

ACTIVITE OPTIQUE DE POLYAMINES TERTIAIRES DU TYPE POLY[THIO-(N-R¹-N-R² AMINOMETHYL)-1 ETHYLENE]

JOVANKA HUGUET* et MICHEL VERT

Laboratoire de Chimie Macromoléculaire, E.R.A. C.N.R.S. 471, Faculté des Sciences et des Techniques,
Université de Rouen, 76130 Mont-Saint-Aignan, France

(Reçu, le 8 novembre 1975)

Résumé—On décrit les spectres u.v., ORD et CD du (–)poly[thio-(N-N-diéthyl aminométhyl)-1 éthylène] (Ia) préparé par polymérisation stéréosélective de la N-N-diéthyl-N-(thiiranyl-2 méthyl)-amine racémique par le système ZnEt₂–(–)diméthyl-3,3 butanediol-1,2; du (+)poly[thio-(N-N-diéthyl aminométhyl)-1 éthylène] préparé par polymérisation par le système ZnEt₂–CH₃OH du même monomère partiellement enrichi en isomère lévogyre; du poly[thio-(N-méthyl-N-sec-butyl aminométhyl)-1 éthylène] et du poly[thio-(N-méthyl-N-(phényl-1 éthyl) aminométhyl)-1 éthylène], en milieu organique sous forme amine tertiaire, et, dans l'eau sous forme chlorhydrate. Les effets Cotton observés sont reliés aux transitions électroniques des chromophores présents par comparaison avec des molécules modèles: N-méthyl-amino-2 butane, éthyl-thiométhyl-2 butane et polysulfure de propylène. Pour la polyamine (Ia), les contributions de ces effets Cotton aux pouvoirs rotatoires dans le visible sont évaluées après décomposition des courbes CD en effets Cotton à profil gaussien. La contribution des effets Cotton situés au-dessous de 180 nm et de ce fait techniquement inaccessibles est déduite par différence. Les influences de la position des chromophores par rapport aux centres chiraux et de la protonation des atomes d'azote des groupes amine tertiaire sur les effets Cotton sont discutées.

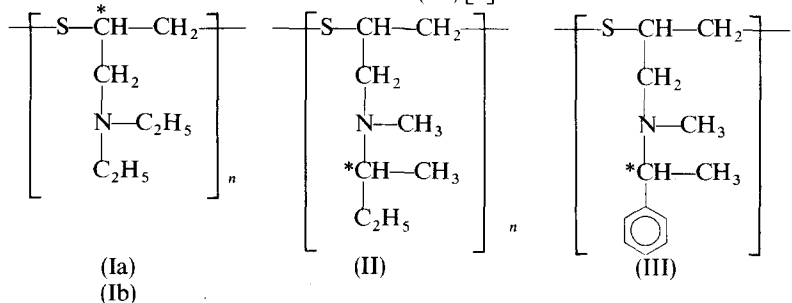
INTRODUCTION

Dans le domaine des polymères optiquement actifs, la dispersion de la rotation optique (ORD) et le dichroïsme circulaire (CD) ont été principalement utilisés pour des études structurales. S'ils ont apporté de précieux renseignements sur le comportement conformationnel des biopolymères (poly-α-amino-acides, polynucléotides...), leur exploitation pour les polymères optiquement actifs d'autres types a été plus ou moins limitée par suite de l'ignorance des structures conformationnelles généralement mal définies en solution, et, du comportement des chromophores perturbés par la dissymétrie de l'espace environnant les centres chiraux. Pour certains polymères non-réguliers, la probabilité d'existence de structures secondaires en solution étant faible, il est possible de négliger l'influence des conformations macromoléculaires désordonnées. L'interprétation des propriétés chiroptiques est alors réalisable par comparaison avec de petites molécules modèles en prenant en considération des facteurs tels que les effets de solvant, l'ionisation et les interactions en solution [1,2]. D'une

manière générale, une telle démarche nécessite avant tout, la connaissance de l'influence des chromophores contribuant à l'activité optique du polymère considéré. Pour les poly-α-oléfines, l'activité optique a été reliée aisément aux liaisons σ du squelette hydrocarbure saturé, sources de transitions électroniques σ → σ* situées au-dessous de 180 nm [3,4]. Pour les autres polymères, la situation est compliquée par la présence dans les unités monomères d'autres types de chromophores possédant des transitions électroniques plus ou moins discernables dont peut dépendre l'activité optique.

Récemment, nous avons préparé et caractérisé un nouveau type de polyamines dérivées de monomères hétérocycles thiirannes aminés chiraux [5]. Ces polymères ont été rendus optiquement actifs soit, par le centre asymétrique de la chaîne principale (pour la (–) poly[thio-(N-N-diéthyl aminométhyl)-1 éthylène] (Ia) obtenue par polymérisation stéréosélective du monomère racémique et pour la (+) poly[thio-(N-N-diéthyl aminométhyl)-1 éthylène] (Ib) préparée à partir d'un des antipodes optiques partiellement enrichis), soit, par les substituants chiraux des chaînes latérales pour les (+) poly[thio-(N-méthyl-N-sec-butyl aminométhyl)-1 éthylène] (II) et (–) poly[thio-(N-méthyl-N-(phényl-1 éthyl) aminométhyl)-1 éthylène] (III) [6].

