

CONFORMATIONS ET STEREOREGULARITE DE POLY 2 VINYL PYRIDINES—II

ETUDE THEORIQUE

GEORGES FOURCHE et BERNARD LEMAIRE

Centre de Recherches Paul Pascal, Domaine Universitaire, 33405-Talence, France

(Reçu le 22 décembre 1975)

Résumé—L'anisotropie optique moléculaire de chaînes de poly 2 vinyl pyridines isotactiques et atactiques (anioniques) a été interprétée selon la théorie des isomères de rotation et en termes de diades méso et racémiques. L'analyse des résultats obtenus, en admettant un processus de propagation Bernoullien, indique que les composés isotactiques possédant un taux élevé de 98–99% de diades méso alors que dans le cas des polymères atactiques la proportion de diades méso est beaucoup plus faible et de l'ordre de 9–10%. Par suite, le polymère dit atactique est de nature essentiellement syndiotactique.

1. INTRODUCTION

Lors d'un précédent travail [1, 2] concernant l'étude de l'anisotropie optique moléculaire de chaînes de polystyrène stéréorégulier, nous avons été amenés à nous servir de la méthode de calcul de $\langle \gamma^2 \rangle$ des polymères vinyliques mise au point par Tonelli, Abe et Flory [3]. A cette occasion nous avons indiqué de manière explicite l'expression de $\langle \gamma^2 \rangle$ utilisée et signalé les références bibliographiques nécessaires à la compréhension des diverses parties du traitement théorique relativement long et complexe. Le lecteur intéressé par le formalisme utilisé pourra se reporter à cette étude [2]. Cependant, dans ce mémoire, nous indiquerons en appendice les modifications théoriques à apporter au traitement statistique de $\langle \gamma^2 \rangle$ des poly 2 vinyl pyridines (P2VP) comparativement au cas des chaînes de polystyrène (PS).

Rappelons enfin que le traitement de l'anisotropie optique moléculaire des polymères vinyliques que nous allons utiliser ne s'applique qu'à des chaînes à l'état non ionisé.

2. STATISTIQUE CONFORMATIONNELLE DES CHAÎNES STEREOREGULIERES

Nous avons représenté sur la Fig. 1 une portion de chaînes vinylique atactique dans sa forme entièrement trans, et désigné par (d) ceux des atomes de carbone asymétriques liés à un groupe R situé en avant du plan du squelette de la chaîne, et par (l) ceux pour lesquels R se trouve situé en arrière de ce même plan.

Remarquons alors, que suivant ces notations, une chaîne isotactique pourra être représentée par la succession dddd ou llll, une chaîne syndiotactique par la disposition dlldld ou ldlldl et enfin une chaîne atactique par l'arrangement dlldldd par exemple.

Les conformations d'un polymère vinylique de formule générale $H-(CH_2-CHR)_{n/2}-CH_3$ [R = C_5H_4N dans notre cas], où $n = 2x$ est le nombre de liaisons du squelette, et x le degré de polymérisation, peuvent être décrites à l'aide des séquences méso (dd) ou (ll) et racémiques (dl) ou (ld) des diades- $CHR-CH_2-CHR-$. Les conformations générées par

rotations internes autour des diverses liaisons de la chaîne sont convenablement traitées en termes d'états de rotation discrets, généralement choisis de manière à coïncider avec les minima de la fonction potentiel de rotation. Il est admis que pour les liaisons C-C aliphatiques ces minima sont représentés par les états trans (t), gauche (g) et gauche prime (g'), lesquels correspondent sensiblement aux positions de rotation interne $\varphi = 0, +120$ et -120° respectivement, avec des déviations possibles de quelques dizaines de degrés autour de ces positions.

Poids statistiques

On peut montrer que la conformation de la chaîne dans son ensemble est totalement spécifiée si nous connaissons le caractère méso et racémique, comme indiqué plus haut, des diades- $CHR-CH_2-CHR-$. Compte tenu de la triperiodicité du potentiel de rotation interne choisie chaque diade ou séquence élémentaire de quatre liaisons, peut adopter neuf conformations possibles, chacune d'entre elles étant décrite par un poids statistique.

Ces poids statistiques tiennent compte d'interactions du "1er ordre", c'est-à-dire d'interactions fonctions seulement d'un seul angle de rotation interne puis d'interactions du "2ème ordre" qui, elles, dépendent de deux angles de rotation interne.

Envisageons, d'abord, le premier cas. Les interactions mises en jeu font intervenir les paires de groupes d'atomes suivants: CH_2 , CH et R séparés par trois liaisons du squelette de la molécule.

Nous avons représenté, sur la Fig. 2 ci-dessous, les états de rotation interne t, g et g' autour de la liaison $CHR-CH_2$. L'une des extrémités de la chaîne ayant

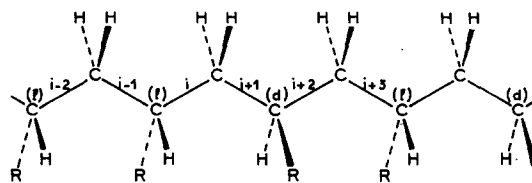


Fig. 1.

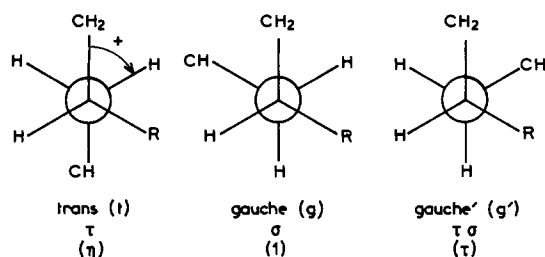


Fig. 2.

