dans l'eau, il est soluble pour des taux de neutralisation des fonctions carboxyliques supérieurs à 0,6-0,7 selon la force ionique.

*Détermination des constantes d'acidité*

**Potentiométrie.** Toutes les mesures ont été effectuées dans un récipient thermostaté à 25,0°, sous azote en milieu basique, avec un pH-mètre Radiometer PHM 52 et l'électrode de verre G 202 B couplée à une électrode de référence K 401 remplie d'une solution de NaCl saturée qui évitait la précipitation de KClO<sub>4</sub> à la jonction. Le pH-mètre a été standardisé par la méthode des 2 tampons à pH 4,00<sub>5</sub> et 9,19<sub>6</sub>. Les valeurs de pH que nous donnons sont les mesures corrigées de l'effet de force ionique après étalonnage. Les pK sont tous relatifs aux concentrations en ions (H<sup>+</sup>).

Pour la détermination de pK<sub>c</sub><sup>1</sup>, un échantillon de PLL a été pesé, dissout dans un excès connu de soude et neutralisé en retour par HCl 1 M en milieu NaClO<sub>4</sub> 1 M. La concentration en PLL était d'environ 4 · 10<sup>-3</sup> M.

**Spectrophotométrie dans l'ultra-violet.** Les spectres dans l'ultra-violet ont été tracés sur un spectrophotomètre CARY 15, sous azote à moins de 200 nm, dans des cellules en quartz QS Hellma de trajet optique 0,1 cm. Les mesures de pH des solutions ont été réalisées comme décrit ci-dessus. La concentration en polymère était de 10<sup>-3</sup> M.

*Viscosimétrie*

Les mesures ont été réalisées avec un viscosimètre FICA type Viscomatic à dilution automatique, dans un tube de Ubbelohde. L'influence de la force ionique a été suivie en additionnant à la solution mère de volume connu, une solution concentrée de NaClO<sub>4</sub> avec une microburette. L'ensemble était thermostaté à 25,0°.

*Etude spectrophotométrique de la chélation des ions Cu(II)*

Les spectres dans le visible ont été tracés sur le même appareil que précédemment. On introduit dans un récipient thermostaté 100 cm<sup>3</sup> d'un mélange de PLL ( $C = 5,6 \cdot 10^{-3}$  M) et d'ions Cu(II) ( $C = 2,8 \cdot 10^{-3}$  M) dissout dans un excès connu de soude, en présence de NaClO<sub>4</sub> 0,1 M. Une circulation est établie à l'aide d'une pompe péristaltique WAB entre ce récipient et la cellule de mesure (trajet optique 5 cm). La solution est neutralisée en retour par addition d'HCl 1 M avec une microburette. On observe le début de précipitation vers pH 5,8 alors que le polymère seul précipite pour pH 4,5. Signalons qu'en milieu 1 M en NaClO<sub>4</sub>, on observe un effet de relargage pour le second chélate, même en milieu basique.

*Spectres de dispersion rotatoire*

Les courbes ont été tracées à l'aide d'un spectropolarimètre "spectropol I" FICA.

## BIBLIOGRAPHIE

- (1) J. C. Fenyo et J. Beaumais, Communication à la Soc. chim. Fr. section de Rouen (1972).
- (2) E. Sélégny et T. C. Ngon, *Symp. Intern. de Chim Macromol. Tokyo-Kyoto*, No 3-1-24 (1966); M. Vert et Sélégny, *Bull Soc. chim. Fr.* 663 (1971); M. Vert et Sélégny, *Europ. Polym. J.* 7, 1321 (1971).
- (3) S. A. Sundet, W. A. Murphey et S. B. Speck, *J. Polym. Sci.* 40, 389 (1959).
- (4) P. W. Morgan dans, *Condensation Polymers by Interfacial and Solution Methods*, p. 305. Interscience, New York (1965).
- (5) D. T. F. Palls et J. J. Hermans, *Recl. Trav. chim. Pays-Bas Belg.* 71, 433 (1952).
- (6) Ph. Teyssié, C. Decoene et M. T. Teyssié, *Makromolek. Chem.* 84, 51 (1965).
- (7) M. Mandel et C. Leyte, *J. Polym. Sci.* A2, 2883 (1964).
- (8) H. Morawetz et E. Sammak, *J. phys. Chem.* 61, 1357 (1957).
- (9) J. S. Fritz et R. T. Keen, *Analyt. Chem.* 24, 308 (1952).

**Abstract**—We have extended the polycondensation of 1,3-benzenedisulphonyl chloride and a diamine to the case of an amino-acid; the example described is L-lysine. For the polycondensation to be possible, it is necessary to protect the acid function which is liberated once the polymer is formed. One obtains a linear macromolecule which includes the sulphonamide  $\alpha$ -carboxylic function in the main chain. In aqueous solution, this polymer behaves as a polydiacid and the ionization constants are reported. Viscosimetric data indicate polyelectrolytic character. Chelating properties with respect to Cu(II) ion have been studied by potentiometry, by spectrophotometry in the visible region and by spectropolarimetry. A structure is proposed for the complexes by analogy with the behaviour of a small molecule having the same chelating site.

**Sommario**—Abbiamo esteso la policondensazione del 1,3-benzenedisolfonil cloruro con una diammina al caso di un amminoacido; nell'esempio la L-lisina. Affinchè la policondensazione sia possibile, è necessario bloccare la funzione acida che si forma durante la preparazione del polimero. Si ottiene una macromolecola lineare che comprende la funzione  $\alpha$ -carbossilica sulfonamidica nella catena principale. In soluzione acquosa, tale polimero si comporta come un polidiacido; si comunicano le costanti di ionizzazione. I dati viscometrici indicano un carattere polielettrolitico. Mediante metodi potenziometrici, spettrofotometrici nella regione visibile e spettropolarimetrici, si sono studiate le caratteristiche chelatizzanti dello ione Cu(II). Per tali complessi si avanza l'ipotesi di una struttura, per analogia con il comportamento di piccole molecole con il medesimo lato chelatico.

**Zusammenfassung**—Wir haben die Polykondensation von 1,3-Benzoldisulfonylchlorid mit einem Diamin übertragen auf eine Aminosäure; dies wird am Beispiel von L-Lysin beschrieben. Um eine Polykondensation zu ermöglichen, ist es notwendig, die Säurefunktion, die bei der Herstellung des Polymeren gebildet wird, zu blockieren. Man erhält ein lineares Makromolekül, das die Sulfonamid

$\alpha$ -Carboxyl-Funktion in der Hauptkette trägt. Dieses Polymere verhält sich in wässriger Lösung wie eine Polydisäure und die Ionisierungskonstanten werden angegeben.

Die viskosimetrischen Daten zeigen den Charakter eines Polyelektrolyten. Chelat-bildende Eigenschaften in Bezug auf das Cu(II)-Ion wurden durch Potentiometrie, Spektrophotometrie im sichtbaren Bereich und durch Spektropolarimetrie untersucht. Für die Komplexe wird eine Struktur vorgeschlagen in Analogie zu dem Verhalten eines kleinen Moleküls mit derselben Chelat-bildenden Gruppierung.