* Ce mémoire constitue une partie de la thèse de Dr. ès Sci. présentée par Mme J. Huguet à Rouen, le 18 mars 1974. C.N.R.S. AO 9758.



Dans ce travail, nous nous sommes attachés plus particulièrement à relier l'activité optique des différents polyaminothiiranes aux transitions électroniques optiquement actives observables et, à évaluer l'influence sur cette même activité optique des transitions électroniques situées au-dessous de 180 nm et de ce fait techniquement inaccessibles. Deux méthodes ont été utilisées pour distinguer les contributions partielles des différents chromophores. L'une est fondée sur la comparaison de l'activité optique avec des composés modèles. Elle est couramment utilisée dans le domaine de l'activité optique où la complexité des phénomènes permet rarement une approche théorique satisfaisante. L'autre consiste à modifier ou à supprimer certaines transitions par réaction ou transformation chimique sur un groupement fonctionnel, en l'occurrence, la protonation par HCl de la fonction amine qui fait disparaître la transition $n \rightarrow \sigma^*$.

Les spectres u.v., ORD et CD des polyamines (Ia), (Ib), (II) et (III) et de leurs chlorhydrates ont été comparés successivement à ceux du *N*-méthyl-amino-2 butane (IV), de l'éthyl-thiométhyl-2 butane (V) et du polythiométhyléthylène (polysulfure de propylène) (VI) pris comme molécules modèles. D'autre part, l'influence des effets Cotton inaccessibles sur les courbes ORD de la polyamine (Ia) dans le visible a été évaluée en appliquant les relations de Kroenig-Kramers simplifiées aux courbes de CD correspondantes décomposées en effets Cotton gaussiens.

RESULTATS ET DISCUSSION

ORD et CD des poly[thio-(*N*-R¹-*N*-R² aminométhyl)-1 éthylènes]

Poly[thio-(*N*-*N*-diéthyl aminométhyl)-1 éthylène] à centres chiraux dans la chaîne principale. Deux échantillons de pureté optique (P.O.) différentes ont été préparés. Le polymère (Ia) a été obtenu par polymérisation stéréosélective du monomère racémique à l'aide du système amorceur ZnEt_2 -(-) diméthyl-3,3 butane-

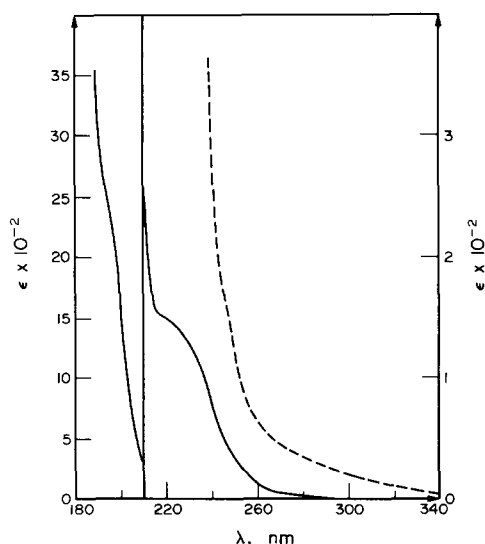


Fig. 1. Spectres u.v. communs aux poly[thio-(*N*-*N*-diéthyl aminométhyl)-1 éthylènes] (Ia) et (Ib) dans le dioxanne---, et dans l'eau (forme chlorhydrate)——.

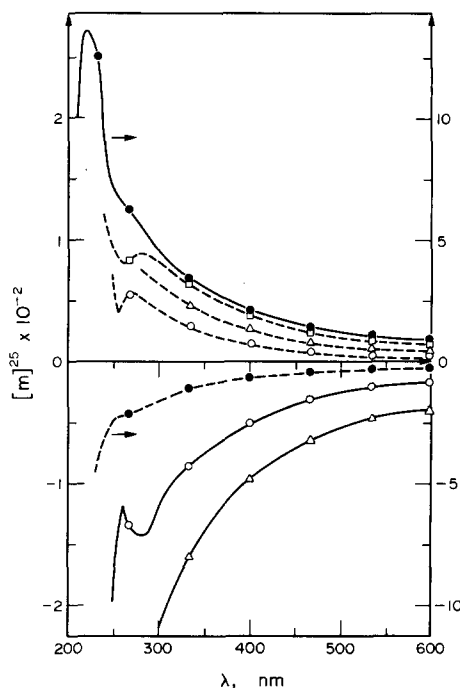


Fig. 2. Courbes ORD des poly[thio-(*N*-*N*-diéthyl amino-méthyl)-1 éthylènes] (Ia) — et (Ib) ---- dans différents solvants: ○ dioxane; Δ benzène; □ dichloro-1,2 éthane; ● eau (forme chlorhydrate).

diol-1,2. En arrêtant la polymérisation avant réaction totale, on a récupéré du monomère résiduel enrichi en l'une des formes énantiomériques [7]. Ce monomère optiquement actif polymérisé par le système amorceur achiral ZnEt_2 - CH_3OH a fourni le polymère (Ib) inverse optique du poly (Ia), tous deux de P.O. indéterminées.