été arbitrairement sélectionnée, les conformations seront générées en parcourant la molécule de gauche à droite; le sens positif de rotation interne étant celui des aiguilles d'une montre.

Nous considérerons, dans la suite de cette étude, que les groupes CH_2 et CH ont des effets sensiblement équivalents: ce qui revient à admettre que les interactions créées par ces deux groupes sont approximativement du même ordre de grandeur. Sur cette base, un facteur τ sera choisi pour représenter dans la conformation trans de la chaîne les interactions d'un groupe CH avec R . Un facteur σ sera affecté à la conformation gauche qui fait appel à des interactions entre CH_2 et CH , de même nature que celles observées dans les alcanes normaux [4] ($\sigma = 0,363$).

Enfin, la conformation gauche prime place un CH à égale distance entre les groupes CH_2 et R et sera caractérisée par un poids statistique $\sigma\tau$. Pour plus de commodité dans la discussion et dans l'écriture des formules, nous pouvons normaliser ces divers facteurs à un poids unité pour l'état gauche. Nous obtiendrons respectivement dans ces conditions η , 1 et τ pour les poids statistiques relatifs aux positions t, g et g' (avec $\eta = \tau/\sigma$).

Ainsi, dans cette nouvelle formulation, le paramètre η est introduit pour chaque conformation, dans laquelle le substituant R est gauche par rapport à un groupe CH , séparé de lui par trois liaisons du squelette. Ce poids statistique η est assigné relativement à une valeur de une unité pour un groupe CH_2 situé de manière équivalente par rapport au groupe CH . Enfin, le facteur τ est attaché aux conformations dans lesquelles l'ensemble des groupes CH_2 et R sont gauches par rapport à CH .

Il reste à définir les facteurs ω , ω' et ω'' . Ceux-ci se rapportent à des interactions du "2ème ordre" faisant intervenir des groupes d'atomes éloignés par quatre liaisons et dépendant, par suite, des angles de rotation interne autour de deux liaisons consécutives. Le poids statistique ω caractérise les interactions entre les paires d'atomes de type CH_2 ou CH , ω' se rapporte à celles entre CH_2 et R et ω'' est affecté aux interactions entre deux groupes R . Toutes ces interactions sont très fortes et les conformations correspondantes extrêmement défavorisées.

Nous pouvons constater, en effet, que les interactions $\text{CH}_2\text{—CH}_2$ ou CH—CH , de poids ω , placent les groupes interagissant à 2,69 Å l'un de l'autre et que de sévères répulsions stériques doivent apparaître, compte tenu du rayon de Van Der Waals de 2,0 Å du groupement méthyle. Dans les alcanes normaux, une valeur $\omega = 0,041$ à 25° a été attribuée [4] à ce même type d'interactions. De la même manière, l'interaction R—CH_2 de poids ω' place les deux plus

proches atomes de carbone sensiblement à 2,60 Å l'un de l'autre, c'est-à-dire à une distance inférieure de 1 Å à la somme de leur rayon de Van Der Waals ($\sim 1,8$ Å). D'importants recouvrements stériques doivent alors intervenir. Enfin, les motifs pyridyles étant des groupes relativement volumineux, nous pouvons également admettre, pour les mêmes raisons que précédemment, que les conformations qui engendrent les interactions R—R entre ces groupes sont stériquement inacceptables.

Les considérations précédentes conduisent à poser sensiblement $\omega = \omega' = \omega'' \simeq 0$, si l'on tient compte du fait que les énergies d'interactions correspondantes sont toutes, au moins supérieures ou égales à 2000 cal·mole⁻¹. Ces poids statistiques sont représentés par des facteurs de Boltzman, de la forme $\exp(-\Delta E/RT)$, où ΔE est la différence d'énergie de rotation interne entre la conformation envisagée et l'état trans de référence, R la constante des gaz parfaits et T la température d'expérience.

Anisotropie optique

L'expression de $\langle \gamma^2 \rangle$ donnée par Tonelli *et al.* [3] est valable, que la chaîne soit parfaitement stéréorégulière de type iso ou syndiotactique ou bien qu'elle contienne quelques unités stéréo-irrégulières distribuées aléatoirement dans la molécule. Dans ce dernier cas cependant, c'est-à-dire si la configuration (d) ou (l) des centres asymétriques— CHR —n'intervient plus, selon une succession régulière, le long de la chaîne, un traitement [5] plus élaboré doit être utilisé. La chaîne doit être traitée comme un copolymère comprenant un ensemble statistique de diverses espèces moléculaires différant entre elles par la succession de la configuration stéréochimique des unités monomères. Nous supposons que les conditions opératoires, durant la synthèse de la collection de chaînes, permettent de définir une probabilité W_{iso} que la $K^{\text{ième}}$ unité d'une chaîne quelconque ait la même configuration stéréochimique que celle qui la précède. Par suite, $W_{\text{syn}} = 1 - W_{\text{iso}}$ sera la probabilité d'avoir une disposition syndiotactique de l'unité en question relativement à la précédente.