Les spectres u.v. des polyamines (Ia) et (Ib) sont identiques et représentés par des courbes communes sur la Fig. 1. Dans le dioxane, on n'observe que la partie ascendante d'une bande d'absorption importante dont le maximum inaccessible est situé au-dessous de 215 nm, limite imposée par le solvant. Dans l'eau, la protonation des fonctions amine par HCl modifie profondément ce spectre. La forme de la courbe permet de conclure à la présence de plusieurs bandes d'absorption superposées. La première apparaît sous forme d'un épaulement très net vers 225-230 nm, la seconde se devine à l'inflexion située vers 195 nm sur le flanc de la troisième bande, très importante, dont le maximum inaccessible est situé au-dessous de 185 nm. Les spectres u.v. de la Fig. 1 sont identiques à ceux du polymère optiquement inactif préparé à partir du monomère racémique [5]. Ceci montre que l'enrichissement des centres chiraux en l'une des configurations possibles est sans influence.

La Fig. 2 représente les courbes d'ORD de (Ia) et (Ib) dans différents solvants. En milieu organique, on observe une déformation vers 250 nm attribuable à un effet Cotton masqué par un autre effet Cotton, plus important, dont on ne distingue que l'amorce. Entre 280 et 600 nm, les courbes sont complexes, c'est-à-dire qu'elles n'obéissent pas à l'équation de Drude à un terme $[\Phi] = A/(\lambda^2 - \lambda_c^2)$. Les rotations optiques observées dépendent du solvant mais, au

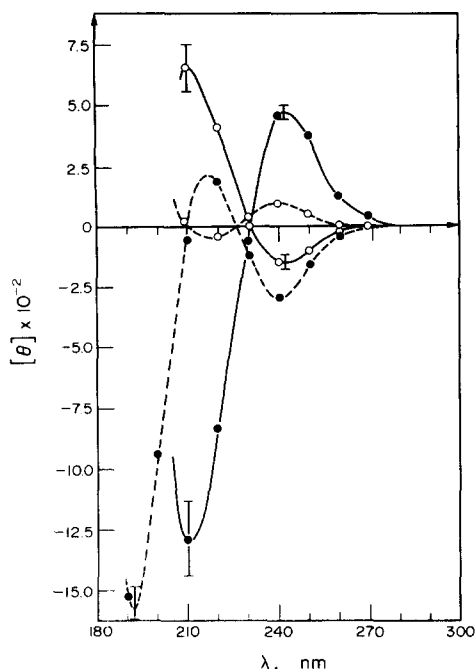


Fig. 3. Courbes CD des poly[thio-(*N,N*-diethyl amino-méthyl)-1 éthylènes] (Ia) ● et (Ib) ○ dans le dioxanne —, et dans l'eau (forme chlorhydrate) - - - - -.

signe et à la pureté optique près, les courbes d'ORD des deux polyamines ont la même forme. Le rapport des rotations molaires à longueur d'onde donnée pour un couple de solvants est le même pour les deux polymères. Les polyamine (Ia) et (Ib) sont inverses optiques dans le rapport de pureté optique (Ib)/(Ia) $\approx -0,31$. Dans l'eau, les courbes d'ORD des formes chlorhydrate de (Ia) et (Ib) présentent une inversion de signe par rapport à celle des formes amine en milieu organique. De plus, entre 280 et 600 nm, elles obéissent à l'équation de Drude à un terme. Les constantes λ_c calculées sont respectivement de 168 et 177 nm pour (Ia) et (Ib).

Les courbes de CD des deux polyamines en solution dans le dioxanne et dans l'eau (sous forme chlorhydrate) sont représentées sur la Fig. 3. Au facteur de pureté optique près, les spectres des deux polymères sont images l'un de l'autre, les forces rotationnelles les plus élevées étant obtenues pour la polyamine préparée par polymérisation stéréosélective. Dans le dioxanne, on remarque la présence de deux bandes dichroïques de signes opposés et situées respectivement à 242 et 210 nm. La seconde est environ trois fois plus intense que la première. Les spectres présentés par les formes chlorhydrate dans l'eau sont très différents. On note la présence de plusieurs maxima respectivement à 240, 217 et 192 nm. Ce dernier qui n'est pas représenté pour la polyamine (Ib) existe certainement, mais n'a pas pu être mesuré en raison d'un mauvais rapport $[\theta]/\epsilon$. La protonation des fonctions amine se traduit par l'inversion de la bande à 240 nm, par la disparition de la bande négative à 210 nm remplacée par une petite bande de signe opposé et par une bande intense à 192 nm.

*Poly[thio-(*N-R*¹-*N*-méthyl aminométhyl)-1 éthylènes] à centres chiraux dans la chaîne latérale.* Une première approche de l'activité optique des poly-

amines (II) et (III) a été faite précédemment par spectropolarimétrie [6]. Dans la zone spectrale extérieure aux effets Cotton (entre 300 et 600 nm), on a trouvé qu'en milieu organique l'ORD dépend très peu du solvant contrairement à ce qui a été observé pour les polyamines précédentes. On a montré aussi que la protonation de la fonction amine des polymères (II) et (III) se traduit par le passage d'ORD complexes à une ORD simple sans inversion de signe contrairement à ce que nous avons observé ci-dessus pour les polyamines (Ia) et (Ib).

Les courbes de CD des polymères (II) et (III) sous forme amine dans le dioxanne et sous forme chlorhydrate dans l'eau sont représentées sur la Fig. 4. Dans le dioxanne, le spectre CD de la polyamine (II) est constitué d'une bande dichroïque négative dont le maximum est situé à 215 nm. La légère déformation observée vers 240–260 nm sur la courbe d'ORD correspondante [6] peut-être attribuée à cette bande bien que les chromophores thioéther puissent donner une bande très faible vers 230–240 nm comme nous le verrons plus loin. Pour la forme chlorhydrate dans l'eau, on observe une première bande négative, de faible intensité, centrée à 234 nm. Elle correspond parfaitement à la déformation observée sur la courbe ORD [6]. Au-dessous de 220 nm, la courbe CD présente un épaulement résultant probablement de la présence de deux bandes dichroïques positives superposées. Le passage de la forme amine tertiaire à la forme protonnée se traduit par la disparition de l'effet négatif relativement intense à $\lambda_c = 215$ nm et l'apparition de bandes positives au-dessous de 220 nm.

Pour la polyamine aromatique (III), les spectres CD sont compliqués par la superposition de bandes associées aux chromophores aromatiques à celles des

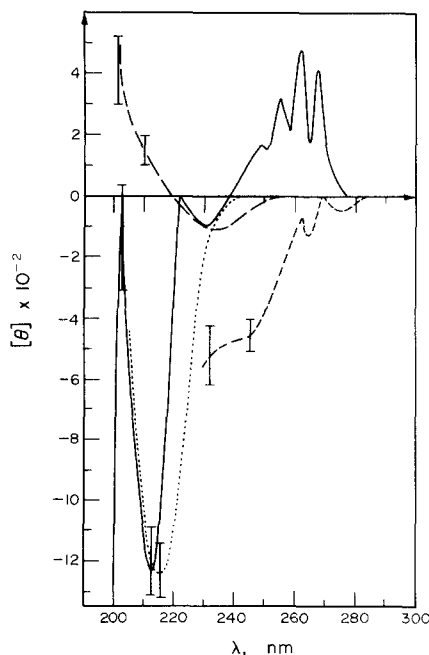
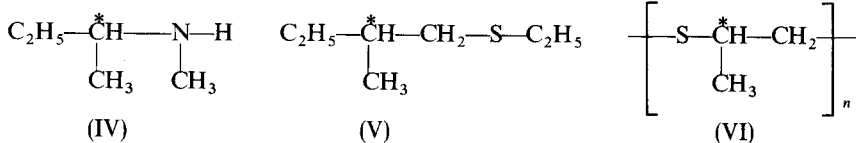


Fig. 4. Courbes de CD des poly[thio-(*N*-sec-butyl-*N*-méthyl-aminométhyl)-1 éthylène] (II) et poly[thio-(*N*-méthyl-*N*-(phényl-1-éthyl) aminométhyl)-1 éthylène] (III) dans le dioxanne, ... (II) - - - - - (III) et dans l'eau (forme chlorhydrate) — (II), - · - · - (III).

autres chromophores communs aux composés (Ia), (Ib), (II) et (III). Sous forme amine dans le dioxanne, on observe un massif dichroïque négatif large sur lequel on distingue entre 260 et 280 nm, deux petits pics. La mesure est limitée à 230 nm en raison de fortes absorptions et du mauvais rapport $[\theta]/\epsilon$. Le spectre de la forme chlorhydrate est totalement différent. On observe une bande positive à structure fine centrée vers 260 nm, une bande négative peu importante à 230 nm, une bande négative à 213 nm et l'amorce d'une autre bande négative au-dessous de 200 nm. Les points anguleux observés à 202 et 222 nm confirment la superposition dans cette zone de plu-

240, 217 et 192 nm observées pour la forme chlorhydrate des polyamines (I) ont été attribuées aux transitions électroniques des chromophores soufre perturbés par les centres chiraux voisins. Il faut noter qu'une transition électronique optiquement active apparaît aussi dans le cas du polysulfure de propylène (VI) optiquement actif [10]. Compte-tenu de ces résultats, les deux bandes observées pour les polyamines (Ia) et (Ib) en solution dans le dioxanne peuvent-être respectivement attribuées, la première à 242 nm, aux chromophores soufre, la seconde, à 210 nm, à la transition $n \rightarrow \sigma^*$ de l'azote superposée aux autres transitions électroniques du soufre.



sieurs bandes de CD de signes opposés qui contribuent à la courbe résultante.