Nous admettons, de plus, que la probabilité W_{iso} est indépendante de l'indice K et que, pour toutes les molécules de l'échantillon, cette probabilité est la même. Enfin, nous ferons l'hypothèse que la probabilité W_{iso} est indépendante de la configuration stéréochimique de la diade précédente, c'est-à-dire en fait que la distribution des unités stéréo-irrégulières se produit aléatoirement selon la loi de Bernoulli. Pratiquement, on obtient un ensemble représentatif de molécules de longueur x unités, par tirage au hasard d'une série de $x - 1$ nombres compris entre 0 et 1. Ceux des nombres de cette série inférieurs à W_{iso} seront choisis pour spécifier une diade isotactique pour laquelle le caractère d ou l de l'unité monomère précédente sera conservé; au contraire, ceux des nombres supérieurs à W_{iso} indiqueront une diade syndiotactique et l'anisotropie optique moléculaire de cette espèce sera évaluée et le processus recommencé pour un certain nombre d'autres espèces, jusqu'à obtenir un ensemble représentatif de la collection de chaînes en solution. Habituellement, 15–25 générations suffisent.

Données structurales et anisotropie optique de liaisons

Tous les calculs numériques ont été effectués en prenant comme valeurs des différents angles de valence de la chaîne les données suivantes [3]:

$$\theta = \pi - \widehat{CCC} = 68^\circ$$

$$\pi - \widehat{CCH} = \pi - \widehat{HCH} = \pi - \widehat{CCR} = 70^\circ 32'.$$

En ce qui concerne les anisotropies optiques des liaisons (voir définition Eqn. (2) partie I) C-C et C-H nous avons pris $\gamma_{CC} = 1,31 \text{ \AA}^3$ et $\gamma_{CH} = 0,22 \text{ \AA}^3$ en accord avec des déterminations expérimentales [6] antérieures. Théoriquement, la molécule de pyridine ne possède pas du point de vue de la polarisabilité optique une symétrie de révolution et les différentes fonctions des quantités Δ_1 , Δ_2 et Δ_3 qui interviennent dans l'expression de $\langle \gamma^2 \rangle$ (voir appendice) ne peuvent plus être formulées simplement à l'aide de la seule anisotropie optique du substituant latéral (pyridine) comme c'était la cas [3] pour le PS. Il serait par suite nécessaire de connaître séparément les quantités Δ_1 , Δ_2 et Δ_3 . Cependant, on s'aperçoit que la présence de l'atome d'azote avec son doublet libre, dans la pyridine, ne perturbe sensiblement pas la distribution électronique dans le cycle comparativement au cas de la molécule de benzène puisque les anisotropies optiques expérimentales de la pyridine et du benzène étudiés dans les mêmes solvants sont quasiment identiques (voir Tableau 3, partie I). La structure électronique de la pyridine étant très proche de celle du benzène, les polarisabilités optiques dans le plan du cycle $\alpha_{x'x'}$ et $\alpha_{z'z'}$ (voir appendice) doivent être très voisines l'une de l'autre. Aussi, il est raisonnable d'admettre qu'en pratique la molécule de pyridine se comporte comme une molécule de Langevin, c'est-à-dire $\Delta_3 \approx 0$. Dans ces conditions, l'étude de l'anisotropie optique moléculaire de la pyridine et de la méthyl 2 pyridine (si l'on admet que la présence d'un substituant tel que le groupe méthyle perturbe peu [7] les polarisabilités optiques principales du cycle) dans divers solvants permet d'obtenir un ensemble représentatif de valeurs de Δ_1 .

On montre en effet que:

$$\gamma_{\text{pyridine}}^2 = \Delta_1^2 + \Delta_3^2 + \Delta_1 \Delta_3$$

$$\gamma_{\text{méthyl 2 pyridine}}^2 = \Delta_1^2 + \Delta_3^2 + \Delta_1 \Delta_3 - 1/4 (\gamma_{C-CH_3})^2 - \gamma_{CH} \Delta_3 + (\gamma_{C-CH_3} - \gamma_{CH}) \Delta_1 + (\gamma_{C-CH_3} - \gamma_{CH})^2$$

où γ_{CH} a déjà été défini et γ_{C-CH_3} représente l'anisotropie optique du groupe C-CH₃ pour lequel on peut admettre [7] qu'il possède très sensiblement la symétrie de révolution autour de l'axe C-C. Si l'on porte [8] dans ces équations:

$$\gamma_{C-CH_3} - \gamma_{CH} = \gamma_{CC} - 2\gamma_{CH} = 0,87 \text{ \AA}^3 \text{ et } \Delta_3 = 0$$

on obtient les valeurs suivantes de Δ_1 :

	Δ_1 en \AA^3				
Composés	Hexane	THF	Dioxanne	MEC	Méthanol
Pyridine	7,08	6,96	6,80	6,80	7,03
Méthyl 2 pyridine	7,27	7,42	7,14	6,94	6,94

dont la moyenne $7,04 \text{ \AA}^3$ sera choisie lors des applications numériques.

3. POLY 2 VINYL PYRIDINES

Comme nous l'avons déjà souligné au début de ce mémoire, la conformation d'ensemble de la chaîne sera décrite en termes d'interactions à courtes distances dans la molécule par l'intermédiaire de diades-CHR-CH₂-CHR-de caractère méso ou racémique. L'étude complète de la conformation de ces diades nécessite la connaissance des conformations privilégiées du squelette aliphatique et de l'orientation mutuelle des cycles pyridiniques, c'est-à-dire respectivement des angles de rotation internes φ_1 et φ_2 ainsi que des angles de rotation χ_1 et χ_2 des groupes pyridyles (R) mesurés par rapport au plan H-C-R bissectant les angles de valence du squelette (voir Fig. 3). Il faudrait enfin connaître les poids statistiques des divers conformères correspondant aux diades méso et racémiques. Pour accéder expérimentalement à ces divers paramètres, il serait nécessaire d'étudier des molécules modèles du polymère telles que les bipyridil 2-4 pentane méso et racémiques. Malheureusement la synthèse de tels composés n'a, à notre connaissance, jamais encore été réalisée à cause de certaines difficultés liées en partie à la grande réactivité de l'azote. Aussi avons-nous été conduits à admettre, compte tenu de la grande similitude entre la poly 2 vinyl pyridine et le polystyrène, qu'en première approximation on pouvait interpréter les anisotropies optiques moléculaires des poly 2 vinyl pyridines isotactiques et atactiques à l'aide des paramètres conformationnels et des énergies d'interactions qui ont été déterminées dans le cas du polystyrène. A ce stade de notre développement il est alors nécessaire de rappeler sommairement les principaux résultats auxquels nous étions parvenus dans une précédente étude [1, 2] sur l'anisotropie optique des chaînes de PS.