Relation entre l'activité optique et les chromophores

Polyamines (Ia) et (Ib). Identification des effets Cotton observés. Un certain nombre d'effets Cotton ont été mis en évidence à l'aide des mesures de CD et d'ORD. Ces différents effets Cotton ont leur origine aux niveaux des transitions électroniques optiquement actives des chromophores situés dans l'environnement des centres asymétriques. On peut évaluer d'une manière empirique, au-dessus de 185 nm, la contribution de chacun des chromophores en comparant le comportement des polymères à celui de molécules modèles ne possédant qu'un de ces chromophores à la fois. Ainsi, pour simuler la contribution des atomes d'azote dans les groupes amine tertiaire et amine tertiaire protonée, nous avons pris le (+)N-méthyl-amino-2 butane (IV) comme modèle. Mesuré jusqu'à 190 nm, le spectre de l'amine libre en solution dans l'eau présente une seule bande dichroïque négative à 206 nm $[\theta] = -1240^\circ$. Après protonation de l'amine par HCl, il n'y a plus aucune bande de dichroïsme circulaire au-dessus de 190 nm. Ce résultat est en accord avec la disparition de la bande u.v. liée à la transition $n \rightarrow \sigma^*$ de l'azote après protonation de l'éthylamine et de la triéthylamine [8]. On peut donc conclure que les différences observées entre les spectres des polyamines (I) sous forme amine et sous forme chlorhydrate résultent en partie de la capture des électrons non-liants des atomes d'azote et, par conséquent, de la disparition de la contribution à l'activité optique de la transition $n \rightarrow \sigma^*$ située aux environs de 210 nm, communes à toutes les polyamines en milieu organique.

Selon le même principe, l'éthyl-thio-méthyl-2 butane (V) a été utilisé pour donner une idée des contributions dues aux chromophores soufre dans les groupes thioéther. Le spectre dichroïque du composé (V) dans le dioxanne présente trois effets Cotton situés respectivement à 245, 235 et vers 200 nm [9]. Par analogie, et compte-tenu que la transition $n \rightarrow \sigma^*$ de l'azote est supprimée, les trois bandes dichroïques à

Polyamines (Ia) et (Ib). Contribution des effets Cotton aux pouvoirs rotatoires observés dans le visible. Compte-tenu de l'effet dispersif lié à la biréfringence circulaire, les pouvoirs rotatoires mesurés dans le visible, loin des transitions électroniques optiquement actives, résultent d'une part des effets Cotton décrits précédemment et d'autre part, d'effets Cotton plus lointains et inaccessibles. Afin de déterminer leurs contributions relatives, nous avons évalué la part des pouvoirs rotatoires provenant des premiers dans la zone spectrale 300–600 nm.

D'une manière générale, les courbes ORD et CD d'un composé optiquement actif sont reliables entre elles par l'intermédiaire des relations réciproques de Kroenig-Kramers [Eqns. (1) et (2)] appliquées à chacun des effets Cotton optiquement actifs caractérisés par la longueur d'onde de la transition électronique correspondante λ_i [11]:

$$[\Phi_i(\lambda)] = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty [\theta_i(\lambda')] \frac{\lambda'}{\lambda^2 - \lambda'^2} d\lambda' \quad (1)$$

$$\text{et } [\theta_i(\lambda)] = -\frac{2}{\pi\lambda} \int_0^\infty [\Phi_i(\lambda')] \frac{\lambda'^2}{\lambda^2 - \lambda'^2} d\lambda'. \quad (2)$$

Chaque effet Cotton est d'autre part, caractérisé par sa force rotationnelle R_i qui se déduit du dichroïsme circulaire par la relation (3):

$$R_i = \frac{3hc}{8\pi^3 N_1} \int_0^\infty \frac{(\theta_i)}{\lambda} d\lambda, \quad (3)$$

où h , c et N_1 sont respectivement la constante de Planck, la vitesse de la lumière et le nombre de molécules par cm^3 .

Il a été montré que dans l'approximation d'effets Cotton à profil gaussien [11], la force rotationnelle R_i du i ème effet Cotton peut-être évaluée à partir

d'une bande CD par la relation (4):

$$R_i \simeq 0,696 \cdot 10^{-42} \sqrt{\pi [\theta_i]} \frac{\Delta \lambda_i}{\lambda_i}, \quad (4)$$

où $\Delta \lambda_i$ est la demie-largeur de bande mesurée à $[\theta] = 0,368 [\theta_i]$, $[\theta_i]$ étant l'ellipticité molaire maximale. Dans ces conditions, le pouvoir rotatoire mesuré à une longueur d'onde λ situé loin des effets Cotton est donné par l'équation de Drude générale:

$$[\Phi]_{\lambda}^t = \sum_{i=1}^n \frac{a_i \lambda_i^2}{\lambda^2 - \lambda_i^2}, \quad (5)$$

avec

$$a_i = \frac{2R_i}{0,696 \cdot 10^{-42} \pi}. \quad (6)$$

En introduisant dans la relation (6), les forces rotationnelles des transitions électroniques accessibles déduites des spectres CD décomposés en effets Cotton à profil gaussien, on peut évaluer leur contribution aux pouvoirs rotatoires observés dans le visible et, par différence, on peut avoir une idée approximative de la contribution des transitions électroniques inaccessibles.

Les courbes CD de la polyamine (Ia) sous forme amine libre et sous forme chlorhydrate (Fig. 3) ont été décomposées respectivement en deux et trois effets gaussiens dont les caractéristiques sont données dans le Tableau 1.