Ainsi, nous avons montré que seules deux conformations *tg'* et *gt* pour les diades méso (*dd*) et *tt* et *gg* pour les diades racémiques (*dl*) étaient stériquement permises après examen des distances interatomiques dans ces molécules. Chacun des isomères *tg'* et *gt* étant caractérisé par un poids statistique $\eta = \tau/\sigma \approx 1,50$ et les isomères *tt* et *gg* respectivement par les poids statistiques η^2 et 1. De plus, en s'appuyant sur des considérations théoriques et notamment le calcul [9] des énergies conformationnelles de molécules modèles du polystyrène on avait trouvé que les minima de rotation internes des états gauches n'étaient pas disposés aux positions habituelles $\pm 120^\circ$ mais légèrement déplacés à $\pm 105^\circ$; ceci pouvant s'expliquer par la présence dans la chaîne de substituants latéraux relativement encombrants qui perturberaient ainsi l'allure de la fonction

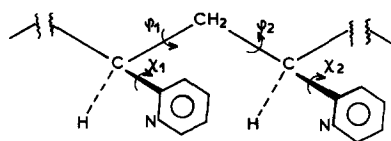


Fig. 3. Séquence méso (*dd*) dans la chaîne.

potentiel. Enfin, l'interprétation des fortes anisotropies optiques moléculaires des chaînes de PS isotactiques nous avait conduits à introduire d'importantes corrélations d'orientation angulaire entre les cycles latéraux de la macromolécule. Dans le cas des diades méso nous avons déterminé des angles χ_1 et χ_2 de l'ordre de 19–20° et pour les diades racémiques nous avons montré que $\langle \gamma^2 \rangle$ devrait être assez peu sensible à l'angle χ . Dans ces conditions, nous avons admis la possibilité de vibrations symétriques de torsion des groupes latéraux autour de leur position d'équilibre $\chi = 0$, avec une amplitude de $\pm 15^\circ$ conduisant à des variations de $\langle \gamma^2 \rangle$ approximativement comparables à la précision d'expérience. C'est donc avec l'ensemble de paramètres que nous venons de décrire que nous allons essayer d'interpréter les anisotropies optiques expérimentales des P2VP atactiques et isotactiques à l'état non ionisé en solution dans de bons solvants thermodynamiques. Une modification cependant sera apportée au choix de l'angle χ , dans les P2VP, pour les diades méso (le seul cas où $\langle \gamma^2 \rangle$ est très sensible à cette variable). Une étude RMN [10] sur les interactions entre atomes non liés dans une série d'azo biphényle ayant montré que les interactions CH—N sont moins répulsives que les interactions correspondantes CH—CH, on peut penser que la rotation des cycles pyridiniques dans les P2VP sera sensiblement plus importante que dans le PS. Une étude préliminaire ayant montré que c'était pour $\chi_1 = \chi_2 = 30^\circ$ que la corrélation* des cycles était maximale, donc l'anisotropie optique $\langle \gamma^2 \rangle$, nous avons choisi d'adopter cette valeur au cours de notre étude sur les P2VP. Nous avons vérifié, par ailleurs, qu'une telle rotation des groupes latéraux dans les P2VP était compatible du point de vue stérique avec l'arrangement des atomes voisins.

Nous avons résumé dans le Tableau I l'ensemble des valeurs attribuées à chaque paramètre.

Polymère isotactique

Tous les calculs ont été menés en utilisant $\eta = 1,50$, $\tau = \eta\sigma = 1,50 \times 0,363 = 0,545$ et $\omega = \omega' = \omega'' = 0$. Les anisotropies optiques de liaisons ainsi que les angles de valence sont ceux indiqués réitérément. Les paramètres conformationnels choisis pour les diverses diades isotactiques et syndiotactiques dont la succession constitue la chaîne moléculaire sont ceux de Tableau I. Compte tenu de ce qui a été dit auparavant les conformations préférentielles en solution pour le polymère isotactique devraient consister en une succession d'hélices droites (*gt*) (*gt*) (*gt*)... et gauches (*tg'*) (*tg'*) (*tg'*)... par l'intermédiaire de la transition (*gt*) \rightarrow (*tg'*). La transition inverse (*tg'*) \rightarrow (*gt*) est par contre fortement interdite car elle nécessite l'intervention d'un poids statistique $\omega \approx 0$. Sur la base des indi-

Tableau I. Paramètres conformationnels des diades méso (*dd*) et racémiques (*dl*)