Ces données introduites dans les relations (4-6) ont permis de calculer les contributions des effets Cotton accessibles aux courbes ORD des deux formes de la polyamine (Ia) dans le visible. Par différence, on a obtenu les courbes d'ORD dues aux effets Cotton inaccessibles. Les résultats sont réunis sur la Fig. 5.

Pour la forme amine, on constate que les deux transitions électroniques observées contribuent pour une part relativement importante aux rotations optiques du visible. Par contre, pour la forme chlorhydrate, la somme des contributions des trois transitions accessibles est de signe opposé à la contribution globale des autres transitions électroniques attribuables au squelette, représentées par la courbe différence. L'augmentation de l'influence du squelette pourrait s'expliquer par une plus grande rigidité de la chaîne due à la présence de groupes chargés.

Polyamine (II). Dans le dioxanne, la bande dichroïque négative à 215 nm peut-être attribuée à la transition $n \rightarrow \sigma^*$ de l'azote en accord avec la comparaison des activités optiques des modèles discutées ci-dessus.

Apparemment, on ne distingue aucune contribution, au-dessus de 235 nm, attribuable aux chromophores thioéther. Dans ce cas, il semble que ces chromophores soient très peu ou pas du tout perturbés par les centres chiraux des chaînes latérales. Pour la forme chlorhydrate dans l'eau, la transition $n \rightarrow \sigma^*$ de l'azote ayant disparue, les trois bandes que l'on observe proviennent des groupes thioéther. La contribution de ces derniers apparemment plus importante pour la forme protonée que pour la forme amine libre, peut s'expliquer par une rigidification des chaînes sous l'action des charges électrostatiques. Comparées aux bandes correspondantes de la polyamine (Ia) ou du polysulfure de propylène (VI), la bande à 230 nm a une force rotationnelle beaucoup plus faible surtout si l'on considère que la pureté optique des centres asymétriques de la polyamine (II) est certainement très élevée comparée à celle des centres de la chaîne principale des polyamines (Ia) et (Ib). Ces résultats conduisent à la conclusion que l'activité optique de la polyamine (II) dépend principalement des carbones asymétriques des chaînes latérales et que les centres chiraux situés dans la chaîne principale

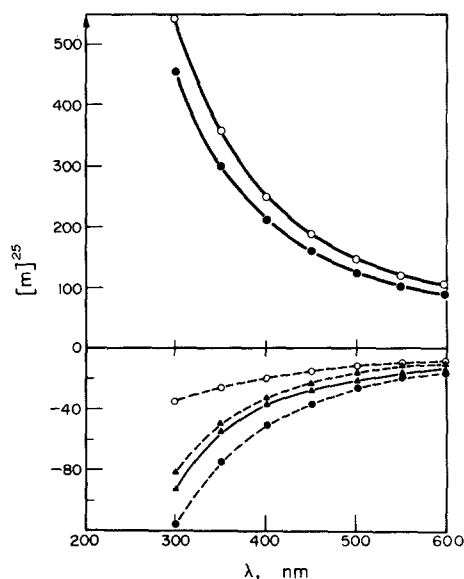


Fig. 5. Contributions relatives des transitions électroniques observables et inaccessibles aux rotations molaires de la polyamine (Ia) entre 300 et 600 nm: ---- dioxanne ——— eau (Cl^-). ● Points expérimentaux; ▲ contribution des transitions observées en CD et évaluées à partir des données du Tableau 1 et des relations (4)-(6); ○ contribution des transitions inaccessibles obtenues par différence.

Tableau 1. Caractéristiques des effets Cotton gaussiens déduits des spectres CD du poly[thio-(N-N-diéthyl aminométhyl)-1 éthylène] (Ia) sous forme amine et sous forme chlorhydrate

Polymère	Effet Cotton λ_i (nm)	$[\theta_i]$	$\Delta \lambda_i$ (nm)	$R_i \cdot 10^{+42}$ (unités c.g.s.)
Poly (Ia)	$\lambda_1 = 242$	+ 500	14	+ 35,6
sous forme	$\lambda_2 = 210$	- 1300	16	- 122,2
amine				
Poly (Ia)	$\lambda_1 = 240$	- 295	13	- 19,7
sous forme	$\lambda_2 = 216,5$	+ 210	10	+ 12,0
$\geq \text{NH}^+, \text{Cl}^-$	$\lambda_3 = 192$	- 1562	11,5	- 115,3

ne contribuent pratiquement pas soit par compensation interne (les configurations opposées étant distribuées statistiquement) soit, en cas de polymérisation stéréosélective au niveau du cycle, par compensation externe entre chaînes principales poly R et poly S. Nous n'avons actuellement aucun élément permettant de préciser ce point, toutefois, l'enrichissement des chaînes principales en l'une des formes configurationnelles R ou S par polymérisation stéréosélective pourrait fournir des renseignements complémentaires en montrant, par exemple, que l'activité optique due aux chromophores thioéther s'accroît avec le taux de stéréosélection. D'autre part, la faible contribution des chromophores thioéther en accord avec l'éloignement des centres chiraux des chaînes latérales montre que ces derniers n'orientent pas préférentiellement l'ouverture de l'hétérocycle au cours de la polymérisation à l'aide d'un système amorceur achiral.