Diades	Conformations	ϕ_1	ϕ_2	χ_1	χ_2	Poids Statistiques
Méso (<i>dd</i>)	<i>tg'</i>	0	- 105	30	30	η
	<i>gt</i>	105	0	- 30	- 30	η
Racém (<i>dl</i>)	<i>tt</i>	0	0	vibrations symétriques $\pm 15^\circ$ autour $\chi = 0^\circ$		η^2
	<i>gg</i>	105	105			1

cations ci-dessus les calculs montrent que les rapports $\langle \gamma^2 \rangle / x$ divergent avec x c'est-à-dire s'accroissent très rapidement sans aucune limite possible. Aussi afin d'obtenir un comportement gaussien de la chaîne comme l'expérience semble l'indiquer l'on est conduit à admettre à la suite d'autres auteurs la présence dans la chaîne d'unités structurales occasionnelles disposées suivant un arrangement non isotactique. Ces structures sont probablement de nature syndiotactique. Aussi nous avons étudié la dépendance de $\langle \gamma^2 \rangle / x$ avec la probabilité $W_{\text{syn}} = 1 - W_{\text{iso}}$ d'avoir quelques unités syndiotactiques intercalées aléatoirement parmi les motifs isotactiques. Pour chaque valeur de W_{syn} nous avons construit 20 chaînes de Monte Carlo de 400 unités monomères chacune et calculé la valeur limite de $\langle \gamma^2 \rangle / x$ par extrapolation. Nous avons trouvé qu'avec $W_{\text{syn}} = 0,01$ (c'est-à-dire $10^{-2} \cdot (\langle \gamma^2 \rangle / x)_{x, \text{cal}} \approx (35 \pm 5) \text{ \AA}^6$), ce pourcentage† était suffisant pour rendre compte de la valeur expérimentale $10^{-2} \cdot (\langle \gamma^2 \rangle / x)_{\text{exp}} \approx (35,3 \pm 2,5) \text{ \AA}^6$. Ainsi le taux de régularité stérique des P2VP isotactiques est très élevé et voisin de 99%, c'est-à-dire que 1% seulement d'unités syndiotactiques réparties aléatoirement le long de la chaîne doivent intervenir. Cette estimation s'inscrit bien dans des limites permises habituellement [11], entre 1–5% d'unités hétérotactiques, pour les chaînes isotactiques cristallisables sous forme d'hélices 3₁. Une proportion trop importante d'unités atactiques dans le polymère serait en effet difficilement conciliable [5] avec les propriétés hautement cristallines des chaînes isotactiques en général.

Polymère atactique

Nos calculs ont été effectués avec le même choix de paramètres que pour les P2VP isotactiques et l'interprétation des résultats expérimentaux a été réalisée en faisant varier la proportion d'unités syndiotactiques dans la molécule. Ainsi chaque valeur de $\langle \gamma^2 \rangle / x$ a été calculée comme la moyenne des résultats obtenus avec 20 chaînes de Monte Carlo. Si l'on trace la courbe $\langle \gamma^2 \rangle / x$ fonction de W_{syn} (voir Fig. 4) on s'aperçoit que deux valeurs très différentes de W_{syn} permettent de rendre compte des anisotropies optiques expérimentales des P2VP atactiques: $10^{-2} \cdot (\langle \gamma^2 \rangle / x)_{\text{exp}} \approx (2,60 \pm 0,15) \text{ \AA}^6$. L'une des ces valeurs conduit très sensiblement à $W_{\text{syn}} = 0,15$ et l'autre à $W_{\text{syn}} = 0,90 - 0,91$, soit $10^{-2} \cdot (\langle \gamma^2 \rangle / x)_{x, \text{calc}} \approx (2,6 \pm 0,25) \text{ \AA}^6$. Ainsi dans un cas la chaîne est à prédominance isotactique puisque $W_{\text{iso}} = 0,85$ alors que dans l'autre elle est essentiellement syndiotactique. En fait un certain nombre d'études dans la littérature [12, 13] indiquent que des

* Il faut noter que le sens de la rotation de l'angle χ a été choisi de manière à conférer aux cycles latéraux un certain parallélisme permettant ainsi un accroissement de l'anisotropie optique comparativement au cas $\chi = 0$ pour lequel il n'est pas possible d'interpréter l'expérience.

† Pour $0,01 \leq W_{\text{syn}} \leq 0,03$ nous avons été amenés à effectuer le calcul de $\langle \gamma^2 \rangle / x$ sur 100 chaînes de Monte Carlo de manière à avoir une précision suffisante sur les résultats numériques des simulations.

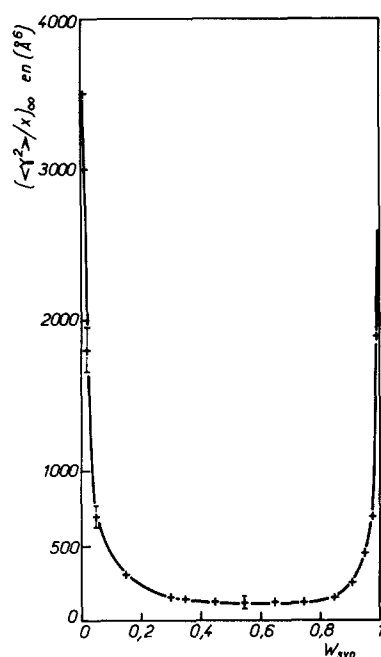


Fig. 4. Valeurs calculées de $\langle \gamma^2 \rangle / x_{\infty}$, pour des chaînes de 400 unités. Chaque point représente la moyenne sur 20 chaînes des résultats obtenus par une méthode de Monte Carlo. L'erreur d'échantillonnage est indiquée par des traits verticaux.

polymères dits "atactiques" sont en réalité très souvent syndiotactiques à 80%. C'est le cas du polystyrène [12] et du polyméthyl métacrylate [14] (PMM) préparés par voie radicalaire ainsi que des poly 2 vinyl pyridines radicalaires et des poly 4 vinyl pyridines [13] radicalaires et anioniques. En ce qui concerne le PMM en particulier Bovey [14] a montré que la propagation syndiotactique devenait de plus en plus importante au fur et à mesure que la température de polymérisation diminuait car l'enthalpie d'activation du processus isotactique était supérieure d'environ 755 cal. mole⁻¹ à celle du placement syndiotactique. Or il faut rappeler que les poly 2 vinyl pyridines atactiques ont été préparés par voie anionique à l'aide du méthyl diphenyl sodium comme initiateur à une température assez basse et voisine de -20°. Dans ces conditions il n'est pas déraisonnable d'admettre une structure de préférence syndiotactique pour ces molécules. De plus, une étude récente [13] par RMN du ¹³C sur les poly 2 vinyl pyridines radicalaires et des poly 4 vinyl pyridines radicalaires et anioniques a permis de déterminer dans ces molécules les divers pourcentages de triades syndiotactiques, isotactiques et hétérotactiques. On note que ces pourcentages ne varient pratiquement pas pour un même composé qu'il soit préparé par voie anionique ou radicalaire. En admettant une distribution Bernouillienne et en utilisant les relations classiques [15] liant les pourcentages des triades à celles des diades méso et racémiques, nous avons calculé à partir des indications des auteurs un taux de diades syndiotactiques égal à 0,80 pour les poly 2 vinyl radicalaires étudiés. Ce résultat est en bon accord avec notre estimation à partir des mesures d'anisotropie optique.

Polymère à l'état ionisé

Il ne s'agit pas ici d'interpréter les anisotropies optiques expérimentales des P2VP à l'état ionisé car le traitement théorique déjà présenté n'est pas adéquat, mais plutôt d'essayer à la lumière des résultats précédents, de donner une explication qualitative des effets observés. On constate (voir Tableau 6 partie I) une augmentation marquée de $\langle \gamma^2 \rangle$ des P2VP atactiques dans le méthanol et le DMF comparativement aux autres solvants utilisés alors que pour les P2VP isotactiques il se produit au contraire dans ces mêmes solvants une diminution de $\langle \gamma^2 \rangle$.

Si l'on admet que les P2VP atactiques sont essentiellement syndiotactiques on peut prévoir [5] que leur conformation d'ensemble sera composée de longues séquences trans du type (tt) (tt) (tt).... de poids statistique par unité structurale égal à η^2 , parmi lesquelles seraient intercalés des segments hélicoïdaux du type (gg) (tt) (gg) (tt)... ou (tt) (g'g') (tt) (g'g')... de poids statistique par unité structurale égal à η . On voit donc, le facteur η étant très supérieur à l'unité, que dans les P2VP atactiques les séquences trans, facilement accessibles au solvant, sont fortement privilégiées. Ceci pourrait expliquer le taux d'ionisation plus élevé constaté expérimentalement [16] pour les échantillons atactiques par rapport aux composés isotactiques. Par suite de leur forte ionisation et de l'effet répulsif entre groupes chargés qui en résulte les chaînes auraient tendance à s'étendre, cette dilatation étant elle-même favorisée par la bonne qualité thermodynamique des solvants, méthanol et DMF dans lesquels elles sont dissoutes. Une telle augmentation des dimensions moyennes des chaînes atactiques pourrait rendre compte des fortes valeurs d'anisotropie optique observées.

Dans le cas des chaînes isotactiques, on peut penser que la présence de quelques groupes latéraux chargés le long de la molécule doit suffire à créer des interactions répulsives assez fortes (si l'on tient compte de la relative proximité de ces groupes dans ce polymère) pour rompre la régularité dans l'arrangement spatial des motifs pyridiniques provoquant ainsi un abaissement de $\langle \gamma^2 \rangle$.

4. DISCUSSION ET CONCLUSION

A la fin de cette partie le modèle suivant peut être proposé pour la conformation des P2VP en solution. La P2VP isotactique renfermerait de très longues séquences ordonnées formées d'enchaînements de même symétrie, ces séquences étant séparées par quelques parties de chaînes hétérotactiques réparties aléatoirement le long de la molécule. La P2VP atactique étant de nature essentiellement syndiotactique serait au contraire composée de longues séquences trans, conformations privilégiées des diades racémiques, parmi lesquelles s'intercaleraient quelques parties hélicoïdes, autres conformations possibles pour ces mêmes diades. Si l'on compare les résultats précédents à ceux déjà obtenus dans une étude antérieure [1] pour le PS on peut voir qu'il n'y a aucune différence quant à la nature des conformations de ces deux polymères en solution. Il en existe une au contraire sur le degré de stéréorégularité. On avait trouvé en

effet que le PS isotactique était composé de 96–97% de diades méso et que dans le PS atactique les diades méso et racémiques se distribuaient de manière très sensiblement égale. De ce fait nous avons obtenu $(\langle \gamma^2/M \rangle)_{x,exp} \approx (9,3 \pm 1) \text{ \AA}^6 \cdot \text{g}^{-1}$ et $(\langle \gamma^2/M \rangle)_{x,exp} \approx (0,85 \pm 0,05) \text{ \AA}^6 \cdot \text{g}^{-1}$ pour les anisotropies optiques moléculaires du PS isotactique et atactique respectivement. A même masse moléculaire les anisotropies optiques des P2VP isotactiques et atactiques sont environ trois fois supérieures à celles du PS. Comme nous l'avons montré au cours du paragraphe précédent on peut penser que la très forte anisotropie optique des P2VP isotactiques est due pour une large part à la grande pureté stérique de ces molécules et à un degré moindre au fait que de plus fortes corrélations d'orientation que dans le cas du PS, doivent s'exercer entre les groupes latéraux. Il faut noter ici que le PS isotactique que nous avons utilisé avait une polymolécularité importante ($\overline{M}_w/\overline{M}_n \geq 2,7$) celle-ci ayant pour effet d'abaisser l'anisotropie optique dans la mesure où les chaînes de différentes longueurs composant l'échantillon ne seraient pas assez longues pour avoir un comportement gaussien. En ce qui concerne les structures atactiques l'augmentation marquée de la syndiotacticité des échantillons des P2VP comparativement au PS permet de rendre compte des différences d'anisotropie optique mesurées (voir Fig. 4).