Polyamine (III). Dans ce cas, les chromophores aromatiques contribuent fortement aux spectres dichroïques. Pour la forme amine libre, le massif négatif large observé dans le dioxanne peut-être attribué à la superposition des deux premières bandes aromatiques et du début de la bande $n \rightarrow \sigma^*$ des groupes amine avec probablement, une faible contribution due aux groupes thioéther. En réalité, on ne peut identifier clairement que la transition aromatique 1L_a dont on aperçoit les premiers pics de structure fine à 260–280 nm. Les autres effets Cotton forment un massif compact dont on ne peut rien discerner. Pour la forme chlorhydrate, on trouve une nouvelle fois des contributions plus importantes que pour la forme amine libre. On observe la bande 1L_a à structure fine à 260 nm. Cette bande est apparemment inversée par la protonation. Compte-tenu des points anguleux observés à 202 nm et à 222 nm, les pics observés à 213 nm et au-dessous de 200 nm ne peuvent-être considérés comme des bandes dichroïques. Ils résultent de la superposition des bandes aromatiques 1L_a et 1B_u et des bandes des groupes thioéther probablement de signes opposés. Contrairement au cas des polyamines (I) et (II), l'activité optique de (III) dans le visible dépend fortement des transitions électroniques observées. D'une part, les constantes λ_c de l'équation de Drude à un terme appliquée aux courbes d'ORD de la polyamine (III) dans le dioxanne est de 221. D'autre part, la disparition de la transition $n \rightarrow \sigma^*$ de l'azote par protonation se traduit par le déplacement de λ_c à 195 nm qui correspond approximativement à la bande 1B_u des chromophores aromatiques. En conséquence, l'activité optique de la polyamine (III) dépend beaucoup plus des chromophores des chaînes latérales que de ceux du squelette, contrairement à celle de la polyamine (I).

CONCLUSION

L'étude par ORD et CD de l'activité optique des différentes polyamines du type poly[thio-(*N*-R¹-*N*-R² aminométhyl)-1 éthylène] a permis de distinguer celles rendues optiquement actives par les centres chiraux situés dans la chaîne polythioéther de celles

rendues optiquement actives par l'intermédiaire des chaînes latérales.

Pour les polyamines (Ia) et (Ib), on a trouvé que les chromophores de la chaîne principale sont responsables en grande partie des pouvoirs rotatoires observés dans le visible. L'effet est beaucoup moins net dans le cas de la polyamine (II) où les chromophores de la chaîne principale semblent moins perturbés que les chromophores des chaînes latérales dans lesquelles sont situés les centres asymétriques. Pour la polyamine (III), les pouvoirs rotatoires du visible dépendent principalement des chromophores aromatiques situés dans les chaînes latérales.

Pour les trois polyamines étudiées, la protonation des fonctions amine tertiaire se traduit par d'importants changements au niveau des transitions électroniques, en particulier, au niveau de la transition $n \rightarrow \sigma^*$ de l'azote et de l'effet Cotton associé qui disparaissent avec la capture des électrons non-liants. D'une manière générale, la protonation provoque une augmentation des forces rotationnelles des effets Cotton provenant des chromophores thioéther. Cette augmentation peut s'expliquer par une rigidification du squelette sous l'effet des répulsions de charges.

Une étude approfondie de la variation de l'activité optique en fonction du degré de protonation devrait permettre de déterminer dans quelle mesure le changement de conformations macromoléculaires lié au travail polyélectrolytique influe sur les propriétés chiroptiques de ce type de polyamines dépourvues de haute stéréorégularité.

PARTIE EXPERIMENTALE

Matériaux

Polyamine (I)

Poly (Ia). Selon un des procédés décrits pour la polymérisation stéréosélective du sulfure de propylène [12], 5 g de monomère racémique *N*-*N*-diéthyl-*N*-(thiiranyl-2 méthyl) amine ([monomère] = 1,8 mole dm⁻³ dans le toluène anhydre) sont introduits sous vide poussé dans le milieu réactionnel contenant le système amorceur ZnEt₂-(–) diméthyl-3,3 butanediol-1,2(1:1,2) ([amorceur] = 4,3% par rapport au monomère) préalablement préparé à 80° sous vide puis séché. La polymérisation, faite dans le toluène, a été poursuivie sous agitation et sous vide poussé ($P = 10^{-6}$ mm Hg) pendant 10 jours à la température ambiante*.

On a récupéré par dissolution dans le benzène puis précipitation dans le méthanol [5] 1,2 g de polymère (Ia) (Rdt = 24%) de pureté optique indéterminée et de viscosité intrinsèque $[\eta] = 1,3 \cdot 100 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ dans le benzène.

D'autre part, à la fin de la polymérisation, on a récupéré par évaporation sous vide poussé, du monomère résiduel enrichi en forme lévogyre.

Poly (Ib). La réunion de différents échantillons de monomères résidus de polymérisation stéréosélective a fourni 7 g de *N*-*N*-diéthyl-*N*-(thiiranyl-2 méthyl) amine optiquement active partiellement enrichie ($[\alpha]_D^{25} = -3^{\circ}6$ liq. pur). Par polymérisation sous azote dans le toluène ([monomère] = 5 moles dm⁻³) à température ambiante, pendant 3 jours, à l'aide du système d'amorçage ZnEt₂-CH₃OH 1:1,95 ([amorceur] = 5,5% par rapport au monomère) [5], on a obtenu 2,3 g de poly (Ib) (Rdt = 32%) de P.O. indéterminée et de viscosité intrinsèque $[\eta] = 0,52 \cdot 100 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ dans le benzène.