Par ailleurs, il a été montré [16] que les dimensions moyennes non perturbées $\langle R_0^2 \rangle$ à l'état ionisé ou non des P2VP atactiques étaient très légèrement supérieures à celles des P2VP isotactiques contrairement à ce qui avait été noté [17] dans le cas du PS et de divers autres polymères [5]. Cette observation nous semble pouvoir s'interpréter assez simplement de manière qualitative en admettant que les P2VP atactiques ont une conformation d'ensemble composée en majorité par de longues séquences trans (dont on sait qu'elles sont nettement privilégiées par rapport à toutes les autres) alors que les P2VP isotactiques ont une structure plus compacte du fait des nombreux enroulements hélicoïdaux.

En conclusion ce travail a permis de fournir une estimation de la stéréorégularité des poly 2 vinyl pyridines isotactiques et atactiques préparées par voie anionique pour lesquelles très peu d'études avaient été faites jusqu'à présent. Les résultats obtenus nous paraissent en bon accord avec les indications de la littérature sur ces polymères. Il est évident, cependant, que l'accès à des données expérimentales directes des interactions à courte distance et des paramètres conformationnels dans ces molécules pourrait éventuellement modifier sensiblement nos résultats. Enfin, il est

$$\gamma_{CR} = \begin{vmatrix} 2/3(\gamma_{CC} - \gamma_{CH}) + 1/12(4\Delta_1 - \Delta_3) & 0 \\ 0 & 1/3(\gamma_{CH} - \gamma_{CC} - \Delta_2 - \Delta_1) \\ (\sqrt{3}/4) \cdot \Delta_3 & 0 \end{vmatrix}$$

important de souligner, que la mesure de la tacticité en termes de diades méso et racémiques ne préjuge pas de la configuration réelle de la chaîne pour laquelle il faudrait avoir également la distribution en termes de triades, tétrades, etc.... Il s'agit d'une information sur l'ordre régnant sur une distance comparable au nombre considéré d'unités monomères. Tou-

tefois, il faut voir que si un polymère possède un taux élevé de diades méso, 99% par exemple, on montre qu'il a également un pourcentage élevé de triades et de tétrades isotactiques. Un tel polymère ne peut donc qu'avoir un grand nombre de longues séquences isotactiques ce qui est intuitivement évident.

APPENDICE

L'expression générale [5] de $\langle \gamma^2 \rangle$ nécessite en particulier le calcul des tenseurs d'anisotropie optique $\gamma_i = \alpha_i - \bar{\alpha}_i$, E_3 associés à chaque liaison ou groupe d'atomes i de la molécule et dans lesquels α_i représente le tenseur de polarisabilité optique de la liaison i , $\bar{\alpha}_i = 1/3 \text{ trace } (\alpha_i)$ sa valeur moyenne et E_3 la matrice unité d'ordre 3.

Du point de vue optique la molécule peut être décrite par la succession des groupes d'atomes CHR-C et CH₂-C qui se reproduisent identiquement le long de la chaîne et auxquels se rapportent respectivement les tenseurs d'anisotropie optique γ' et γ'' . Nous ne donnerons pas ici la forme du tenseur γ'' car elle peut être trouvée dans la référence [3]. Par contre dans le cas du tenseur γ' , somme des contributions individuelles des groupes de liaisons C-R, C-C et C-H il est nécessaire de donner l'expression détaillée de $\gamma_{CR} = \alpha_{CR} - \bar{\alpha}_{CR} E_3$ celle-ci étant différente de celle indiquée dans la référence [3]. Ceci provient du fait que le système d'axes principaux de polarisabilité optique de la pyridine est différent de celui de benzène dans le polystyrène. Soit donc représenté sur la Fig. 5 le groupe d'atomes CH-(C₅H₄N) et x_R , y_R et z_R un système d'axes rectangulaires liés à la liaison C-R de telle sorte que x_R et z_R se trouvent situés dans le plan des liaisons H-C et C-R, la direction positive de z_R étant choisie de manière à ce que cet axe fasse un angle aigu avec la liaison CH, et y_R orienté de façon à former un trièdre direct. Soit enfin x'_R , y'_R et z'_R un système de référence attaché au motif pyridinique; les axes x'_R et z'_R étant disposés dans le plan du cycle et y'_R perpendiculairement. Si de plus l'axe z'_R passe par l'atome d'azote de la pyridine, on sait [18] que dans ces conditions nous avons affaire à un système d'axes principaux de polarisabilités pour cette molécule. Le tenseur de polarisabilité moléculaire est alors diagonal et représenté par:

$$\alpha_R = \begin{vmatrix} \alpha_{x'x'} & & \\ & \alpha_{y'y'} & \\ & & \alpha_{z'z'} \end{vmatrix}$$