Polyamines (II) et (III)

Les deux polyamines (II) et (III) optiquement actives ont été synthétisées respectivement par polymérisation

* Cet essai a été réalisé par N. Spassky, Maître de recherches au C.N.R.S. Laboratoire de Chimie Macromoléculaire, Université de Paris VI.

de la (+)-*N*-sec-butyl-*N*-méthyl-*N*-(thiiranyl-2 méthyl) amine et de la (-)-*N*-méthyl-*N*-(phényl-1 éthyl)-*N*-(thiiranyl-2 méthyl) amine dans le toluène, à température ambiante, à l'aide du système amorceur $\text{ZnEt}_2\text{-CH}_3\text{OH}$ selon les procédés décrits précédemment [5].

Chlorhydrates de poly[N-R¹-N-R² (aminométhyl)-1 éthylènes]

Les polymères (Ia), (Ib), (II) et (III) ont été transformés en chlorhydrates par action de HCl gazeux et sec dans les solutions benzéniques de polyamines. Les précipités blancs de polychlorhydrates ont été filtrés, lavés à l'éther diéthylique anhydre et séchés sous vide à 65-70° pendant 24 h.

Solvants

Les solvants utilisés pour les mesures spectrophotométriques: dioxanne, benzène et dichloro-1,2 éthane étaient des produits de qualité pour spectrophotométrie dans l'u.v.

Mesures

Les spectres u.v., ORD et CD ont été tracés respectivement à l'aide d'un spectrophotomètre u.v. CARY 15, d'un spectropolarimètre Fica Spectropol I et d'un dichrographe Jasco J 40 B.

Remerciement—Les auteurs tiennent à remercier M. le Professeur E. Selegny, Directeur du Laboratoire, pour l'intérêt et la bienveillance qu'il a manifestés à l'égard de ce travail.

BIBLIOGRAPHIE

1. M. Vert, dans *Charged and Reactive Polymers, Vol. I. Polyelectrolytes*, (édité par E. Selegny) p. 347. D. Reidel, Dordrecht (1974).
2. M. Vert, dans *Charged and Reactive Polymers, Vol. IV. Optically Active Polymers*, (édité par E. Selegny), en impression.
3. D. V. Agaskin et A. E. Lyuts, *Russ. Chem. Rev.* **36**, 427 (1967).
4. P. Pino, *Adv. Polym. Sci.* **4**, 393 (1965).
5. J. Huguet, M. Vert, N. Spassky et E. Selegny, *Makromolek. Chem.* **170**, 23 (1973).
6. J. Huguet, M. Vert et E. Selegny, *Europ. Polym. J.* **10**, 261 (1974).
7. N. Spassky, Ph. Dumas, M. Sepulchre et P. Sigwalt, *J. Polym. Sci. Symp.* **52**, 327 (1975).
8. E. Tannenbaum, E. M. Coffin et A. J. Harrison, *J. chem. Phys.* **21**, 311 (1953).
9. B. Sarrazin, *Rapp. C.E.A., R.* 4087 (1971).
10. B. Sarrazin et N. Spassky, *C. R. hebdom. Séanc. Acad. Sci., Paris* **271**, 1232 (1970).
11. C. Djerassi, *Optical Rotatory Dispersion*, p. 155 McGraw-Hill, New York (1960).
12. M. Sepulchre, *Doc. ès Sci., Paris C.N.R.S. A.O.* 9668 (1974).

Abstract—Ultra-violet, ORD and CD spectra of (-)-poly[thio 1-(*N*-*N*-diethylaminométhyl) ethylene] (Ia) prepared by stereoselective polymerization of racemic *N*-*N*-diethyl-*N*-(thiirane-2-ylmethyl) amine using ZnEt_2 -(-)-3-3-diméthyl-1,2 butanediol as initiator system, of (+)-poly[thio 1-(*N*-*N*-diéthyl aminométhyl) ethylene] obtained from a partially resolved enantiomer using $\text{ZnEt}_2\text{-CH}_3\text{OH}$ as initiator system, of poly[thio 1-(*N*-méthyl-*N*-sec-butyl aminométhyl) ethylene] and of poly[thio 1-(*N*-méthyl-*N*-(1-phényléthyl) aminométhyl) ethylene] in organic solvents (tertiary amine form) and in water (hydrochloride form) are described. Observed Cotton effects are associated with electronic transitions of chromophores by comparison with model molecules: *N*-méthyl 2-aminobutane, éthyl-thio-2-méthylbutane and polypropylene sulfide. For polyamine (Ia), their contributions to optical rotatory powers in the visible are evaluated after decomposition of corresponding CD curves in Gaussian partial Cotton effects. The effects of other optically active electronic transitions located below 180 nm are deduced by difference. Influence of positions of chromophores with regard to chiral centers and of the protonation of nitrogen atoms on observed Cotton effects are discussed.