Nous poserons:

$$\begin{aligned} \Delta_1 &= \alpha_{x'x'} - \alpha_{y'y'} \\ \Delta_2 &= \alpha_{x'z'} - \alpha_{y'y'} \\ \Delta_3 &= \alpha_{z'z'} - \alpha_{x'x'} \end{aligned}$$

Après quelques développements le tenseur γ_{CR} s'exprime dans le système d'axes x_R , y_R et z_R par:

$$\begin{vmatrix} 0 & (\sqrt{3}/4) \cdot \Delta_3 \\ 1/3(\gamma_{CH} - \gamma_{CC} - \Delta_2 - \Delta_1) & 0 \\ 0 & 1/3(\gamma_{CH} - \gamma_{CC} + 1/12(4\Delta_2 + \Delta_3)) \end{vmatrix}$$

où γ_{CC} et γ_{CH} sont les anisotropies optiques (voir Eqn. (2) partie I) des liaisons C-C et C-H.

Remarquons que la construction du tenseur γ' relatif au groupe d'atomes CHR-C nécessite la connaissance de l'angle χ de rotation du cycle pyridinique autour de la liaison C-R. Suivant nos conventions cet angle sera compté positivement lorsque pour un observateur toujours situé d'un même côté de la chaîne (voir Fig. 3) la rotation

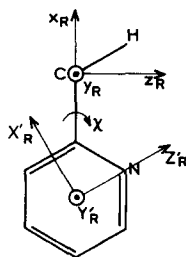


Fig. 5.

s'effectuera dans le sens des aiguilles d'une montre. Dans le cas très probable [3, 19] où les divers cycles pyridiniques exécutent des vibrations de torsions de faible amplitude autour de leur position d'équilibre il est également possible d'en tenir compte dans l'évaluation de γ' en prenant la moyenne des diverses lignes trigonométriques, fonction de χ , qui y figurent.

Le calcul de l'anisotropie optique de la chaîne suppose, comme on vient de le voir, que l'on connaisse pour chaque substituant latéral de la molécule l'orientation du système d'axes principaux x'_R, y'_R, z'_R comparativement au système x_R, y_R, z_R . Il s'agit en fait de savoir si l'atome d'azote se trouve situé sur l'une ou l'autre des extrémités 2 ou 6 du cycle qui occupent une position symétrique par rapport à la liaison C-R. En l'état actuel des connaissances sur la synthèse des polymères stéréoréguliers, cette information semble difficile à obtenir. Dans le cas des P2VP, Natta *et al.* [20] parlent cependant d'un "constant type of presentation of the monomer with regard to the growing chain" ce qui permet de penser que la disposition de l'atome d'azote vis à vis de la chaîne principale doit demeurer identique pour toutes les unités monomères. C'est ce que nous avons admis comme indiqué sur la Fig. 5 lors du calcul de $\langle \gamma'^2 \rangle$.

BIBLIOGRAPHIE

1. G. Fourche et M. T. Jacq, *Polymer J.* **4**, 465 (1973).
2. G. Fourche et B. Lemaire, *Polymer J.* **4**, 475 (1973).
3. A. E. Tonelli, Y. Abe et P. J. Flory, *Macromolecules* **3**, 303 (1970).
4. G. Fourche et P. Bothorel, *J. Chim. phys.* **66**, 54 (1969).
5. P. J. Flory, *Statistical Mechanics of Chain Molecules*, Interscience, New York (1969).
6. P. Bothorel, *J. Colloid Sci.* **27**, 529 (1968).
7. A. Unanue, Thèse d'Etat Bordeaux (1965).
8. P. Bothorel, C. Clement et P. Maraval, *C.R. Acad. Sci.* **264**, 568 (1967).
9. S. Gorin et L. Monnerie, *J. Chim. phys.* **67**, 869 (1970).
10. J. N. Murrell, V. M. S. Gil et F. B. Van Duijneveldt, *Rec. Trav. Chim.* **84**, 1399 (1965).
11. T. M. Birshtein et O. B. Ptitsyn, *Conformations of Macromolecules*, Interscience, New York (1966).
12. F. A. Bovey, *Polymer Conformation and Configuration*, Academic Press, New York (1969).
13. G. M. Lukovkin, O. P. Komarova, V. P. Torchilin et Yu. E. Kirsh, *Vysokomolek. Soedin. (A)*, **15**, 443 (1973).
14. F. A. Bovey, *J. Polym. Sci.* **46**, 59 (1960).
15. H. Cheradame, *Bull. Soc. Chim.* **6**, 2023 (1971).
16. C. Loucheux et M. Rinfret, *J. Chim. phys.* **65**, 235 (1968).
17. W. R. Krigbaum, D. K. Carpenter et S. Newman, *J. phys. Chem.* **62**, 1586 (1959).
18. J. P. Rioux, Thèse de Spécialité Bordeaux (1969).
19. C. Chachaty, A. Forchioni et J. C. Ronfard Haret, *Makromolekulare Chemie* **173**, 213 (1973).
20. G. Natta, G. Mazzanti, P. Longi, G. Dall'Asta et J. Bernadini, *J. Polymer. Sci.* **51**, 487 (1961).

Abstract—The molecular optical anisotropy of isotactic and atactic (anionic) poly 2 vinyl pyridines has been interpreted according to the rotational isomeric state model and in terms of meso and racemic dyads. In the hypothesis of a Bernoullian propagation process, analysis of the results shows that isotactic and atactic compounds contain respectively 98–99% and 9–10% of meso dyads. Therefore the so-called atactic polymer is essentially syndiotactic.